



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio di fattibilità tecnica sull'applicabilità delle batterie al litio
nelle reti elettriche – Stato dell'arte e limiti scientifici e tecnologici

F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, M. Conte

STUDIO DI FATTIBILITÀ TECNICA SULL'APPLICABILITÀ DELLE BATTERIE AL LITIO NELLE RETI
ELETTRICHE – STATO DELL'ARTE E LIMITI SCIENTIFICI E TECNOLOGICI

F. Alessandrini, G. Appetecchi, M. Conte (ENEA)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Usi Finali

Tema: Elettrotecnologie innovative per i settori produttivi: applicazioni su scala reale

Responsabile Tema: Ennio Ferrero, ENEA

INDICE

INTRODUZIONE	5
PANORAMICA DEI SISTEMI DI ACCUMULO PER LE RETI ELETTRICHE	6
ANALISI DELLE FUNZIONI DEL SISTEMA DI ACCUMULO NELLE RETI ELETTRICHE	9
SERVIZI DI POTENZA	10
SERVIZI DI ENERGIA	12
I SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO AL LITIO	13
ACCUMULATORI AL LITIO	14
LITIO-IONE	16
<i>Elettrodo negativo</i>	17
<i>Elettrolita liquido</i>	17
<i>Separatore</i>	19
<i>Elettrodo Positivo</i>	19
LITIO-IONE POLIMERO	21
LITIO METALLICO	22
<i>Litio metallico con elettrolita polimerico</i>	22
LIQUIDI IONICI.....	23
ESEMPI DI APPLICAZIONI DI BATTERIE AL LITIO NELLE RETI ELETTRICHE.....	28
VERIFICHE SPERIMENTALI DELLE PRESTAZIONI DI BATTERIE AL LITIO	30
<i>Profili di tensione e corrente</i>	32
<i>Prestazioni durante cicli di carica/scarica</i>	34
NECESSITÀ DI RICERCA E SVILUPPO – STUDIO DI FATTIBILITÀ SCIENTIFICA E TECNOLOGICA	37
OBIETTIVI TECNOLOGICI PER LO SVILUPPO DEGLI ACCUMULATORI AL LITIO PER LE RETI ELETTRICHE.....	38
<i>Elettrodo positivo</i>	38
<i>Elettrolita</i>	38
<i>Liquidi ionici</i>	38
<i>Elettrodo negativo</i>	39
<i>Sicurezza</i>	39
CONCLUSIONI	39
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	40

INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

FIGURA 1. CARATTERISTICHE DI DIVERSI SISTEMI DI ACCUMULO (FONTE EPRI, 2008).....	7
FIGURA 2. EVOLUZIONE MONDIALE DEI SISTEMI DI ACCUMULO FINO AL 2007 (FONTE: FRAUNHOFER INSTITUTE).....	8
FIGURA 3. POSSIBILI MATERIALI PER DIVERSE BATTERIE AL LITIO (FONTE NATURE, 2001).....	8
FIGURA 4. STRUTTURA DI CATIONI E ANIONI COSTITUENTI LIQUIDI IONICI PROPOSTI IN BATTERIE AL LITIO.	25
FIGURA 5. CONFRONTO TRA LIQUIDO IONICO ED ACQUA DISTILLATA.....	26
FIGURA 6. BATTERIA SODIO-ZOLFO (NA/S) INSTALLATA DALL'AEP IN VIRGINIA (USA) NEL 2006.	29
FIGURA 7. MODULO DI ALTA POTENZA DA 2 MW DI BATTERIA AGLI IONI DI LITIO DELLA A123.	30
FIGURA 8. CELLA AL LITIO EIG DA 20 AH PER PROVE DI LABORATORIO.	31
FIGURA 9. PROFILI TENSIONE/TEMPO E CORRENTE/TEMPO OTTENUTI PER SELEZIONATE CELLE (VEDI LEGENDA) AL LITIO EIG (20 AH) DURANTE CICLI DI CARICA/SCARICA CONDOTTI A UN REGIME NOMINALE DI CORRENTE PARI A C/4 (5 A) E C/2 (10 A). T = 20°C.	32

FIGURA 10. PROFILI TENSIONE/TEMPO E CORRENTE/TEMPO OTTENUTI PER SELEZIONATE (VEDI LEGENDA) CELLE AL LITIO EIG (20 AH) DURANTE CICLI DI CARICA/SCARICA CONDOTTI A UN REGIME NOMINALE DI CORRENTE PARI A C/10 (2 A). T = 20°C.	33
FIGURA 11. PROFILI TENSIONE/TEMPO E CORRENTE/TEMPO OTTENUTI PER SELEZIONATE (VEDI LEGENDA) CELLE AL LITIO EIG (20 AH) DURANTE CICLI DI CARICA/SCARICA CONDOTTI A UN REGIME NOMINALE DI CORRENTE PARI A C/20 (1 A). T = 20°C.	33
FIGURA 12. EVOLUZIONE DELLA CAPACITÀ EROGATA IN SCARICA IN FUNZIONE DEL NUMERO DI CICLI PER LE CELLE AL LITIO EIG (20 AH) A DIFFERENTI REGIMI NOMINALI DI CORRENTE (VEDI LEGENDA). T = 20°C.	35
FIGURA 13. EVOLUZIONE DELL'ENERGIA GRAVIMETRICA (PANNELLO A) E VOLUMETRICA (PANNELLO B) EROGATA IN SCARICA IN FUNZIONE DEL NUMERO DI CICLI PER LE CELLE AL LITIO EIG (20 AH) A DIFFERENTI REGIMI NOMINALI DI CORRENTE (VEDI LEGENDA). T = 20°C.	36
TABELLA 1. CONFRONTO DI DIVERSI SISTEMI DI ACCUMULO PER APPLICAZIONI IN RETI ELETTRICHE.....	7
TABELLA 2. POSSIBILE CLASSIFICAZIONE DI TAGLIE E FUNZIONI DEI SISTEMI DI ACCUMULO.	9
TABELLA 3. CARATTERISTICHE DI ALCUNE BATTERIE AL LITIO-IONE PREVALENTEMENTE PER APPLICAZIONI VEICOLARI.	15
TABELLA 4. MATERIALI CATODICI PER BATTERIE LITIO-IONE.	20
TABELLA 5. SITUAZIONE MONDIALE DELLE APPLICAZIONI DEI SISTEMI DI ACCUMULO NELLE RETI ELETTRICHE (FONTE: FRAUNHOFER INSTITUTE).	28
TABELLA 6. CARATTERISTICHE NOMINALI DELLE CELLE AL LITIO EIG.	31
TABELLA 7. CORRENTI DI CARICA/SCARICA E REGIMI NOMINALI ADOTTATI NEI TESTI ELETTRICI DELLE CELLE EIG.	32
TABELLA 8. VALORI DI TENSIONE A CIRCUITO APERTO (OCV), CAPACITÀ (RELATIVA AGLI STEP DI CARICA E SCARICA) ED EFFICIENZA COULOMBICA OTTENUTI DURANTE IL PRIMO CICLO DI CARICA/SCARICA PER LE CELLE AL LITIO EIG (CAPACITÀ NOMINALE PARI A 20 AH) A DIVERSI REGIMI DI CORRENTE (3A COLONNA). SONO INOLTRE INDICATI I VALORI DI CAPACITÀ PERCENTUALE RELATIVI ALLO STEP DI CARICA. T = 20°C. .	34
TABELLA 9. VALORI DI ENERGIA E GRAVIMETRICA E VOLUMETRICA ED EFFICIENZA ENERGETICA RELATIVI AL PRIMO CICLO DI CARICA/SCARICA PER LE CELLE AL LITIO EIG (CAPACITÀ NOMINALE PARI A 20 AH) A DIVERSI REGIMI DI CORRENTE (2A COLONNA). IL VALORE DELLA POTENZA (SPECIFICA E GRAVIMETRICA) EROGATA IN SCARICA È RIPORTATO A SCOPO DI CONFRONTO. T = 20°C. ENERGIA GRAVIMETRICA NOMINALE: 180 WH/KG. ENERGIA VOLUMETRICA NOMINALE; 360 WH/L.....	34

INTRODUZIONE

La penetrazione dell'energia elettrica negli usi finali ha avuto, negli ultimi 30 anni, una crescita costante, pur se con incrementi medi diversificati tra settore industriale e settore civile e, in quest'ultimo, ancora differenti tra residenziale e terziario. La leggera riduzione riscontrata a livello di usi finali dal gestore della rete di trasmissione nazionale per l'anno 2007 dipende sostanzialmente dalla definizione adottata, che non evidenzia questo aspetto. È prevedibile che il trend di crescita della penetrazione dell'elettricità continui anche nei prossimi anni portando ad un complessivo aumento dei consumi elettrici ed ingenerando una nuova domanda relativa alle nuove tecnologie efficienti, più sostenibili anche dal punto di vista ambientale.

La crescita della domanda favorirà la diffusione di tecnologie efficienti negli usi finali, con l'introduzione di tecnologie innovative di generazione distribuita (micro-cogenerazione), di componenti e sistemi efficienti nell'uso finale, di sistemi di accumulo e condizionamento dell'energia elettrica. Se a queste tecnologie si unisce una gestione integrata delle reti energetiche locali, a livello di stabilimento, di area industriale o di distretto, si riesce ad intervenire contemporaneamente lato domanda (usi finali) e lato offerta (produzione, ma principalmente nell'ottica dell'autoconsumo) per una migliore gestione dei carichi, sia dal punto di vista tecnico, sia dal punto di vista economico.

Un uso più diffuso di tecnologie innovative ed efficienti e una migliore e razionale gestione dell'energia consentono una complessiva riduzione dei consumi energetici e ad una migliore integrazione dei carichi energetici locali nelle reti energetiche nazionali. Ne conseguono concreti benefici economici, in termini di riduzione dei costi di approvvigionamento energetico, per i soggetti, tra cui principalmente le aziende che attueranno programmi di efficienza energetica seguendo un approccio di tipo sistemico.

Questo approccio prevede l'utilizzo privilegiato delle tecnologie efficienti anche con l'adozione di procedure di gestione specifiche (procedure interne di approvvigionamento, gestione del magazzino, ecc.) e le massimizza, dal punto di vista tecnico, con una gestione sistemica a livello di rete locale.

Anche una parziale sostituzione del gas con elettrotecnologie innovative, limitatamente a specifiche fasi di processo da individuare e valutare adeguatamente, può fornire vantaggi, in termini di risparmi di energia primaria e in termini economici, nei sistemi ibridi gas-elettrico, con l'elettrico usato in fasce tariffarie a basso costo (a vantaggio dell'elettrico è da considerare anche la riduzione dei tempi di cottura o fusione) e comunque ove il fattore di conversione elettrico/termico sia adeguato (es. kWh_e / kWh_t superiore a 2,3).

Infine, lo studio e lo sviluppo di sistemi di accumulo di energia elettrica si inquadra nel più ampio tema degli apparati e dispositivi per l'evoluzione delle reti di distribuzione, contribuendo a coprire particolari esigenze come quelle legate alla presenza di sistemi di generazione discontinui, come le fonti rinnovabili o la microgenerazione, o gli utilizzi discontinui. Non sempre infatti conviene potenziare la rete di distribuzione, e l'uso di sistemi di accumulo elettrico introduce un grado di libertà in più nella gestione delle isole di produzione o di autoconsumo, contribuendo a renderne la gestione indipendente da quella della rete, anche nei casi in cui esse non siano autosufficienti.

Nel caso specifico dei supercondensatori, caratterizzati da basse perdite, il recupero energetico operato nelle fasi di frenatura (centrifughe, movimentazione carichi) diventa poi essenziale per un rapido recupero dell'investimento.

L'attività descritta ha consentito da un lato la raccolta di informazioni, dati e studi sulle migliori tecnologie di accumulo di energia elettrica, dall'altro l'individuazione di applicazioni sperimentali pilota attraverso il

cui monitoraggio, in condizioni di esercizio effettive o simulate, è possibile integrare gli studi preliminari e validare i modelli di simulazione elaborati.

È infatti obiettivo primario e prioritario di queste attività preliminari la creazione di un quadro info/formativo sulle tecnologie innovative ed efficienti e sui risultati sperimentali ottenuti, utili agli utenti finali del sistema elettrico. Il materiale prodotto nel corso delle attività sarà opportunamente veicolato attraverso il web e gli eventi di diffusione dei risultati ottenuti.

È da rimarcare inoltre che lo studio di fattibilità e la preparazione per lo sviluppo di sistemi di accumulo di energia elettrica al litio hanno una duplice valenza: da una parte definire un programma nazionale di ricerca scientifica e di sviluppo tecnologico ed industriale di batterie al litio a supporto di potenziali programmi pubblici ed iniziative industriali, dall'altra informare con dati sperimentali i possibili utilizzatori (aziende elettriche, utenze industriali ed utenze private) sulle potenzialità applicative delle batterie al litio nelle reti elettriche. Le attività descritte nel presente r sono finalizzate a porre le basi per un progetto nazionale di ampio respiro per lo sviluppo di batterie al litio per applicazioni nelle reti elettriche, con importanti implicazioni anche in altri settori applicativi. Le attività riguarderanno un'indagine completa sulle tipologie di celle al litio e sui materiali in esse utilizzate per definire delle priorità di scelta tenendo conto dei cicli di lavoro rappresentativi delle batterie nelle applicazioni alle reti elettriche più interessanti da un punto di vista energetico e/o economico. Sulla base di tale indagine è stata predisposta una valutazione delle necessità di ricerca: scientifica, per individuare le principali necessità di ricerca di base; tecnologica, per definire le potenzialità applicative ed eventuali limitazioni ambientali); ed economico, per stimare costi attesi. Lo studio di fattibilità è stato assistito da alcune simulazioni con modelli semplificati delle applicazioni, svolte dall'Università di Pisa, su alcuni casi esemplificativi, implicanti l'uso delle fonti rinnovabili (in particolare, impianti eolici). I risultati dello studio di fattibilità e delle simulazioni sono stati in parte convalidati mediante una campagna sperimentale al banco di prodotti commerciali o pre-commerciali disponibili sul mercato di produzione straniera.

PANORAMICA DEI SISTEMI DI ACCUMULO PER LE RETI ELETTRICHE

L'indagine sullo stato dell'arte delle batterie al litio ha anche comportato una verifica sulla situazione di sviluppo ed applicativa di altri sistemi di accumulo, già utilizzati o proposti nelle reti elettriche. Le caratteristiche principali di un sistema di accumulo riguardano essenzialmente le proprietà proprie di accumulo e quelle operative e sono: densità di energia e di potenza, efficienza energetica in carica e scarica, autoscarica, tempi di carica e scarica, comportamento in diverse condizioni di stato di carica, vita utile (in anni e cicli), tempi di realizzazione, affidabilità, materiali utilizzati, costo e sicurezza nell'uso, nella realizzazione e nell'eventuale smaltimento. L'importanza delle caratteristiche sopra indicate è fortemente condizionata dall'applicazione e dal metodo di accumulo. Queste caratteristiche diventano criteri di valutazione in fase di progettazione e scelta del sistema di accumulo, che prevalentemente mirano a favorire gli aspetti economici ed anche ambientali del sistema individuato. Attualmente, nelle reti elettriche, si utilizzano con diverse possibili funzioni diverse tipologie di accumulo: pompaggio d'acqua in bacini di accumulo di elevate dimensioni, aria compressa in serbatoi naturali (CAES = compressed air energy storage), magneti superconduttori (SMES = superconducting magnets energy storage), volani (flywheels), accumulatori elettrochimici (vari tipi di batterie: sodio-zolfo = NaS; NaNiCl₂ = ZEBRA; ZrBr; Piombo-Acido), accumulo di energia termica, supercondensatori. La Figura 1 riassume alcune caratteristiche peculiari dei principali sistemi di accumulo attualmente utilizzati o studiati che sono maggiormente dettagliate nella Tabella 2.

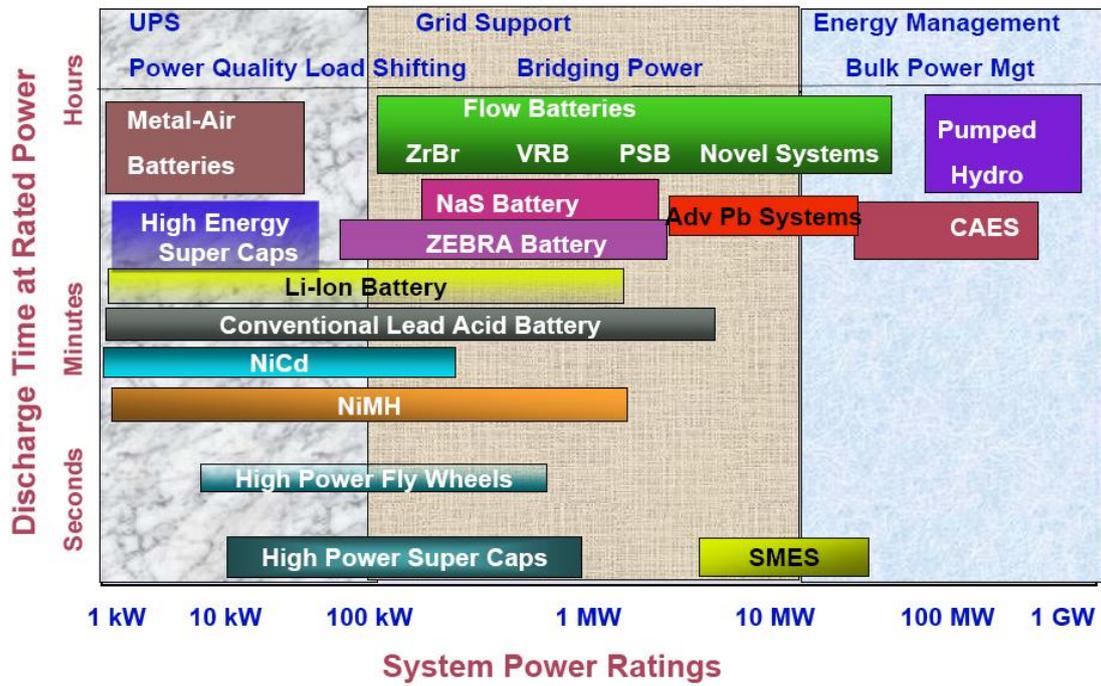


Figura 1. Caratteristiche di diversi sistemi di accumulo (Fonte EPRI, 2008).

Tabella 1. Confronto di diversi sistemi di accumulo per applicazioni in reti elettriche (Fonte: IEA).

Accumulo	Potenza	Durata della scarica	Efficienza (%)	Vita utile, anni	Total Capital Cost (USD/kW)
CAES (100–300 MW, Underground)	15–400 MW	2–24 h	54 (Eff _{NG} =1) 76 (Eff _{NG} =0.54) 88 (Eff _{NG} =0.39)	35	600–750
Pompaggio acqua	250 MW >1 GW	12 h	87	30	2700–3300 Upgrade:300
Li Ione	5 MW	15 min a diverse h	90 (CC)	15	4000–5000
Piombo acido	3–20 MW	10 min a diverse h	75–80 (CC) 70–75 (CA)	4– 8	1740–2580
Sodio Zolfo, NaS	35 MW	8 h	80–85 (CC)	15	1850–2150
VRB Flow Cell	4 MW	4–8 h	75–80 (CC) 63–68 (CA)	10	7000–8200
ZnBr Flow Cell	40–100 kW, 2 MW	2–4 h	75–80 (CC) 60–70 (CA)	20	5100–5600
Volani ad alta potenza	750– 1650 kW	15 sec a 15 min	93	20	3695–4313
ZEBRA	<10 MW	Fino a 8 h	80–85 (CC)	Oltre 1500 cicli	1500–2000
Fe/Cr Flow Battery	<10 MW	2–4 h	50–65	20	200–2500
Zn/Air	20 kW– 10 MW	3–4 h	40–60	Alcune centinaia di cicli	3000–5000
SMES	1–3 MW	1–3 sec	90	>30,000 cicli	380–490
SMES di grande taglia	100 MW– 200 MW	100 sec (MWh) 0.5–1h (100MWh) 5–10 hr (GWh)	90	>30,000 ciclic	700–2000
Supercondensatori	10 MW	Fino a 30 sec	90	>500,000 cicli	1500–2500

NG = gas naturale; CC = corrente continua; CA = corrente alternata

Le prospettive di mercato dei sistemi di accumulo stanno rapidamente crescendo con l'evoluzione tecnologica del sistema elettrico, che mira, tra l'altro, ad aggiungere maggiore "intelligenza" (con le *smart grids* e la generazione distribuita) ed ad aumentare considerevolmente il contributo delle fonti rinnovabili nei prossimi anni. In realtà, però, la diversificazione dei sistemi di accumulo nelle reti elettriche è un processo ancora lento in cui finora è prevalente il ruolo svolto dai sistemi di pompaggio e marginale quello degli altri metodi di accumulo, come risulta dalla Figura 2, che riassume l'evoluzione mondiale dei sistemi di accumulo fino al 2007.

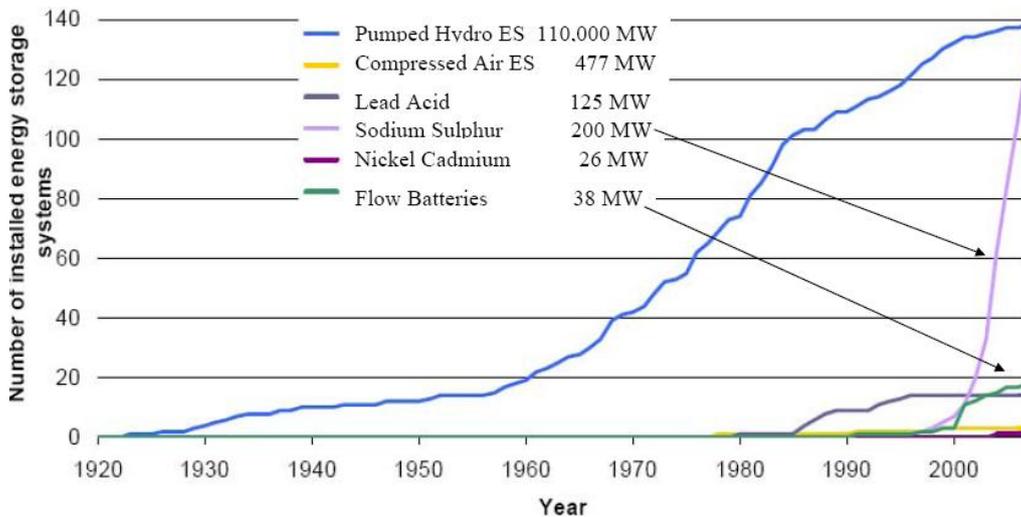


Figura 2. Evoluzione mondiale dei sistemi di accumulo fino al 2007 (Fonte: Fraunhofer Institute).

L'accumulatore al litio è l'ultima e più promettente generazione di accumulatori per le applicazioni più diverse. Le batterie al litio utilizzano una varietà di materiali elettrodi ed elettrolitici, dando vita ad un elevato numero di coppie elettrochimiche, e conseguentemente ad una classe di prodotti "al litio", oggi commercialmente disponibili od in fase di avanzata ricerca e sviluppo. Tra le batterie ricaricabili, quelle al litio hanno, con esclusione forse delle metallo-aria, le prestazioni potenzialmente più interessanti. La Figura 3 riassume la molteplicità di materiali che possono essere utilizzati nelle batterie al litio.

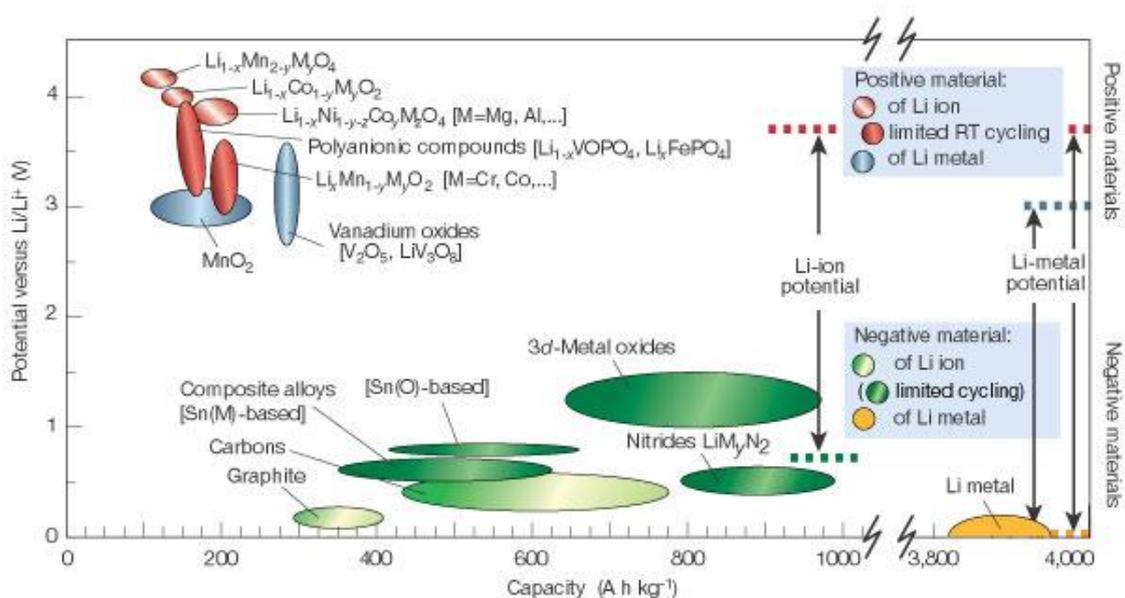


Figura 3. Possibili materiali per diverse batterie al litio (Fonte Nature, 2001).

ANALISI DELLE FUNZIONI DEL SISTEMA DI ACCUMULO NELLE RETI ELETTRICHE

Per meglio comprendere i requisiti tecnici ed economici ed i limiti di applicabilità delle batterie al litio nelle reti elettriche, è stata poi effettuata un'analisi comparativa, in parte mutuata, per completezza, dalle attività e dalla relazione dell'Università di Pisa, delle diverse funzioni che questi sistemi possono svolgere, anche in impianti con fonti rinnovabili. Infatti, negli ultimi anni si è assistito, a livello mondiale, ad un rinnovato sforzo volto allo sviluppo ed incremento delle energie rinnovabili, fattore che ha portato alla necessità di sviluppo delle tecnologie e delle strategie di utilizzo degli accumuli, vista la disponibilità aleatoria di molte di tali fonti. La presenza di sistemi di accumulo espressamente progettati per fare fronte alla natura non programmabile del contributo di molte delle energie rinnovabili sarà indispensabile per la corretta gestione dell'intero sistema elettrico. Infatti, se le nuove forme di generazione di energia (eolico, solare, ecc.) non saranno dispacciabili, nascerà l'esigenza di una maggiore modulazione, basata su un criterio del tipo "just-in-time", sia di altre forme di generazione, sia della domanda. In questo quadro, il contributo di sistema che può venire dai sistemi di accumulo è l'introduzione di un'importante forma di flessibilità, che si estrinseca nella possibilità di disaccoppiare temporalmente e spazialmente una quota dei diagrammi di generazione e carico.

Spostando l'ottica sul singolo operatore di produzione e/o consumo, da un punto di vista prettamente economico i sistemi di accumulo possono permettere di immagazzinare energia prodotta a basso costo (o acquistabile a basso prezzo) al momento non necessaria, per recuperarla in seguito evitando forme più onerose di acquisto o di produzione.

Per esempio, a livello domestico, una famiglia potrebbe, tramite un impianto fotovoltaico o una microturbina eolica energeticamente dimensionati, per fare fronte ai consumi domestici annui, accumulare in alcune ore l'energia momentaneamente prodotta in esubero, anziché doverla poi comprare in seguito al momento del bisogno.

In generale la decisione di fattibilità può dipendere da fattori economici o da fattori quali i miglioramenti di prestazioni del sistema, la sostenibilità ambientale. A titolo esemplificativo è riportata di seguito la Tabella 2 contenente una semplice classificazione delle taglie e delle possibili applicazioni dei sistemi di accumulo.

Tabella 2. Possibile classificazione di taglie e funzioni dei sistemi di accumulo.

Settore	Taglia	Applicazione
Domestico	0.5-10 kW	Ottimizzazione dell'auto-produzione, alimentazione anche in caso di distacco da rete.
Commercio e piccola industria	5-500 kW	Integrazione dell'auto-produzione, peak-shaving, possibile semplice commercio dell'energia
Commercio e industria	0.5-5MW	Pianificazione delle tariffe, UPS, co-generazione o auto-produzione in loco.
Utility	0.5-5MW	Differimento dell'ampliamento degli asset di distribuzione
Grande taglia	5-50 MW	Commercio dell'energia, commercio dei servizi ausiliari

Le possibili applicazioni dei sistemi di accumulo sono molteplici, e spesso non sono facilmente ed univocamente identificabili, in quanto una stessa funzione svolta da un sistema di accumulo può essere vista e catalogata sotto differenti aspetti, relativi ai servizi, vantaggi, benefici apportati dal sistema di accumulo in esame.

I servizi che un sistema di accumulo gestionale in grado di fornire si dividono in “Servizi di Potenza” e i “Servizi di Energia”. I primi riguardano gli aspetti relativi alla potenza del sistema di accumulo, alla velocità di risposta dello stesso e ai benefici apportati dal sistema di accumulo relativamente allo scambio di potenza della rete elettrica cui è connesso. I secondi riguardano gli aspetti energetici, quindi sono intrinsecamente legati allo scambio di potenza che si protrae su intervalli di tempo maggiori rispetto ai primi. Entrambi i servizi sopra definiti sono a loro volta scomponibili, in base alle funzioni svolte e ai criteri di dimensionamento e impiego, in quattro sotto-sezioni, che risultano essere i seguenti:

- Security
- Power Quality
- Mercato
- Accesso (differimento degli investimenti).

Servizi di potenza

- a) **Security**: per quanto riguarda la security del sistema elettrico, i sistemi di accumulo sono in grado di apportare significativi benefici in termini di:
- 1) **Peak shaving**: il sistema di accumulo è in grado di erogare potenza per breve tempo per sopperire ad eventuali picchi di carico mantenendo più regolare l'erogazione di potenza da parte dei generatori del sistema. Questo è certamente un aspetto di security del sistema, in quanto in questo caso l'accumulo consente al sistema di funzionare correttamente. Fenomeno del tutto speculare è il valley filling, che riveste però più interesse nell'ambito dei servizi per l'energia di load levelling.
 - 2) **UPS**: nel caso di interruzione di breve durata un sistema di accumulo può funzionare come UPS (Uninterruptible Power System), per carichi sensibili per i quali non si può ammettere alcuna disalimentazione. E', però, da notare che, in generale, questa è una funzione di PQ. Diventa di security se l'apparecchiatura da mantenere alimentata è funzionale al sist.elettrico (es. alimentaz. attuatori di manovra durante black out)
 - 3) **Isola (difesa)**: con “isola” si intende una porzione del sistema elettrico scollegata dal resto della rete, all'interno della quale è necessario che venga mantenuto l'equilibrio fra generazione e carico. La stabilità dipende dalla capacità o meno dell'isola di raggiungere questo equilibrio in breve tempo e con la minima perdita di carico. In fase di difesa, il rischio in questo caso è che si venga a creare una porzione di rete con insufficiente capacità di generazione o con capacità di distacco di carico inadeguate in entità e modulabilità: questa situazione porterebbe ad un veloce degrado della frequenza, con il conseguente collasso del sistema. La presenza di idonei sistemi di accumulo, in grado di svolgere funzioni simili alla regolazione primaria e al load-shedding, può facilitare il mantenimento dell'equilibrio, aiutando peraltro l'isola a rientrare in parallelo con la rete principale.
In un'isola venutasi a creare (intenzionalmente o meno) in fase di difesa, il mantenimento dell'equilibrio fra produzione e carico è prioritario rispetto a quello della qualità del vettore, per cui si accettano tolleranze piuttosto ampie sul valore di frequenza e si possono ritenere prevalenti gli aspetti di Security rispetto a quelli di Power Quality.
 - 4) **Rampa**: il servizio di rampa consiste nel fare fronte agli incrementi e decrementi rapidi di carico che non possono essere seguiti dalle unità termoelettriche. Questo servizio è molto agevole da effettuare con i sistemi di accumulo, data la loro rapidità di risposta.

- 5) **Black start:** dotando di opportuni sistemi di accumulo le alimentazioni dei sistemi ausiliari delle centrali di produzione si possono avviare o i gruppi elettrogeni predisposti per il Black Start o direttamente tutti i servizi ausiliari del gruppo di produzione per permetterne l'avviamento.
- b) **Power Quality:** un sistema di accumulo ben dimensionato potrebbe migliorare la power quality intervenendo in vari modi.
 - 1) Un primo obiettivo potrebbe essere quello di contenere le interruzioni di breve durata (buchi di tensione) presenti sulla rete a causa di energizzazioni o di guasti. Ciò è possibile mediante l'uso di UPS (per i carichi da questi alimentati) o mediante sistemi booster (con accumulo) inseriti in serie ai feeder alimentanti i carichi sensibili.
 - 2) Gli accumuli possono agevolare la regolazione della frequenza nei sistemi strutturalmente isolati, ovvero concepiti per funzionare separati da una grande rete; tali sistemi presentano tipicamente bassi valori di energia regolante e quindi sono esposti ad ampie variazioni di frequenza dovute a contingency o anche alla naturale evoluzione temporale del carico. In questo caso la condizione di isola elettrica è strutturale e non di emergenza, quindi oltre al già citato aspetto di security (l'accumulo aiuta la riserva rotante nel mantenimento dell'equilibrio) esiste anche quello della qualità del vettore, associato alla possibilità di mantenere la frequenza in una banda di oscillazione più ristretta.
 - 3) Nell'ultimo decennio si è assistito al sempre più massiccio utilizzo di convertitori elettronici lato utenza, fatto che ha deteriorato il THD (tasso di distorsione armonica) presente sulla rete. Di conseguenza molti sforzi sono stati fatti nel campo del filtraggio attivo, che necessariamente ha bisogno di un sistema di accumulo, seppur minimo, per un corretto funzionamento. Questo si presenta come uno degli utilizzi più promettenti dei sistemi di accumulo in particolare nella nuova visione delle "smart grids".
 - 4) Un altro modo di incrementare la power quality mediante i sistemi di accumulo può essere quello della regolazione della tensione: durante l'energizzazione di apparecchiature collocate su porte a bassa potenza (relativamente a cosa si sta energizzando), il mantenimento del modulo di V va supportato mediante una rapida e transitoria erogazione di energia (e anche di potenza, nel caso di reti MT e BT con componente resistiva non trascurabile o addirittura preponderante e questo accade prevalentemente nei sistemi di media e bassa tensione).
 - 5) Un'ultima applicazione dei sistemi di accumulo potrebbe essere quella relativa al contenimento del flicker, sia di origine industriale, sia legato a fonti energetiche discontinue come quella eolica. Il flicker è un fenomeno di abbassamento della tensione di rete che si ripropone con periodicità e si traduce in una ripetuta variazione dell'intensità delle sorgenti luminose, su frequenze a cui l'occhio umano è particolarmente sensibile. Anche in questo caso, un sistema di accumulo appositamente dimensionato potrebbe aiutare a compensare il fenomeno.
- c) **Mercato:** i servizi di potenza descritti ai punti A e B (**tutti**, sia Security che PQ) valgono molto - o potranno valere molto - sui "mercati dei servizi ancillari". Non soltanto gli ISO (per gli aspetti di security) o i Distributori (per quelli di P.Quality) potrebbero essere interessati all'installazione in proprio degli accumuli, ma anche vari fornitori di servizi alla rete (come investimento da remunerare sui mercati).
 - 1) Riserva: un sistema di accumulo può essere utilizzato come riserva in caso di necessità. L'energia rilasciata dal dispositivo viene remunerata attraverso un opportuno mercato. In base al tempo di risposta ed alla capacità di fornire entro certi tempi la potenza nominale si

distinguono due tipi di riserva differenti, la “riserva rotante” e la “riserva sostitutiva”. Per gli aspetti relativi ai servizi di potenza viene presa in considerazione soltanto la riserva rotante, intesa come l’insieme di tutte quelle sorgenti di potenza, connesse alla rete e sincronizzate con essa, che aumentino immediatamente la loro produzione a seguito di un abbassamento di frequenza, e che siano in grado di raggiungere la loro piena potenza entro i 10 minuti. I sistemi di accumulo elettrochimici quali le batterie sono sicuramente molto indicati come “riserva rotante”, grazie ai loro generalmente rapidissimi tempi di risposta, molto inferiori di quelli dei grandi impianti di produzione convenzionali.

- 2) **Distacco di carico:** un sistema di accumulo può apportare benefici per esempio evitando i distacchi di carico. Questa opzione è abbastanza chiara nella natura insita del sistema di accumulo, cioè quella di potersi momentaneamente sostituire alla sorgente di energia. All’interno di questa particolare applicazione è possibile distinguere due tipologie molto differenti di accumuli: l’accumulo esterno, progettato ed espressamente dimensionato per evitare il distacco di carico, e l’accumulo interno, detta anche “accumulo di processo”. Con il termine “accumulo di processo” si indica una quantità di energia intrinsecamente presente nel processo produttivo, e che può essere utilizzata per sostenere il processo stesso per brevi intervalli di tempo senza deterioramento delle prestazioni produttive.
- d) **Accesso:** la disponibilità dell’accumulo su una rete può, come precedentemente detto, “tagliare” i picchi di potenza e quindi permette di non utilizzare tutta la capacità di una linea aumentando la possibilità di connettere altri utenti evitando il raddoppio della stessa. Questa logica può essere applicata anche lato utente: l’utente può predisporre sulla sua rete interna accumuli in grado di tagliare i picchi e quindi chiedere meno potenza nell’accesso alla rete. Se l’utente è attivo l’installare un accumulo può permettere di essere meno variabile ed anche meno aleatorio migliorando l’accettabilità da parte della rete.

Servizi di energia

- a) **Security:** relativamente alla security riguardante i servizi di energia, un sistema di accumulo può essere utile per:
 - 1) **Load levelling:** con tale termine si intende il livellamento del profilo di carico lungo un intervallo di tempo lungo, quale può essere una giornata, una settimana, un mese. Un sistema di accumulo che si ricarichi durante le ore vuote (notturne) e si scarichi durante le ore di punta (diurne) certamente produce un load levelling giornaliero, ma lo stesso ragionamento può essere esteso a periodi più lunghi variando i parametri di scarica e di ricarica.
 - 2) **Speculare è il valley filling :** il carico notturno scende improvvisamente sotto il minimo tecnico dei gruppi in giri e ci sono problemi di over generation.
- b) **Power Quality:** per quanto riguarda la power quality dal punto di vista energetico i sistemi di accumulo possono evitare le lunghe interruzioni, aumentando di conseguenza la qualità di sistema. In questo caso non sono richieste ai sistemi di accumulo prestazioni in potenza o prontezza di risposta, bensì performance di natura energetica, e saranno queste a formare i vincoli progettuali del sistema di accumulo stesso.
- c) **Mercato:** la visione in energia anziché in potenza permette di evidenziare un vero vantaggio che L’ACCUMULO potrebbe avere SUL MERCATO (e non viceversa). L’accumulo costituisce una forma di flessibilità che può permettere un vantaggio per la domanda e l’offerta.
- d) **Accesso:** certamente un accumulo potrebbe favorire l’accettabilità di un carico sulla rete, permettendo di differire o addirittura eliminare gli onerosi investimenti volti ad adeguare reti deboli alla presenza di nuovi carichi impulsivi, o comunque temporanei. Un esempio può essere

quello di un cantiere che necessita di una potenza eccedente quella della linea di alimentazione disponibile. Un sistema di accumulo portatile potrebbe benissimo ricaricarsi durante le ore notturne, per poi rilasciare l'energia necessaria a coprire le esigenze di funzionamento del cantiere durante le ore diurne, permettendo al gestore di rete di evitare la ristrutturazione della linea di alimentazione insufficiente.

La valutazione dei costi di investimento di capitale (e quindi dell'esposizione finanziaria) legata alle varie tecnologie dei sistemi di accumulo è estremamente difficile, poiché dipende da numerose considerazioni estremamente variabili, quali la configurazione territoriale, vincoli o incentivi politici, taglia del sistema, area geografica, ecc. I dati che è stato possibile reperire sono i seguenti:

- 1) Accumulo elettrochimico in generale: per le batterie a flusso si hanno costi inferiori a **1000 \$/kW** per sistemi dimensionati su una capacità pari ad 1 ora. I costi marginali di capitale sono pari a **250 \$/kWh** addizionale, e dipendono fortemente dal fatto che l'elettrolita aggiuntivo costa molto in quanto è un preparato molto specifico. Per le batterie tradizionali sono previsti costi di installazione compresi fra i **2000** e i **4500 \$/kW** per progetti con durata di scarica di 5-10 ore, con in testa le batterie NaS. D'altro canto i sistemi elettrochimici hanno un ingombro praticamente nullo se comparato al pompaggio d'acqua o al CAES, e quindi sono molto più facili da posizionare, con tutta la serie di vantaggi che questo comporta. Inoltre sono anche trasportabili al bisogno. I costi di manutenzione dovrebbero essere ridotti, nell'ordine del 1 \$/kW al minimo, ma più probabilmente fra i 2 e gli 8 \$/kW (quanti un bacino con pompaggio di acqua).
- 2) Accumulo elettrochimico con batterie agli ioni di Litio: sul mercato europeo al momento si trovano batterie agli ioni di Litio ad un prezzo oscillante sui 750 €/kWh, cui però va aggiunto un costo fisso del sistema BMS (battery management unit), monitoraggio e controllo dello stato da cui può derivare un limite di flussi controllati e ottenuti dall'interfaccia di potenza. Il costo di tale sistema non varia apprezzabilmente con la dimensione, e quindi può essere trascurabile per sistemi di grossa energia, mentre può essere anche dello stesso ordine di grandezza del costo del sistema di accumulo per impianti di energia ridotta. Per esempio, un sistema da 20 kWh costa circa 15000 € di batterie e circa altrettanti di BMS.

I SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO

Negli ultimi anni sono stati sviluppati ed applicati diversi sistemi di accumulo di tipo elettrochimico per applicazioni di grandi dimensioni nelle reti elettriche. Uno dei principali ostacoli ad un uso più esteso di tali sistemi è stato principalmente il costo. Anche se per particolari applicazioni di dimensioni limitate, si è avuta una discreta diffusione delle batterie al piombo ed alcaline (nichel-cadmio e nichel-idruri metallici) per i gruppi di continuità, mentre si assiste ad una crescente applicazione di batterie ad alta temperatura (sodio-zolfo e sodio-cloruro di nichel) particolarmente in Giappone e Stati Uniti.

Sono inoltre state, ancora marginalmente, studiate, specificatamente per le reti elettriche, ed utilizzate altre tipologie di batterie del tipo cosiddette a flusso (od anche redox a flusso, come le ZnBr, VRB e), come quelle illustrate nella Figura 1 e nella Tabella 1. Questi sistemi presentano vantaggi e limiti di natura tecnologica ed economica, che li rendono competitivi in diverse applicazioni (come chiaramente risulta dal confronto di Tabella 1). Rispetto però alle batterie a base di litio, è possibile individuare una serie di aspetti che rendono gli altri sistemi di accumulo elettrochimico meno interessanti: le batterie convenzionali al piombo (anche nelle versioni più innovative) e quelle alcaline hanno dei limiti prestazionali o di costo, che sono all'incirca simili a quelli delle batterie più innovative come quelle ad alta temperatura e redox; di contro, i sistemi al litio hanno l'indubbio vantaggio strategico di essere un componente, adatto per

numerose applicazioni e sono, pertanto, prodotti in continua evoluzione tecnologica con notevoli prospettive di miglioramento per tutte le applicazioni e con aspettative di mercato così rilevanti, da far ritenere una rapida riduzione dei costi come un elemento certo, associato alle economie di scala attese dall'aumento della produzione previsto sia nell'elettronica di consumo che nei veicoli a trazione elettrica.

ACCUMULATORI AL LITIO

Non esiste una sola batteria al litio ma moltissimi tipi diversi che differiscono tra loro per materiali elettrodi e/o elettrolitici. L'unico elemento che unisce queste batterie è lo ione portatore della carica elettrica (ione Litio, Li^+).

Il litio è l'elemento avente il potenziale ($E^0 = -3.045 \text{ V}$, riferito ad un elettrodo di riferimento) più negativo e quindi, accoppiandolo a un altro elemento si ottiene una elevata differenza di potenziale (il motore di una batteria) che è direttamente proporzionale all'energia di una cella.

Il litio è un metallo alcalino, terzo elemento della scala periodica, con un modesto peso atomico e una notevole reattività, caratteristiche queste che lo rendono estremamente appetibile per l'uso in accumulatori. Ciò fa anche sì che il sistema sia potenzialmente pericoloso e che tutti i materiali debbano essere manipolati in un ambiente estremamente controllato e privo di umidità, contaminanti, e agenti fisici sia durante la preparazione che nelle fasi successive di esercizio o di riciclo.

Le batterie al litio negli ultimi 15 anni hanno guadagnato elevatissime quote di mercato e in tutte le applicazioni portatili che richiedono piccoli ingombri (alta densità di energia, Wh/l) e basso peso (alta energia specifica, Wh/kg) sono sempre più utilizzate rispetto a quelle nichel-idruri metallici. Il mercato "consumer", ad esempio, con gli accumulatori per telefonini, computer portatili, macchine fotografiche e videocamere utilizzano quasi esclusivamente le batterie litio-ione.

Anche in numerose applicazioni come televisori portatili, lettori musicali, videogame, apparecchiature elettromedicali e per le telecomunicazioni hanno ormai soppiantato i sistemi di accumulo tradizionali.

Più in generale si può dire che dove sono necessarie alte energie, in volume o in peso ed è essenziale avere un alto numero di cicli, la scelta non può che orientarsi verso gli accumulatori al litio: invece dove i suddetti parametri non sono indispensabili ed il costo e la sicurezza sono fattori limitanti, ci si è finora orientati verso altri sistemi. Sono in corso studi per migliorare gli accumulatori al litio soprattutto per quel che riguarda gli aspetti di sicurezza e di costo, per poter estendere il loro impiego all'immagazzinamento di energia per applicazioni che necessitano di potenza e affidabilità, come i veicoli elettrici e le reti di distribuzione di energia per il taglio dei picchi e il livellamento di carico.

Le batterie al litio vengono di solito distinte in due tipologie principali:

- Litio metallico
- Litio-ione

Inoltre possono essere considerate un sottoinsieme delle precedenti, le batterie litio-ione polimeriche e litio metallico polimeriche.

Nella prima tipologia, l'anodo è litio metallico, mentre l'elettrolita può essere sia liquido che solido, come materiali ceramici, vetrosi o polimerici. Questa soluzione presenta notevoli vantaggi in termini di bassa resistenza interna, elevata capacità e conseguentemente elevate potenze ed energie specifiche, ma, per l'estrema reattività del litio metallico, ha posto alcuni limiti di sicurezza che hanno reso arduo il cammino commerciale di questo prodotto.

Nella seconda tipologia, detta appunto litio-ione (a volte anche polimerica), vengono usati materiali elettrodi ad intercalazione, che possono accumulare e rilasciare elevate quantità di litio in maniera

reversibile. L'anodo ha prestazioni inferiori a quelle del litio metallico, ma essendo meno reattivo, offre maggiore stabilità e sicurezza in uso.

La scelta dei materiali anodici e catodici e dell'elettrolita determina la tensione di lavoro, come risulta dalla Figura 3, e ha effetto sull'energia specifica della singola cella: la maggiore parte delle celle a litio superano facilmente i 3 V di tensione a vuoto.

Attualmente l'indagine svolta ha confermato che i sistemi al litio più promettenti, in parte commercializzati o prossimi all'industrializzazione, sono riportati in Tabella 2. Questi sistemi sono studiati e sviluppati principalmente per applicazioni all'elettronica di consumo ed alla trazione elettrica con ingenti investimenti pubblici e privati. Pertanto le batterie al litio rispetto ad altri tipi di batterie ed anche rispetto ad altri sistemi di accumulo presentano un importante vantaggio che li rende in qualche modo preferibili ai sistemi di accumulo alternativi: la disponibilità e realistica certezza di vari campi di applicazione con ampi mercati collegati, che ne possono quindi garantire un continuo sviluppo e miglioramenti sia in termini tecnici che economici in quanto si possono realizzare ampie economie di scala produttiva.

Tabella 3. Caratteristiche di alcune batterie al litio-ione in sviluppo per applicazioni veicolari.

Sistema	NCA Grafite	LFP Grafite	MS TiO	MNS TiO	MN Grafite
Elettrodi Positivo Negativo	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} Grafite	LiFePO ₄ Grafite	LiMn ₂ O ₄ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiMn _{1,5} Ni _{0,5} O ₄ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1,2} Mn _{0,6} Ni _{0,2} O ₂ Grafite
Capacità, mAh/g Positivo Negativo	155 290	162 290	100 170	130 170	275 290
Tensione, V a 50% SOC	3,6	3,35	2,52	3,14	3,9
Sicurezza	Discreta	Buona	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Potenziale vita	Buono	Buono	Eccellente	Sconosciuto	Sconosciuto
Costo	Moderato	Moderato	Basso	Moderato	Moderato
Stato dell'arte	Scala pilota	Scala pilota	Sviluppo	Ricerca	Ricerca

NCA = Nichel-Cobalto, Alluminio; LFP = Litio Ferro Fosfato; MNS = Manganese Spinello; MN = Manganese ossido

La molteplicità di soluzioni costruttive dei sistemi al litio offre una notevole flessibilità di scelta, giacché i sistemi di accumulo realizzati con queste batterie possono svolgere funzioni estremamente diversificate e specializzate. Ci sono, per esempio, batterie al litio che possiedono una potenza specifica (potenza per unità di peso, come quelle con ossido di titanio nel materiale anodico, in Tabella 3) molto elevata, che può essere utilizzata per fronte ad applicazioni in cui è necessario fornire elevate quantità di energia in tempi molto brevi. Di contro, ci sono batterie al litio con elevata energia specifica che sono in grado di fornire l'energia accumulata in tempi lunghi, non compatibili con prestazioni di potenza. L'indagine ha quindi reso evidente, come riassunto nella Tabella 3, che la batteria al litio ha prestazioni e costi variabili con i materiali prescelti e che, come non esiste un sistema di accumulo ideale per tutte le applicazioni alle reti elettriche, altrettanto si può dire per le batterie al litio che necessitano ancora di attività di ricerca, sviluppo e industrializzazione per valutare le effettive potenzialità in sistemi di taglie molto più elevate, non ancora sviluppate ed ancora in fase di limitati progetti dimostrativi sperimentali.

Litio-ione

L'elemento caratterizzante è la presenza di un elettrolita liquido che impregna una matrice polimerica inerte avente la funzione di separatore.

Attualmente sono le uniche in commercio disponibili in quantità enormi, per il mercato consumer, mentre le altre tipologie sono per il momento limitate ad applicazioni "di nicchia" o in fase di studio in vista di un loro utilizzo più esteso [1, 2].

L'elettrolita utilizzato è composto da uno o più solventi organici polari in cui vengono sciolti uno o più sali di litio come LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiAsF_6 , ecc. Infatti il litio, essendo un metallo estremamente reattivo, reagisce violentemente con l'acqua; pertanto tutti i materiali usati in questi sistemi devono essere non acquosi e anidri ma nello stesso tempo polari per dissolvere il sale di litio [3, 4].

I **vantaggi** delle litio-ione rispetto agli altri sistemi elettrochimici di accumulo sono moltissimi:

- Tensione molto alta (da 3 a 4.2 V)
- Alta densità di energia (fino a 530 Wh/l)
- Alta energia specifica (fino a 230 Wh/kg)
- Alta potenza specifica (fino a 500 W/kg per 20 s)
- Numero di cicli molto elevato
- Bassa autoscarica
- Lunga durata della carica dopo immagazzinamento
- Non presentano effetto memoria
- Nessuna manutenzione (sono sigillate)
- Accettano cariche e scariche profonde 100% della capacità e 80% della potenza)
- Spessori sottili
- Efficienza coulombica di quasi il 100%
- Efficienza energetica maggiore del 90%

Svantaggi

- Potenzialmente pericolose, necessitano di un microchip per evitare sovraccariche e sovrascariche
- Tempi di ricarica spesso troppo lunghi
- Costi ancora elevati rispetto agli altri accumulatori
- Necessità di controllo delle batterie (bilanciamento se più di 3 in serie)
- Invecchiamento crescente con il tempo di stoccaggio, la temperatura e lo stato di carica

- Preparazione condotta in ambiente controllato
- Temperatura di utilizzo compresa tra -20 e +40°C e solo occasionalmente superiore a +55°C.

ELETTRODO NEGATIVO

L'elettrodo negativo (l'anodo nella scarica) è in genere composto da grafite o carbone coke o, più raramente, da un altro materiale ad intercalazione o da leghe metalliche del litio: questi composti hanno tutti la caratteristica di poter accettare (intercalare) ioni litio all'interno della loro struttura [5, 6, 7, 8].

In genere il carbone o la grafite vengono utilizzati per il loro basso costo, la notevole capacità di intercalare ioni litio fino a un rapporto massimo di 1 Li⁺ per 6 atomi di carbone e potenziali prossimi a quelli del litio metallico.

La capacità teorica di un anodo di grafite supera i 370 Ah/kg mentre altri tipi di carbone hanno una capacità compresa tra 300 e 320 Ah/kg.

La struttura intercalata dal litio ha un rigonfiamento (anche del 10-15% in volume) che può portare, con il ciclaggio, ad una riduzione della capacità causando una perdita di contatto tra le particelle. Tuttavia la limitazione della capacità di una batteria non risiede tanto nell'elettrodo negativo ma, come vedremo, soprattutto in quello positivo.

Durante il primo ciclo di carica di una litio-ione, si ha una perdita di capacità reversibile e, pertanto, deve essere previsto un leggero eccesso di materiale anodico per compensarla.

Anche molte leghe metalliche sono state studiate a partire dal 1980 quando fu introdotta la lega di bismuto, stagno e cadmio. Altre leghe sono state studiate aventi spesso capacità iniziali molto superiori alla grafite (600Ah/kg e 2200 Ah/l), ma i cicli si andavano rapidamente deteriorando soprattutto a causa dell'enorme rigonfiamento della struttura, alla perdita di contatto dei grani e al successivo riarrangiamento della stessa. Inoltre comparando rispetto al litio il potenziale di queste leghe con la grafite si osserva che la tensione delle batterie è inferiore. La ciclabilità migliora con la diminuzione delle particelle.

In passato sono stati anche studiati, come materiali anodici, composti dei metalli di transizione, come WO₂, TiS₂, MoO₂ aventi però una differenza di potenziale inferiore ai 2V e una bassa capacità.

Un discorso a parte merita invece il titanato di litio (Li₄Ti₅O₁₂), dalla struttura a spinello, che pur avendo una bassa capacità e una bassa tensione, circa 1.5 V, può vantare una notevolissima ciclabilità, una grande stabilità termica e accelerati tempi di ricarica. Questo è in gran parte dovuto alla struttura del materiale e alla sua quasi nulla deformazione durante il ciclaggio che si traduce in una lunghissima vita dell'accumulatore rispetto alle altre batterie al litio. E' molto studiato in vista di un suo possibile utilizzo in veicoli elettrici anche per le potenze erogabili dal sistema.

ELETTROLITA LIQUIDO

L'elettrolita liquido è composto da uno o più solventi e da uno o più sali di litio. Si è notato che la conducibilità di ioni litio, a parità di condizioni, configurazione di cella, sale utilizzato, è sempre notevolmente maggiore usando coppie di solventi (in genere uno con elevata costante dielettrica e l'altro con modesta viscosità) rispetto all'uso di solventi singoli.

Il solvente deve essere polare per sciogliere il sale di litio e deve essere stabile (non decomporre) in tutto l'intervallo di tensione e corrente utilizzato: generalmente appartiene a una delle tre famiglie di prodotti organici, quali i carbonati alchilici, gli esteri e gli eteri.

L'elettrolita si decompone durante la carica formando un film passivo particolarmente all'interfase anodo/elettrolita che è fondamentale per l'accumulatore: questo sottile strato, isolante per gli elettroni ma molto conduttivo per gli ioni litio, arresta un'ulteriore decomposizione dell'elettrolita permettendo agli ioni litio di intercalare. Questa interfaccia, chiamata SEI (Solid Electrolyte Interface) è in genere costituita da una miscela di composti (prevalentemente del litio quali carbonato di litio, ossido e alcossidi di litio, idrossido e fluoruri di litio, oltre al carbonato di litio alchilato, ecc.) che dipendono chiaramente dai componenti utilizzati nell'elettrolita, dalla temperatura e dalla tensione [9,10]. I prodotti di decomposizione sono quasi tutti insolubili nella soluzione elettrolitica e precipitano all'interfase. La composizione è abbastanza complessa ma si è visto che ci sono dei composti predominanti in funzione dell'elettrolita utilizzato: così la SEI è formata soprattutto da alcossidi se ci sono eteri come solventi, carbonati in presenza di esteri e alchilcarbonati con gli analoghi carbonati alchilici. Se sono presenti tracce di acqua, queste possono reagire con gli alchilcarbonati per dare alchilalcol e carbonati di litio. Possono essere presenti al SEI anche polimeri come polietilene e polipropilene. Da questo quadro si evince che l'interfaccia è molto complessa con una struttura generalmente a strati paralleli agli elettrodi, non omogenea, che può portare a una distribuzione non uniforme del flusso di ioni litio e quindi alla formazione di un gradiente di densità di corrente e di dendriti che possono causare corti circuiti interni della batteria. Per questo vengono studiati additivi, da aggiungere all'elettrolita, che formino una interfase solida omogenea, con conducibilità ionica ottimale e flessibile da assorbire variazioni di volume degli elettrodi a intercalazione [11, 12, 13].

Solventi comunemente usati sono:

EC (Etilen Carbonato): è essenziale il suo impiego con la grafite, perché tende a proteggerla con uno strato di passivazione. Viene in genere usato in coppia a DEC o talvolta con DMC e con il sale LiPF_6 . Non viene mai utilizzato da solo (è un solido basso fondente)

PC (Propilen Carbonato): viene in genere utilizzato con elettrodi negativi di carbone mentre con la grafite non forma un film passivo stabile

Altri solventi molto usati sono; DEC (DiEtil Carbonato), DMC (DiMetil carbonato), γ -BL (γ -Butirro Lattone), DME (DiMetossi Etano), EMC (EtilMetil Carbonato) e DME (DiMetil Etere).

La scelta del solvente è essenziale e complessa, in quanto va ponderata in funzione del sale da utilizzare, del tipo di elettrodo, della temperatura e della stabilità nell'intervallo di tensione determinato dai due elettrodi.

Molti sali di litio possono essere usati nelle litio-ione:

- LiPF_6 (Litio esafluoro fosfato): è il sale più usato per la sua elevata conducibilità ionica e stabilità elettrochimica con EC. Ma deve essere trattato in ambiente estremamente controllato perché potrebbe facilmente decomporre, reagendo con acqua, formando acido Fluoridrico, estremamente corrosivo. E' molto sensibile anche alla temperatura.

- LiClO_4 (Litio perclorato): può essere pericoloso dando luogo ad esplosioni e per questo non è usato a livello di produzione. E' molto meno sensibile del LiPF_6 all'umidità e per questo viene molto usato su scala di laboratorio.
- LiBF_4 (Litio tetrafluoroborato): usato soprattutto per applicazioni a (relativamente) alte temperature,
- LiAsF_6 (Litio esafluoroarseniato): usato soprattutto a livello di laboratorio, tossico,
- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (Litio FSI): adatto soprattutto a basse temperature, abbastanza corrosivo
- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (Litio TFSI): è stabile fino a 4 V, ma abbastanza corrosivo,
- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (Li Beti o Litio bis(trifluorometansulfonil)immide): buono per tensioni fino a 3,5V, costoso,
- LiCF_3SO_3 (Litio Triflato o Litio trifluorometansulfonato): abbastanza usato ma corrosivo.

In genere, come si evince dagli esempi sopra riportati, il sale di litio è caratterizzato da un anione molto grande al fine di incrementare la frazione di corrente trasportata dal catione Li^+ [14].

Nell'elettrolita sono presenti vari tipi di additivi, aventi ciascuno una specifica funzione. Vi sono, per esempio, additivi che favoriscono la formazione del SEI (Solid Electrolyte Interface), altri che stabilizzano il sale evitando la sua decomposizione, altri ancora che in caso di aumento eccessivo di temperatura polimerizzano bloccando la conducibilità ionica e agendo da sicurezza intrinseca. Ci sono anche additivi che impediscono la corrosione dei portacorrente e la precipitazione dello ione litio.

SEPARATORE

Un ruolo importante svolge anche il separatore posto tra anodo e catodo che ha il ruolo essenziale di separare gli elettrodi ed evitare che possano venire in contatto (cortocircuitare) con gravi conseguenze per la sicurezza. Questo separatore viene scelto in base alla composizione dei materiali utilizzati, deve essere resistente ai solventi e stabile alle temperature di esercizio. In genere nelle batterie al litio vengono utilizzate membrane di polietilene aventi uno spessore molto sottile (in genere da 10 a 30 μm) e con buona resistenza meccanica: quest'ultima è infatti necessaria in quanto le batterie sono preparate in genere avvolgendo gli elettrodi con in mezzo il separatore oppure piegando a fisarmonica i tre strati. Solo alla fine viene aggiunta la soluzione elettrolitica che penetra all'interno dei materiali (non solo nel separatore), per assicurare una adeguata conducibilità ionica. Infatti sia l'anodo che il catodo non hanno una sufficiente conducibilità ionica e pertanto lo ione litio non potrebbe raggiungere tutti i grani degli elettrodi; l'aggiunta di elettrolita liquido, che penetra negli spazi vuoti dei materiali elettrodici, permette di assolvere a questa funzione [15, 16].

La porosità della membrana riveste un ruolo molto importante perché deve ritenere il più possibile la soluzione per capillarità ma favorire anche il passaggio degli ioni litio.

Come si capisce un accumulatore al litio, per quanto sottile e di piccola taglia, è un sistema estremamente complesso e delicato.

ELETTRODO POSITIVO

L'elettrodo positivo (durante la scarica il catodo) è attualmente il punto più problematico delle litio-ione, il collo di bottiglia da superare e il fattore limitante per la sua ridotta capacità (relativamente agli altri componenti e non agli altri sistemi).

Durante la scarica lo ione litio passa dall'elettrodo negativo (anodo), al positivo (catodo): nelle litio-ione il litio viene inserito nella cella insieme al materiale attivo catodico (composti litiati).

Per materiali attivi, la cui struttura la possiamo immaginare formata da tanti microscopici grani, si intendono quei materiali in grado di intercalare all'interno della propria struttura gli ioni litio in maniera

reversibile: però in genere non hanno una conducibilità ionica sufficiente e gli ioni litio arrivati all'interfaccia, possono solo raggiungere ed entrare all'interno di quei grani che si affacciano su di essa. Per arrivare a quelli posti all'interno dell'elettrodo c'è quindi bisogno che nel catodo sia presente anche l'elettrolita, per assicurare una buona conducibilità. Ovviamente anche gli elettroni devono raggiungere tutti i grani e per questo deve essere creato un cammino continuo di materiale conduttivo il più possibile leggero (carbone).

Un elettrodo è composta da polveri molto fini di materiale attivo litiato (ad es. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , ecc.) miscelate con circa il 5% di carbone e un altro 5% di legante come PVDF (polivinilidene fluoruro) o PTFE (teflon), ecc. Questi materiali vengono miscelati intimamente con l'aiuto di un opportuno solvente che poi verrà fatto evaporare. A questo punto per casting, pressatura o altro, viene formato l'elettrodo positivo avente una buona porosità, di primaria importanza per le litio-ione: dopo aver seccato in ambiente controllato, viene accoppiato a un separatore e all'elettrodo negativo e dopo aver fatto il vuoto nella cella si immette l'elettrolita che penetra negli elettrodi e nel separatore.

Lo ione litio durante la scarica passa dalla grafite (deintercalazione) e va a intercalare all'interno del materiale catodico attivo.

Anche per questo, oltre al fatto che la maggiore irreversibilità si ha nelle prime fasi, gli accumulatori sono caricati, poi scaricati e ricaricati di nuovo in fabbrica, prima della commercializzazione (primo ciclo e mezzo).

In genere come materiali catodici sono utilizzati ossidi di metalli di transizione e solfuri opportunamente litiati [17, 11, 18, 19].

Moltissimi materiali catodici litiati sono stati sintetizzati per l'uso in accumulatori litio-ione come quelli mostrati in Tabella 4.

Tabella 4. Materiali catodici per batterie litio-ione.

Materiali catodico	Tensione	Cap. Spec. Teorica	Cap. vol. Teorica	N° Cicli	Densità Energia	En. Spec.
	V	Ah/kg	Ah/l		Wh/l	Wh/kg
LiMnO_2	3.0					
LiMn_2O_4	3.6	148	634		270	120
LiCoO_2	3.7	137	706	1000	220-350	90-140
LiNiO_2	3.6	192	919			
LiFePO_4	3.5	170		1000		
V_2O_5	3.0			100		

LiCoO_2

È il materiale catodico più usato finora per la sua stabilità, anche se non ha una capacità molto elevata. Possiede inoltre una buona stabilità termica.

Durante la scarica circa 0.5 moli di Li^+ passano dall'anodo al catodo e in senso opposto durante la carica. Quindi la metà del cobalto presente nel materiale catodico si muove durante la carica. Gli accumulatori con questo materiale catodico generalmente vengono ciclati tra 4.2 e 3.0 V. Il cobalto è un materiale tossico e viene considerato strategico in quanto è indispensabile per molte leghe usate per scopi aerospaziali e aeronautici. La sua abbondanza in natura non potrebbe soddisfare le quantità richieste per la produzione globale di accumulatori al litio.

LiNiO₂

Ha un potenziale e una capacità specifica molto più alta del LiCoO₂. Ha molti problemi di sicurezza. Ma è molto meno stabile poiché la struttura collassa quando durante la carica il litio viene estratto e passa a una struttura a spinello.

La tensione di cella scende intorno a 3.6 V e può essere stabilizzata con aggiunta di Co(5%) e Al(15%) formando il composto LiNiCoAlO₂ stabile per essere usato in accumulatori e chiamato per semplicità NCA.

Molte altre miscele di materiali attivi sono state investigate come NMC (LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂) dove la struttura è molto più stabile dei singoli componenti e si può ciclare il sistema fino a 4.4V (naturalmente disponendo di un elettrolita adeguato).

Altri materiali catodici attivi sono LiNi_{1-x}Ti_{x/2}Mg_{x/2}O₂, Li_{1+x}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₂ e svariate miscele con componenti e/o proporzioni diverse.

LiMn₂O₄

Dovrebbe essere più propriamente scritto come Li_xMn_{2-x}O₄ ed ha struttura a spinello. Pur avendo prestazioni inferiori alla cobaltite può fornire una maggiore potenza grazie alla migliore velocità di inserzione dello ione litio nella struttura. Rispetto al Cobalto e al Nichel il manganese non è tossico, costa poco, ma presenta una inferiore ciclabilità ed inoltre il Mn può dissolvere nell'elettrolita. Si è ovviato a questo problema con molti additivi come Co, F, Al ottenendo risultati soddisfacenti.

LiFePO₄

Il litio ferro fosfato ha una struttura tridimensionale, una tensione inferiore ai sopraccitati materiali (3.3 – 3.5 V), bassi costi, componenti non tossici, una capacità di circa 170 Ah/kg: ha una lunga vita ciclica e sopporta bene le alte temperature. Sono in corso studi di litio ferro fosfati drogati con svariati metalli.

Altre classi di materiale attivo per l'elettrodo positivo utilizzate sono LiV₂O₅ o bronzi come M_xVO_y, dove M è un metallo come calcio, potassio o rame. Numerose miscele di questi composti sono state utilizzate in differenti proporzioni con notevoli vantaggi sia in termini di aumento dei cicli (rapportato alla stabilizzazione della struttura) che di densità di energia e di capacità specifica.

Litio-ione polimero

Ci sono due tipologie per questa categoria di accumulatori.

Le prime sono molto simili alle tradizionali batterie litio-ione e differiscono soltanto perché l'elettrolita è gelificato in una matrice polimerica (in genere viene usato PVDF, polivinilidene fluoruro). Di fatto, hanno le stesse prestazioni e sono afflitte dagli stessi problemi delle litio-ione.

Nelle seconde l'elettrolita è costituito da una matrice polimerica avente un livello di sicurezza intrinseca molto maggiore. L'elettrolita in questi casi può essere laminato a spessori molto sottili (30-50µm) e sagomati nel modo più opportuno. Le conducibilità sono però inferiori rispetto agli elettroliti liquidi e le problematiche elettrodiche sono molto diverse: se nelle batterie litio-ione l'elettrolita viene caricato nella cella dopo l'assemblaggio, in quelle con elettrolita polimerico esso va aggiunto agli elettrodi prima della formatura. Così l'elettrodo negativo sarà composto da polveri di grafite o carbone, polimero e sale di litio seccate molto bene e con una elevatissima purezza che verranno miscelate in ambiente controllato e poi formate. L'elettrodo positivo sarà costituito dal materiale attivo, da un opportuno carbone per assicurare la conducibilità elettronica, dal polimero e dal sale che compongono anche elettrolita e anodo.

La tecnologia usata per questo tipo di accumulatori deriva direttamente da quella delle litio-ione da cui ha adottato molti materiali. Come elettrodo positivo, dopo studi a largo spettro, per questo sistema ci si è

orientati prevalentemente verso l'uso di grafite naturale mentre come elettrolita è stato studiato prevalentemente PEO (polietilene ossido) insieme a sali come LiCF_3SO_3 . Questo polimero non è però stabile oltre i 4 volt e pertanto come materiale catodico ci si è orientati verso il LiFePO_4 , che ha un potenziale di 3.4V verso Li/Li^+ [20].

Inoltre sono in corso studi per stabilizzare l'interfaccia tra elettrolita polimerico e catodo creando uno strato protettivo (coating) che prevenga l'ossidazione del PEO e permetta di utilizzare materiali catodici come cobaltiti e nicheliti. La conducibilità dell'elettrolita a temperatura ambiente risulta piuttosto bassa e pertanto queste celle, anche se promettono di essere una soluzione ai problemi di sicurezza delle litio ione, non hanno ancora trovato uno sbocco commerciale.

Litio Metallico

Appartengono a questa categoria gli accumulatori aventi un anodo composto da litio metallico, l'elemento che ha il potenziale standard più negativo rispetto all'idrogeno, -3.050 V, un peso atomico molto basso, una capacità specifica teorica di circa 3850 Ah/kg. Il litio metallico è molto reattivo e si ossida immediatamente in contatto con l'elettrolita, formando un'interfase che serve a proteggerlo da ulteriore corrosione. Il litio metallico è usato ormai da vari decenni nelle batterie primarie commerciali, ma in quelle secondarie, non è ancora utilizzato, nonostante tutti gli studi a cui è stato sottoposto, per motivi di sicurezza e di ciclabilità.

Il maggiore problema che affligge questo tipo di accumulatori è la formazione di dendriti che possono provocare un cortocircuito interno. Essi sono dovuti alla disomogeneità dello strato passivante (SEI) all'interfase litio/elettrolita che comporta la formazione di cammini preferenziali per il passaggio dello ione litio. Nella carica il litio si deposita soprattutto nei punti dove incontrano una minore resistenza al trasferimento e non su tutta la superficie disponibile: si assiste, con i cicli, alla crescita di queste protuberanze che se riescono a raggiungere il catodo provocano un cortocircuito che può condurre alla esplosione della cella.

La ciclabilità del litio non è sufficiente per un utilizzo commerciale perché non è presente una reversibilità adeguata (una bassa ciclabilità comporterebbe un eccessivo sovradimensionare dell'elettrodo negativo con conseguenti problemi di sicurezza e di energia specifica della batteria. Anche in questo sistema sono stati aggiunti additivi al fine di migliorare l'interfaccia e la ciclabilità; i risultati raggiunti non sono stati però sufficienti per ottenere un sistema completamente affidabile [21].

Un nuovo recente approccio è quello di ricoprire la superficie dell'anodo di litio con un conduttore protettivo ceramico di ioni litio. I costi e la ciclabilità di questo sistema devono essere ancora provati ma il metodo sembra essere interessante per aprire nuove prospettive di sviluppo.

LITIO METALLICO CON ELETTROLITA POLIMERICO

Uno dei maggiori problemi che limita la diffusione delle batterie al litio è la scarsa stabilità del litio con l'elettrolita liquido che porta alla formazione di dendriti con conseguenti problemi di sicurezza delle batterie. Si è pensato pertanto di sostituire l'elettrolita liquido con elettroliti solidi. Pur essendo buoni conduttori di ioni litio questa soluzione non è praticabile (allo stato attuale) perché essendo gli elettrodi anch'essi solidi, si avrebbero durante il ciclaggio variazioni di volume del materiale che porterebbero alla perdita del contatto all'interfase (disattivazione cella).

Negli ultimi venti anni sono stati sviluppati elettroliti polimerici solidi costituiti da una matrice polimerica ed un sale di litio. Tra questi il più studiato è quello a base di polietilene ossido (PEO) che presenta una buona conducibilità ma a temperature superiori a 70°C. Il PEO è un composto moderatamente polare in

grado di sciogliere opportuni sali di litio e abbastanza plastico per mantenere il contatto con gli elettrodi. Non è tossico, anzi viene anche aggiunto ad alcuni alimenti, ed è stabile in un discreto campo di tensioni (fino a 3.8 V) e correnti. Non presenta controindicazioni gravi di sicurezza, anche se la possibilità di formazione di dendriti è presente, ma in misura molto minore che in elettrolita liquido.

A temperatura ambiente gli elettroliti PEO - sale di litio presentano una conducibilità troppo bassa (10^{-6} – 10^{-7} S/cm) per un utilizzo commerciale [22].

Un accumulatore litio-polimero avente come elettrodo negativo una lega di Litio e Alluminio e come elettrodo positivo V_2O_5 è già in commercio con una tensione nominale di 3V (prodotto da Toshiba).

Rispetto alle litio-ione un altro aspetto che colpisce immediatamente è che il litio in partenza è l'elettrodo negativo e non c'è quindi bisogno di inserirlo al catodo sotto forma di composto litiato. Ne consegue che la capacità, cioè la quantità di ioni litio che si spostano tra i due elettrodi, in teoria per le celle litio metallico, risulta molto più grande (maggiore energia delle batterie).

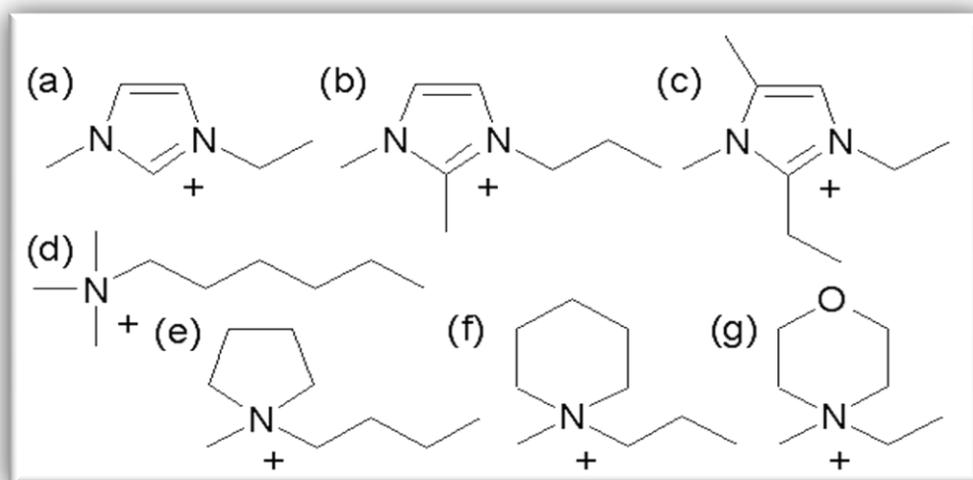
Gli accumulatori basati su PEO e un opportuno sale per molti anni sono stati il sistema candidato per la trazione elettrica e la "3M" insieme a "Hydro Quebec" già una decina di anni fa aveva sviluppato un modulo dimostrativo perfettamente funzionante e rispondente ai requisiti richiesti dal consorzio "USABC" tranne che per il costo. Essendo la batteria suddetta operante a temperatura relativamente alta, vi è la necessità di provvedere un opportuno sistema di riscaldamento e smaltimento del calore. Si deve tenere presente che questo fatto non è del tutto negativo perché, anche se si disponesse di accumulatori operanti a temperatura ambiente, sarebbe comunque necessaria una termostatazione per rendere il sistema indipendente dalle condizioni esterne. Tramite l'aggiunta di liquidi ionici si è riusciti ad abbassare a poco sopra la temperatura ambiente l'utilizzo del sistema senza diminuzione della conducibilità e si prevede che questo trend continuerà nel prossimo futuro.

Liquidi ionici

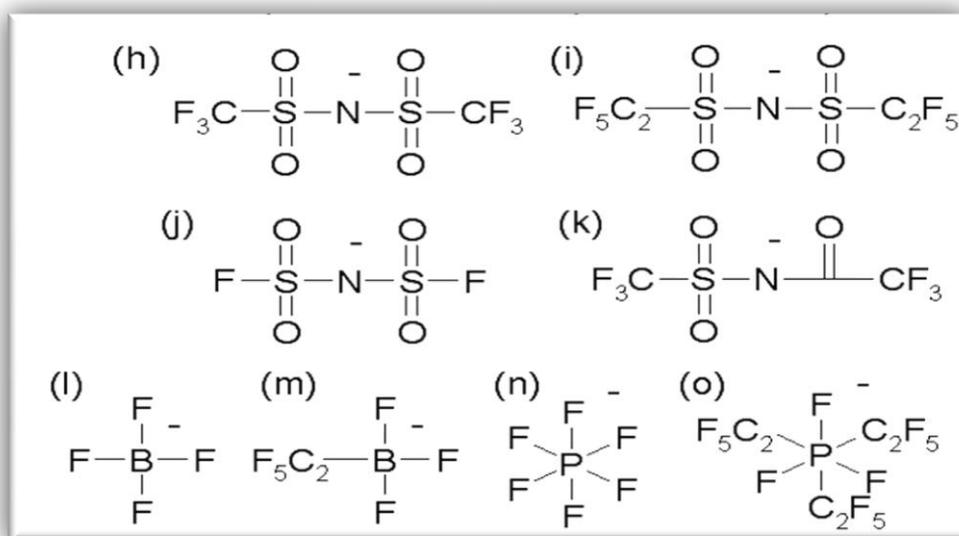
A partire dal 2004 stanno trovando una applicazione sempre più crescente nelle batterie al litio materiali denominati "Liquidi Ionici". Quest'ultimi sono composti chimici costituiti esclusivamente da ioni (e/o loro combinazioni) ma, a differenza dei comuni sali hanno punti di fusione inferiore a 100°C . Una definizione generale dei liquidi ionici è, difatti, quella che li descrive come dei sali che hanno un punto di fusione inferiore a quello di ebollizione dell'acqua. Si tratta, tuttavia, di una definizione basata esclusivamente sulla temperatura, che non fornisce informazioni sulla composizione del materiale, tranne per il fatto di definirlo costituito di soli ioni. Il punto di fusione dei liquidi ionici può variare notevolmente a seconda della struttura e/o asimmetria e/o ingombro sterico degli ioni costituenti, della natura e/o lunghezza dei gruppi sostituenti legati al catione, etc. I liquidi ionici, che presentano un punto di fusione inferiore alla temperatura ambiente (alcuni sino a -90°C), vengono distinti e definiti come *liquidi ionici a temperatura ambiente* (o **RTIL**, acronimo di *Room Temperature Ionic Liquids*). Le proprietà chimico-fisiche di questi composti sono analoghe a quelle dei liquidi ionici ad alta temperatura, ma gli aspetti del loro mantenimento e trattamento, soprattutto in vista di applicazioni pratiche, sono notevolmente diversi da giustificarne una distinzione.

Il primo RTIL scoperto pare essere stato il nitrato di trietilammonio (Et_3NHNO_3) descritto per la prima volta nel 1914. Il primo brevetto di un RTIL basato su anioni di cloro alluminato risale al 1948. Nel 1963 viene descritto un sistema basato su anioni di clorocuprato (CuCl_2^-) e cationi di tetraalchilammonio, mentre nel 1967 viene pubblicata la prima applicazione di un RTIL a base di tetra-n-esilammonio come solvente. Negli anni settanta, sulla base dei lavori di Osteryoung, una importante serie di studi sono stati condotti sui

liquidi ionici basati su cationi di tetraalchilammonio e anioni di cloroalluminato. Negli anni ottanta vengono condotti degli studi sistematici sui liquidi ionici dei cloroalluminati e negli anni novanta vengono studiati e descritti una nuova serie di liquidi ionici basati sul catione 1-etil-3-metilimidazolo e sull'anione tetrafluoroborato, che hanno mostrato per la prima volta la possibilità di creare liquidi ionici basati non esclusivamente sui sali di cloroalluminati. Negli ultimi 10 anni un numero notevolissimo di nuovi liquidi



- (a) 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI^+),
 (b) 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium (DMPI^+)
 (c) 1,2-diethyl-3,5-dimethylimidazolium (DEDMI^+)
 (d) trimethyl-*n*-hexylammonium (TMHA^+)
 (e) *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium (PYR_{14}^+)
 (f) *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium (PIP_{13}^+)
 (g) *N*-ethyl-*N*-methylmorpholinium (MORP_{12}^+)



- (h) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI⁻),
- (i) bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide (BETI⁻)
- (j) bis(fluorosulfonyl)imide (FSI⁻)
- (k) 2,2,2-trifluoro-*N*-(trifluoromethanesulfonyl)acetamide (TSAC⁻)
- (l) tetrafluoroborate (BF₄⁻)
- (m) pentafluoroethanetrifluoroborate (C₂F₅BF₃⁻)
- (n) hexafluorophosphate (PF₆⁻)
- (o) tri(pentafluoroethane)trifluorophosphate ((C₂F₅)₃PF₃⁻)

Figura 4. Struttura di cationi e anioni costituenti liquidi ionici proposti in batterie al litio.

è stato sintetizzato, studiato e caratterizzato ed un numero sempre crescente di pubblicazioni è stato dedicato a questa categoria di composti, comprese diverse *review* e libri. Questo crescente interesse ha portato anche alla commercializzazione di un gran numero di liquidi ionici (vedi Figura 1).

I liquidi ionici sono costituiti da cationi organici (imidazolo, tetraalchilammonio quaternario, piridinio, pirrolidinio, piperidinio, ecc.,) e anioni inorganici/organici (tetrafluoroborato, esafluorofosfato, trifluorometansolfonato, perfluoroalchilsulfonilimide, ecc.,). Esempi tipici di cationi e anioni costituenti liquidi ionici proposti in dispositivi elettrochimici, tra cui batterie al litio, sono riportati nella Figura 1. Questi materiali presentano proprietà estremamente interessanti, soprattutto da un punto di vista applicativo: tensione di vapore pressoché nulla, non infiammabilità, ottimo potere solvente, ampia stabilità termica, chimica ed elettrochimica, elevata conducibilità elettrica ed, in alcuni casi, idrofobicità. Tali caratteristiche "uniche" candidano i liquidi ionici come sostituenti dei comuni solventi organici (infiammabili, volatili, esplosivi) nei processi industriali al fine sia di eliminare la necessità di recupero dei solventi (che altrimenti verrebbero immessi nell'ambiente) che incrementare il grado di sicurezza negli impianti. Inoltre, una gamma vastissima di ulteriori potenziali applicazioni è prevista per i liquidi ionici: solventi per sintesi di materiali, fluidi per scambiatori di calore, lubrificanti, celle fotovoltaiche e, appunto dispositivi elettrochimici quali batterie al litio, supercapacitori, celle a combustibile, elettrodeposizione di metalli pregiati, ecc. [23-44]. I liquidi ionici si presentano come liquidi trasparenti, incolori e inodori, aventi una consistenza oleosa. La Figura 5 riporta una foto di un liquido ionico comparato con acqua distillata.



Figura 5. Confronto tra liquido ionico ed acqua distillata.

Nel campo delle batterie al litio i liquidi ionici sono stati proposti come componenti dell'elettrolita al posto dei solventi organici (alchilcarbonati) comunemente usati nelle batterie litio-ione commerciali al fine incrementarne notevolmente la sicurezza operativa. È ben noto che il maggior ostacolo alla realizzazione e diffusione in larga scala di batterie al litio di taglia elevata è rappresentato dalla sicurezza intrinseca dell'accumulatore stesso. La presenza di componenti liquidi infiammabili e volatili (con possibilità di decomposizione in composti gassosi) comporta rischio di incendio e/o esplosione in caso di eventi come sovraccarica, corto circuito, elevato innalzamento locale della temperatura dovuto ad uno smaltimento del calore non efficace, intrusione accidentale di corpi estranei nel dispositivo (Ad es., lo smaltimento di calore da una batteria di grandi dimensioni risulta, tuttora, un problema di non facile soluzione.). Pertanto, si rende indispensabile innalzare notevolmente il livello di sicurezza nelle batterie al litio, specie per applicazioni quali autotrazione, livellamento di carico, ecc., che richiedono accumulatori di notevole taglia e capacità. Un approccio molto promettente è la sostituzione delle comuni e instabili soluzioni elettrolitiche organiche con materiali elettrolitici più affidabili. In questo ambito si collocano, appunto, i liquidi ionici, in particolare i RTIL, che sono in grado di dissolvere sali di litio quali LiPF_6 , LiTFSI (comunemente usati nelle batterie commerciali) per formare delle vere e proprie miscele elettrolitiche RTIL-LIX (binarie o ternarie).

La classe più comune e maggiormente investigata di liquidi ionici è formata dalla combinazione di cationi a base di imidazolo (generalmente 1-etil-3 metil-imidazolio, EMI) con anioni a carica delocalizzata, quali il bis(trifluorometanosulfonil)imide (TFSI) denominati con l'acronimo EMI-TFSI. Quest'ultimo presenta un'elevata conducibilità ionica ($> 1 \text{ mS/cm}$) anche a temperature sub-ambiente (-7°C) [44] tale da essere annoverato tra i RTIL più conduttori da un punto di vista ionico. Essa presenta, però, una modesta stabilità elettrochimica catodica (circa 3 V rispetto la coppia redox Li^+/Li^0) ovvero il valore del potenziale di riduzione del catione è troppo positivo per permettere la deposizione del litio, precludendone l'uso in batteria. Ciò è dovuto alla presenza di atomi idrogeno debolmente acidi [45] e legami C=C insaturi [46], presenti nel catione $(\text{EMI})^+$, che ne favoriscono notevolmente la riduzione e risultano, inoltre, piuttosto reattivi nei confronti dell'anodo di litio metallico. Il problema della instabilità elettrochimica può essere, tuttavia,

affrontato considerando che, tra le varie proprietà, i liquidi ionici beneficiano di una elevata flessibilità nel disegno molecolare e/o architettura associata al vasto numero di combinazioni catione-anione disponibili nella chimica dei liquidi ionici.

Liquidi ionici basati su cationi ciclici insaturi quali pirrolidinio (denominati PYR_{1A} ove i pedici indicano il numero di atomi di carbonio presenti nelle catene alifatiche legate all'atomo di azoto del catione) e sull'anione TFSI ($\text{PYR}_{1A}\text{TFSI}$) e bis(trifluorosulfonate)imide, FSI ($\text{PYR}_{1A}\text{FSI}$), sono stati proposti ed utilizzati con successo in batterie al litio [47-48] data la loro elevata conduzione ionica ($> 1 \text{ mS/cm}$ a -20°C) [49], buona compatibilità ed eccellente ciclabilità con anodi di litio metallico [50-51] e di grafite [52,54] ed ampia finestra elettrochimica (5 V) tale da consentire deposizione di litio [50,54]. I liquidi ionici ($\text{PYR}_{1A}\text{TFSI}$), come del resto tutti i RTIL, non contengono ioni litio mobili e quindi, per fornire le specie elettroattive nei processi di cella al litio, è necessario aggiungere un sale (di litio) quale LiTFSI [52] o LiFSI [50] o LiPF_6 [52, 56] che può essere disciolto nel liquido ionico stesso. A seguito dell'aggiunta del sale di litio, la conducibilità del liquido ionico decresce a causa dell'aumento della viscosità e delle interazioni di Li^+ con l'anione. Tuttavia, questo non rappresenta un problema critico poiché la conducibilità, seppur inferiore a quella del liquido ionico puro, è sufficientemente elevata (ordine dei mS/cm) per applicazioni in batteria. Inoltre, la presenza del sale di litio, a seguito della "confusione ionica" creatasi, decresce il punto di fusione del liquido ionico con notevoli e positive ricadute sul piano applicativo. Ad es., vi sono miscele RTIL-IL che presentano elevati valori di conduzione (1 mS/cm) anche alle basse temperature (-20°C).

I liquidi ionici $\text{PYR}_{1A}\text{TFSI}$ sono stati inoltre proposti quali additivi in batterie litio-polimero allo stato solido al fine di incrementarne le prestazioni a temperature medio-basse ($20\text{-}40^\circ\text{C}$). Questi accumulatori, privi di solventi e/o componenti liquidi, sono costituiti da un anodo di litio metallico, un elettrolita composto da un polimero (in genere PoliEtileneOssido, PEO) e un sale di litio (LiX) disciolto in esso, ed un catodo composito. Tali batterie presentano notevoli vantaggi rispetto quelle commerciali litio-ione, *in primis* un'elevata sicurezza data la totale assenza di composti liquidi organici, maggiore energia specifica (data la bassa densità del litio metallico, la possibilità di operare a tensione maggiori rispetto le litio-ione), costo della lavorazione dei polimeri relativamente bassa, possibilità di realizzare batterie a strato sottile aventi spessore inferiore a 200 micrometri, possibilità di adattare la batteria a differenti configurazioni e posizionamenti. Ciò rende le batterie litio-polimero ottimi candidati anche per applicazioni richiedenti elevate densità di energia e dispositivi di grossa taglia. Il maggior problema di tali accumulatori risiede nella conduzione ionica che raggiunge valori di interesse per applicazioni pratiche solo a temperature superiori a 70°C , limitando in tal modo il loro campo di applicazione. Ad oggi non esistono batterie litio-polimero commerciali, ma solo a livello di prototipo. L'aggiunta di liquidi ionici agli elettroliti polimerici è risultata essere un approccio molto interessante al fine di incrementare le prestazioni delle batterie litio-polimero alla temperatura ambiente [41,42,55,56]. Da tenere presente che i liquidi ionici, trattandosi di sali allo stato fuso, non debbono essere considerati alla stregua dei comuni solventi organici molecolari proposti anch'essi come additivi per gli elettroliti polimerici. Pertanto una miscela PEO-LiX-RTIL è un sistema ternario completamente allo stato solido (non si osserva rilascio di liquido neppure dopo oltre un anno di stoccaggio) costituito da un polimero e due sali. Accumulatori litio-polimero incorporanti liquidi ionici $\text{PYR}_{1A}\text{TFSI}$ hanno erogato, nell'intervallo di temperatura compreso tra 20°C e 40°C , capacità prossime al valore teorico e fino a 20 volte superiori rispetto quelle fornite da analoghe batterie prive di liquidi ionici [41,56] con ottima ciclabilità ed efficienza coulombica.

In conclusione, i liquidi rappresentano materiali di frontiera, date le loro molteplici caratteristiche, con ottime prospettive di applicabilità nelle batterie al litio al fine di incrementarne sia la sicurezza che le

prestazioni. L'uso dei liquidi ionici può, quindi, ridurre notevolmente i rischi di escursioni termiche con eventuali esplosioni associati ai comuni elettroliti organici, elevando così il grado di sicurezza della batteria.

Tali materiali risultano ancora piuttosto costosi (almeno il 70% del costo totale di produzione è dovuta al sale di litio), ma si prevede un rapido abbattimento in previsione di produzione massive di liquidi ionici.

Infine, si vogliono sottolineare i notevoli risultati, ottenuti negli ultimi anni presso i nostri laboratori sia sulla sintesi [57] e studio delle proprietà chimico-fisiche [39-44,49,50,54,58-67] dei liquidi ionici che sul loro impiego in batterie al litio [41,51-53,55,56,68-71], che pongono il gruppo di ricerca ENEA all'avanguardia in tale campo.

Esempi di applicazioni di batterie al litio nelle reti elettriche

L'indagine e l'analisi svolte sulla ricerca, lo sviluppo e l'applicazione delle batterie al litio hanno anche riguardato le effettive applicazioni alle reti elettriche con batterie al litio ed a possibili fornitori di celle e moduli per l'avvio di una preliminare campagna sperimentale da svolgersi in laboratorio per verificare in condizioni simulate la compatibilità tecnica delle prestazioni misurate con quelle previste ed avere un primo confronto economico, seppur non ancora basato su tagli e produzioni in scala significativa.

In generale, nonostante le interessanti prospettive di sviluppo, i sistemi di accumulo sono ancora scarsamente utilizzati nelle reti elettriche ad esclusione dei sistemi convenzionali basati sui bacini di pompaggio dell'acqua. La Tabella 5 mostra la capacità totale dei sistemi di accumulo nelle reti elettriche. I sistemi con pompaggio di acqua, che sono tradizionalmente utilizzati nella generazione centralizzata, coprono oltre il 99% delle applicazioni attuali. È evidente come le potenzialità delle applicazioni alla generazione distribuita ed alle future "smart grids" sono ancora da sviluppare ed ampliare, come già ipotizzato nella Figura 2. Nel caso dell'accumulo elettrochimico, sono diverse le batterie in competizione tra di loro, con una chiara prevalenza attuale delle batterie sodio zolfo, di cui la Figura 6 mostra un esempio della prima batteria Na/S installata negli Stati Uniti dalla American Electric Power (AEP) nel 2006, parzialmente finanziata dal DoE (Dipartimento dell'Energia americano).

Tabella 5. Situazione mondiale delle applicazioni dei sistemi di accumulo nelle reti elettriche (Fonte: Fraunhofer Institute).

Sistema di accumulo	Potenza installata
Pompaggio di acqua	110.000 MWe
CAES	440 MWe
Batteria NaS	365 MWe
Batteria Piombo-acido	≈35 MWe
Batteria Nichel-Cadmio	27 MWe
Batteria Litio-ione	≈ 16 MWe
Batteria Redox a flusso	< 3 MWe

La scelta del tipo di batteria al litio è molto ampia, per cui le attività dimostrative su sistemi di grandi dimensioni devono essere necessariamente finalizzate alla valutazione tecnica ed economica della tecnologia. Fino al 2007, la società canadese AVESTOR, successivamente acquistata dalla francese Bolloré per sviluppare batterie per veicoli elettrici, ha prodotto batterie al litio metallico per applicazioni stazionarie, prevalentemente per sistemi di telecomunicazioni, con capacità intorno ai 3 kWh per sistemi completi.

Le batterie al litio sono ormai un prodotto commerciale per le applicazioni all'elettronica di consumo (sistemi portatili come, ad esempio, telefoni cellulari, notebook, videocamere digitali e così via), mentre è ormai prossima l'estesa utilizzazione nei veicoli a trazione elettrica. Pertanto l'offerta commerciale e prototipali di queste batterie è estesa a numerosi costruttori europei, americani e asiatici (qualche esempio: Johnson Controls-Saft, Batscap, LITEC, Gaia-Lithium Tech, Enerdel, LGChem, CPI, A123, Boston Power, Valence Technologies, Kokam, Thundersky, BYD, ALEEES, EIG, Panasonic-Sanyo, Toshiba, Yuasa ecc.). Per le applicazioni diverse dall'elettronica di consumo, sono offerte sul mercato batterie Li-ione non ancora oggetto di produzioni di massa e quindi a costi abbastanza elevati, con energia specifica fino a circa 185 Wh/kg e potenze specifiche fino a qualche kW (in funzione delle condizioni di scarica). La vita ciclica, in funzione delle profondità di scarica considerata, varia da 1000-2000 cicli (per scariche complete fino al 100% della capacità nominale) fino ad alcune decine o centinaia di migliaia di cicli (per scariche poco profonde di qualche per cento della capacità totale).



Figura 6. Batteria sodio-zolfo (Na/S) installata dall'AEP in Virginia (USA) nel 2006.

In questo momento, a livello nazionale le batterie al litio sono proposte in alcune sperimentazioni all'interno della Ricerca di Sistema, su taglie abbastanza limitate. Sono inoltre svolte alcune attività di caratterizzazione di laboratorio in alcuni progetti dimostrativi negli Stati Uniti, promossi dal DOE (Department of Energy) e EPRI (Electric power Research Institute), insieme ad alcune aziende elettriche locali. A livello applicativo, sono stati realizzati alcuni impianti di grande taglia (fino ad oltre 10 MW) con batterie convenzionali (al piombo-acido) ed innovative (sodio-zolfo, zinco-bromo), come ad esempio quella di Figura 6, ma l'uso delle batterie al litio è ancora limitato. Un impianto dimostrativo è stato realizzato dall'AES da 2 MW con batterie al litio di alta potenza della AltairNano (con anodo a base di ossido di titanio in sostituzione della grafite) con lo scopo di regolare la frequenza, mentre altri impianti dimostrativi sono in fase di realizzazione. Recentemente, AES ha annunciato la realizzazione di un sistema di accumulo da 12 MW in Cile con il compito di assistere la stabilizzazione della rete, usando moduli da 2 MW, presentati nella Figura 7, basati su celle al litio-ione della A123, che utilizza nano materiali nel catodo (litio ferro fosfato in scala nanometrica), ed il finanziamento da parte del DoE di un altro sistema di accumulo da 20 MW con le stesse batterie nello stato di New York.



Figura 7. Modulo di alta potenza da 2 MW di batteria agli ioni di litio della A123.

Le applicazioni attuali delle batterie al litio sono ancora abbastanza limitate e frammentate per avere un quadro completa della piena applicabilità della tecnologia e dei vantaggi ad essa associati. In aggiunta è abbastanza evidente dalle esperienze e conoscenze attuali che le batterie a base di litio presentano problemi di sicurezza nelle fasi di fabbricazione, uso e riciclaggio, che richiedono raffinate logiche e tecnologie elettroniche di gestione e controllo. Questi problemi non sono ancora ben esplorati nel caso in cui si tratta di produrre e assemblare sistemi di grandi dimensioni, che sono quelli che potranno utilizzarsi nelle reti elettriche.

Verifiche sperimentali delle prestazioni di batterie al litio

In parallelo alle analisi di valutazione sull'impiego delle batterie al litio nelle reti elettriche, sono stati presi contatti con diversi produttori e/o fornitori di celle/batterie (al litio) al fine di poter disporre di alcuni sistemi da caratterizzare sperimentalmente in laboratorio. Oltre alle celle Kokam (celle polimeriche litio-ione aventi tensione e capacità nominali pari, rispettivamente, a 3.7 V e 12 Ah) acquistate e caratterizzate dall'ENEA per la dimostrazione sugli impianti a fune, sono state acquisite celle dalla EIG, disponibili sia in forma di celle singole che moduli da circa 1 kWh (completi di sistema elettronico per la gestione ed il controllo). Le celle EIG sono celle polimeriche a ioni litio con elettrodo positivo a base di miscele di ossidi di nichel-cobalto-manganese ed elettrodo negativo a base di grafite, aventi capacità nominale e tensione di lavoro pari, rispettivamente, a 20 Ah e 3.65 V. Alcune celle, come quella riportate in Figura 8, sono state caratterizzate nei laboratori ENEA, in condizioni di funzionamento variabile. I test elettrici hanno avuto il duplice obiettivo sia di verificarne le prestazioni nominali che valutarne il comportamento ciclico secondo profili standard. Le caratteristiche nominali delle celle EIG sono riportate nella Tabella 6.



Figura 8. Cella al litio EIG da 20 Ah per prove di laboratorio.

Tabella 6 . Caratteristiche nominali delle celle al litio EIG.

Proprietà	Valori
Capacità nominale	20 Ah
Tensione nominale	3.65 V
Peso	420 g
Densità energia gravimetrica	180 Wh/kg
Densità energia volumetrica	360 Wh/L
Dimensioni (lunghezza × larghezza × spessore)	(216 × 129 × 7.2) mm

Per l'esecuzione delle programmi di prova in condizioni controllate è stato necessario studiare una nuova strumentazione che è stata poi richiesta sul mercato, con sostanziali adeguamenti e peculiarità. Le specifiche tecniche di un nuovo ciclatore multicanale sono state chiaramente definite con lo scopo di poter provare celle, moduli e batterie complete di elettronica di gestione e controllo, in modo da integrare alcune caratterizzazioni elettrochimiche, quali la spettroscopia d'impedenza, con prove elettriche di carica e scarica secondo una molteplicità di profili. Tale ciclatore è dotato di 8 canali indipendenti (ciascuno capace di testare singole celle o moduli di batterie negli intervalli 0-80 Volt e 0-50 Ampere) in grado di essere connessi in parallelo al fine di poter sostenere una corrente pari a 400 Ampere. Sono stati contattati ed incontrati diversi fornitori nazionali, europei ed americani: PEC, BITRODE, Digatron, MACCOR ed altri. È stata preparata un'offerta dettagliata ed una gara è stata effettuata per la selezione del sistema più adeguato, con la selezione del sistema proposta dalla MACCOR americana.

Le celle EIG (in totale 10) sono state sottoposte a cicli multipli di carica/scarica (alla temperatura di 20°C) secondo il seguente protocollo:

- i. carica a corrente costante sino ad un valore di tensione pari a 4.2 V;
- ii. carica a tensione costante (4.2 V) sino ad un valore di corrente attraverso la cella pari ad un decimo rispetto quella nominale (applicata nello step i);
- iii. scarica a corrente costante sino ad un valore di tensione pari a 3.0 V.

In tal modo le celle sono state caricate/scaricate sino al 100% del loro stato di carica (DOD). I valori delle correnti di carica/scarica e i corrispondenti regimi nominali (C/rate) sono riportati nella Tabella 7. I test elettrici sono stati condotti in ambiente a temperatura controllata ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) utilizzando ciclatori multipli

per batterie MACCOR 4000. Le celle sono state investigate in termini di capacità, cicli di vita, efficienza di scarica/carica, energia erogata per unità di peso e volume.

Tabella 7. Correnti di carica/scarica e regimi nominali adottati nei test elettrici delle celle EIG.

Parametri di prova	Valori utilizzati					
Corrente (A)	40	20	10	5	2	1
Regime nominale (C/rate)	2C	1C	C/2	C/4	C/10	C/20

PROFILI DI TENSIONE E CORRENTE

Le celle investigate non hanno sostenuto regimi di corrente sia in carica che in scarica superiori a C/2. Per alcune di esse (vedi Tabella 7) i regimi di correnti sono stati limitati a C/10 e C/20. Tuttavia, le prestazioni in termini sia di capacità che energia sono prossime, in tutte le celle esaminate, ai valori nominali (vedi Tabelle 6 e 7).

I profili tensione/tempo e corrente/tempo, ottenuti a valori di corrente compresi tra 10 A (C/2) e 1 A (C/20) per tutte le celle investigate, sono riportati nelle Figure da 9 a 11. Si osservano due plateau (profili di tensione) centrati a 3,75 V (carica) e 3,65 V (scarica) corrispondenti, rispettivamente, ai processi di de-intercalazione ed intercalazione degli ioni litio all'interno del materiale attivo catodico. La riproducibilità dei profili tensione/tempo ottenuti nel corso dei test elettrici risulta piuttosto buona.

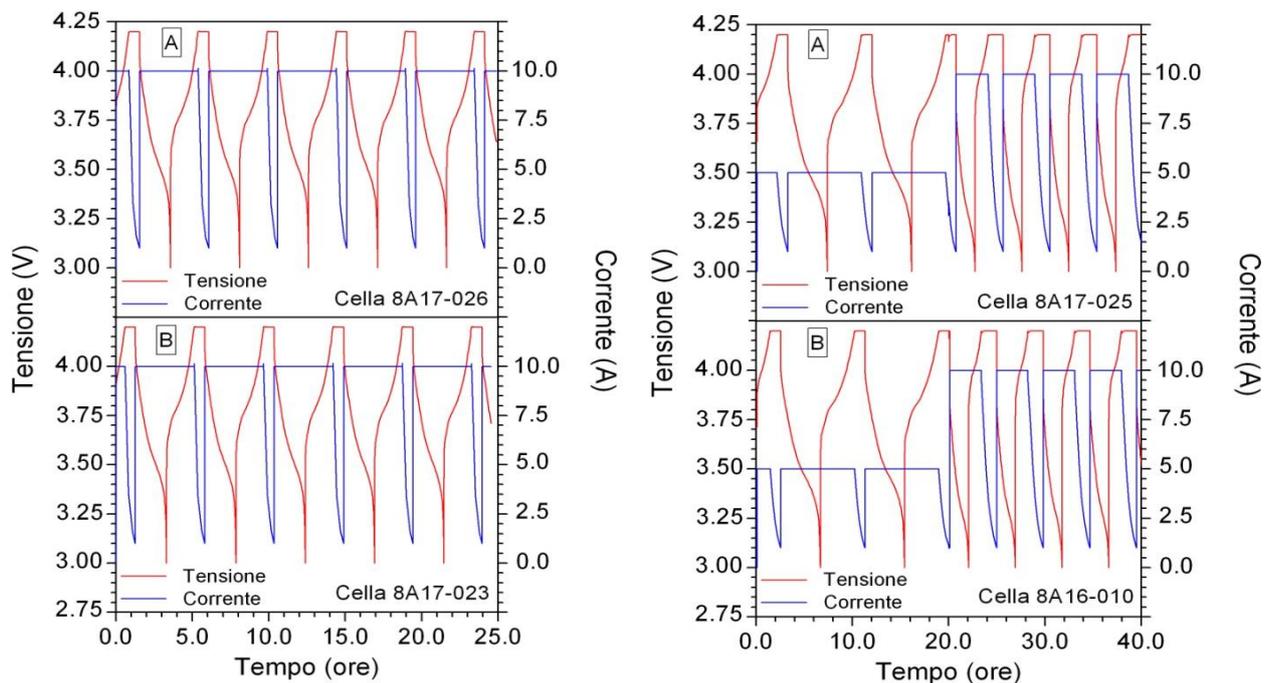


Figura 9. Profili tensione/tempo e corrente/tempo ottenuti per selezionate celle (vedi legenda) al litio EIG (20 Ah) durante cicli di carica/scarica condotti a un regime nominale di corrente pari a C/4 (5 A) e C/2 (10 A). T = 20°C.

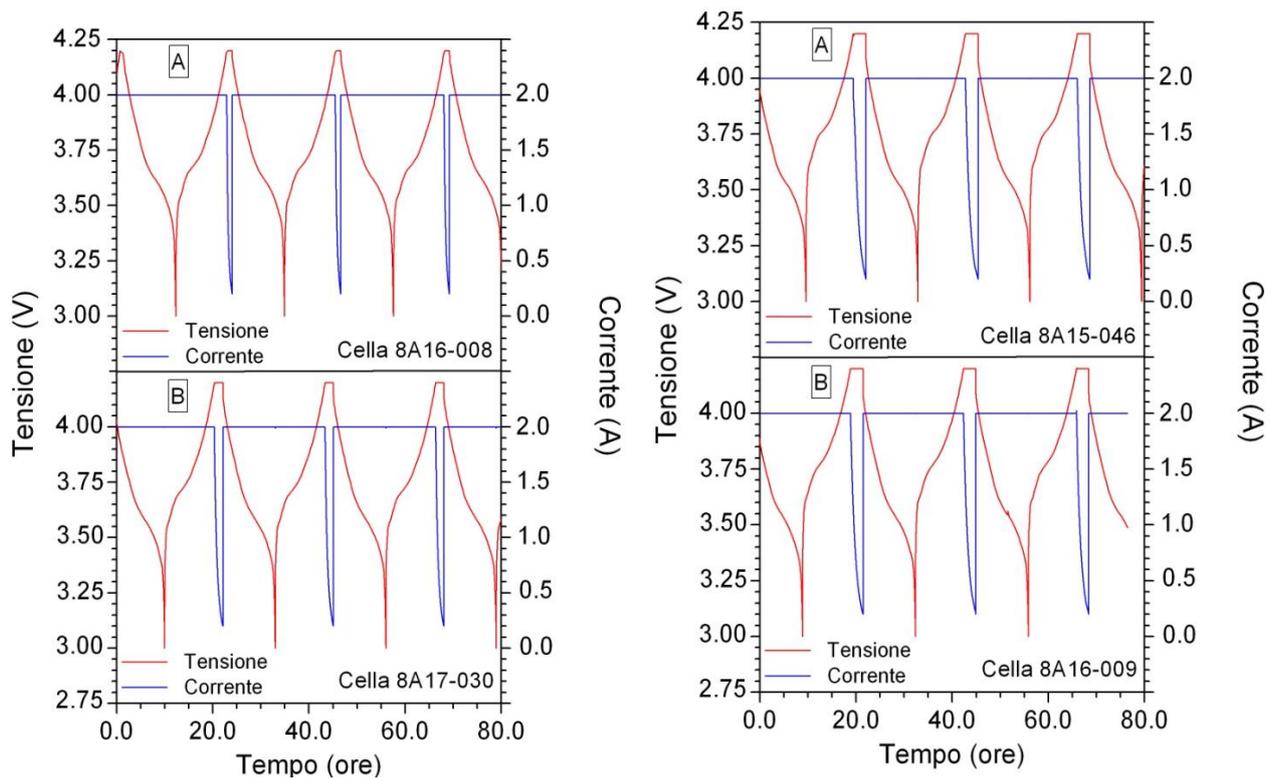


Figura 10. Profili tensione/tempo e corrente/tempo ottenuti per selezionate (vedi legenda) celle al litio EIG (20 Ah) durante cicli di carica/scarica condotti a un regime nominale di corrente pari a C/10 (2 A). T = 20°C.

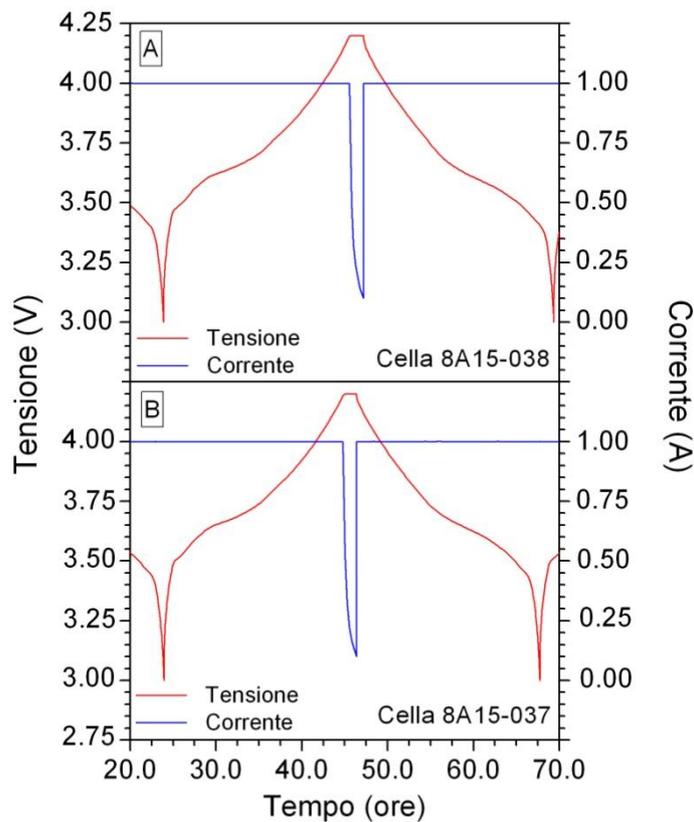


Figura 11. Profili tensione/tempo e corrente/tempo ottenuti per selezionate (vedi legenda) celle al litio EIG (20 Ah) durante cicli di carica/scarica condotti a un regime nominale di corrente pari a C/20 (1 A). T = 20°C.

PRESTAZIONI DURANTE CICLI DI CARICA/SCARICA

Nella Tabella 8 sono indicati i valori di tensione a circuito aperto (OCV), capacità (relativa agli step di carica e scarica) ed efficienza coulombica ottenuti durante il primo ciclo di carica/scarica per le celle al litio EIG a diversi regimi di corrente (3^a colonna) e 20°C. Da tenere presente che non si tratta del primo ciclo effettivo poiché tutte le celle sono state precedentemente sottoposte a test elettrici preliminari.

Tabella 8. Valori di tensione a circuito aperto (OCV), capacità (relativa agli step di carica e scarica) ed efficienza coulombica ottenuti durante il primo ciclo di carica/scarica per le celle al litio EIG (capacità nominale pari a 20 Ah) a diversi regimi di corrente (3a colonna). Sono inoltre indicati i valori di capacità percentuale relativi allo step di carica. T = 20°C.

Cella	OCV (V)	Rate (C/n)	Capacità carica galvanostat. (Ah)	Capacità carica potenziost. (Ah)	Capacità in scarica (Ah)	Efficienza coulombica (%)
8A17-026	3.652	C/2	18.2 (89.9%)	2.2 (11.1%)	20.3	99.9
8A17-023	3.656	C/2	18.0 (88.2%)	2.4 (11.8%)	20.3	99.5
8A17-025	3.660	C/2	13.4 (65.1%)	7.2 (34.9%)	19.6	94.9
8A16-010	3.713	C/2	13.1 (65.6%)	6.9 (34.4%)	19.5	97.4
8A16-008	3.718	C/10	21.1 (96.5%)	0.8 (3.5%)	21.8	99.9
8A17-030	3.666	C/10	20.7 (90.4%)	2.2 (10.6%)	21.8	95.5
8A15-046	3.717	C/10	19.7 (90.9%)	2.0 (9.1%)	21.6	99.7
8A16-009	3.640	C/10	19.9 (91.1%)	1.9 (8.9%)	21.8	99.9
8A15-038	3.672	C/20	21.7 (97.7%)	0.5 (2.3%)	22.2	99.9
8A15-037	3.674	C/20	20.9 (97.5%)	0.5 (2.5%)	21.4	99.9

Tabella 9. Valori di energia e gravimetrica e volumetrica ed efficienza energetica relativi al primo ciclo di carica/scarica per le celle al litio EIG (capacità nominale pari a 20 Ah) a diversi regimi di corrente (2a colonna). Il valore della potenza (specifico e gravimetrico) erogata in scarica è riportato a scopo di confronto. T = 20°C. Energia gravimetrica nominale: 180 Wh/kg. Energia volumetrica nominale; 360 Wh/L.

Cella	Rate (C/n)	Energia in carica		Energia in scarica		Potenza in scarica		Efficienza energetica (%)
		Wh/kg)	(Wh/L)	(Wh/kg)	(Wh/L)	(W/kg)	(W/L)	
8A17-026	C/2	171.4	360.0	168.8	354.6	83.33	175.0	98.5
8A17-023	C/2	172.8	362.8	169.5	355.9	83.33	175.0	98.1
8A17-025	C/2	174.5	366.4	163.2	342.8	83.33	175.0	93.6
8A16-010	C/2	169.0	354.8	162.2	340.7	83.33	175.0	96.0
8A16-008	C/10	189.8	398.6	187.0	392.7	17.14	36.0	98.5
8A17-030	C/10	198.7	417.4	187.2	393.1	17.14	36.0	94.2
8A15-046	C/10	188.6	396.1	185.5	389.5	17.14	36.0	98.3
8A16-009	C/10	189.9	398.8	187.1	392.9	17.14	36.0	98.5
8A15-038	C/20	195.3	410.2	192.6	404.4	8.7	18.3	98.6
8A15-037	C/20	188.5	395.9	185.9	390.4	8.7	18.3	98.6

Le celle presentano una tensione di circuito aperto prossima a 3.7 V (compresa tra 3.64 V e 3.72 V) ed una capacità iniziale pari al 100% del valore nominale (20 Ah). La maggior parte della capacità in carica è accumulata durante lo step "galvanostatico" a corrente costante, particolarmente a bassi regimi di

corrente ove i fenomeni di diffusione nella cella sono meno esaltati. Tale percentuale è pari a circa il 90% a C/2 mentre supera il 97% a C/20. Il valore dell'efficienza di scarica/carica (coulombica) tranne che in alcune celle, risulta prossimo al 100%.

La Tabella 9 riporta i valori di energia per unità di peso e volume ed efficienza energetica relativi al primo ciclo di carica/scarica per le celle al litio EIG (capacità nominale pari a 20 Ah) a diversi regimi di corrente. Tutte le celle investigate sono in grado di erogare valori di energia gravimetrica (valore nominale: 180 Wh/kg) e volumetrica (valore nominale: 360 Wh/L) prossimi a quelli nominale, anche a regimi di corrente medio-alti (C/2) corrispondenti ad una potenza gravimetrica e volumetrica pari, rispettivamente, a 83.3 W/kg e 175 W/L. Il valore di efficienza energetica risulta compreso tra 94% e 99%.

La Figura 12 riporta l'evoluzione della capacità erogata in scarica in funzione del numero di cicli. Tutte le celle investigate sono in grado di fornire una capacità prossima al valore nominale (20 Ah), anche a regimi di corrente medio-alti (C/2), dopo prolungate ciclazioni al 100% DOD. Oltre il 94% della capacità iniziale viene erogato dopo circa 70 cicli di carica/scarica a 10 A (C/2). Il valore dell'efficienza coulombica si attesta al 100%.

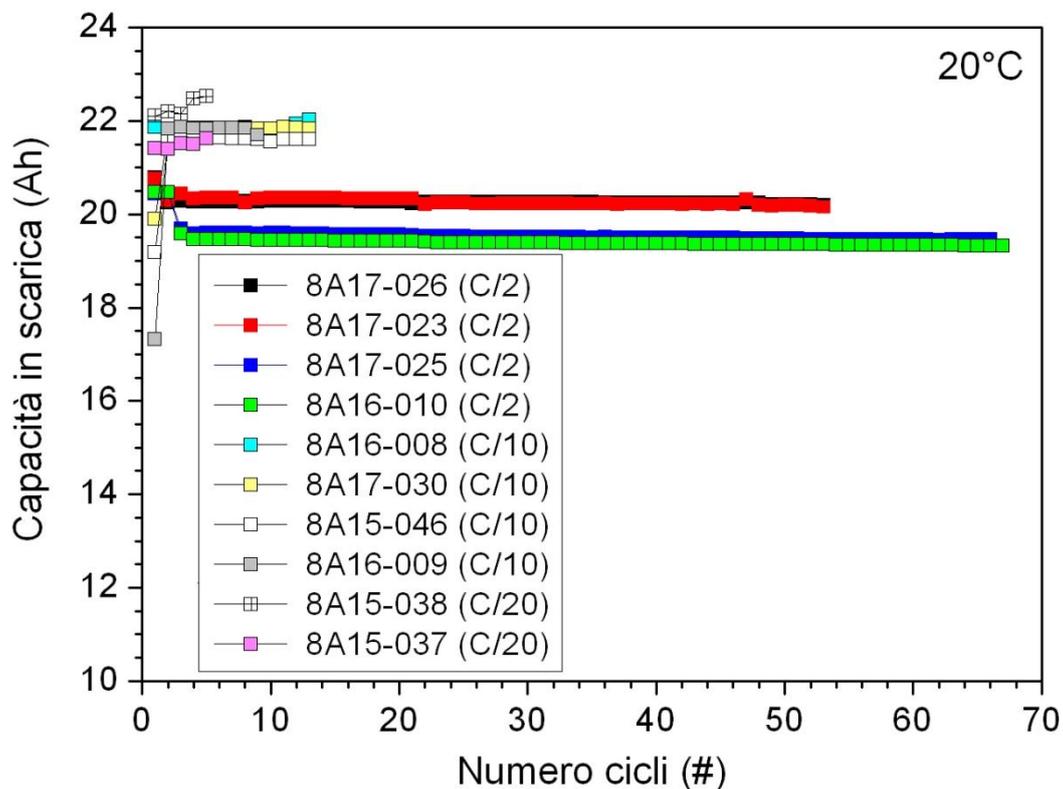


Figura 12. Evoluzione della capacità erogata in scarica in funzione del numero di cicli per le celle al litio EIG (20 Ah) a differenti regimi nominali di corrente (vedi legenda). T = 20°C.

La Figura 12 riporta l'evoluzione dell'energia per unità di peso (gravimetrica, pannello A) e volume (volumetrica, pannello B) erogata in scarica in funzione del numero di cicli. Analogamente a quanto illustrato per la capacità, tutte le celle investigate sono in grado di erogare valori di energia prossimi a quelli nominali (180 Wh/kg e 360 Wh/L, rispettivamente), anche a regimi di corrente medio-alti (C/2) e dopo prolungate ciclazioni al 100% DOD. Le celle forniscono oltre il 94% della loro energia iniziale dopo circa 70 cicli di carica/scarica a 10 A (C/2).

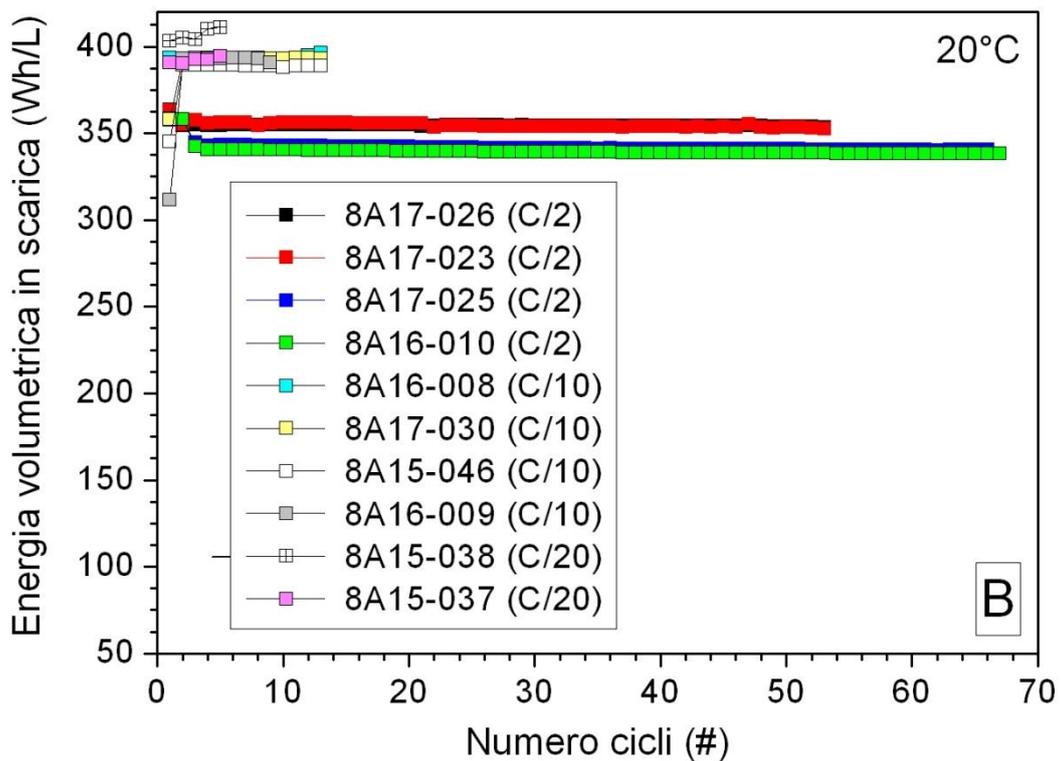
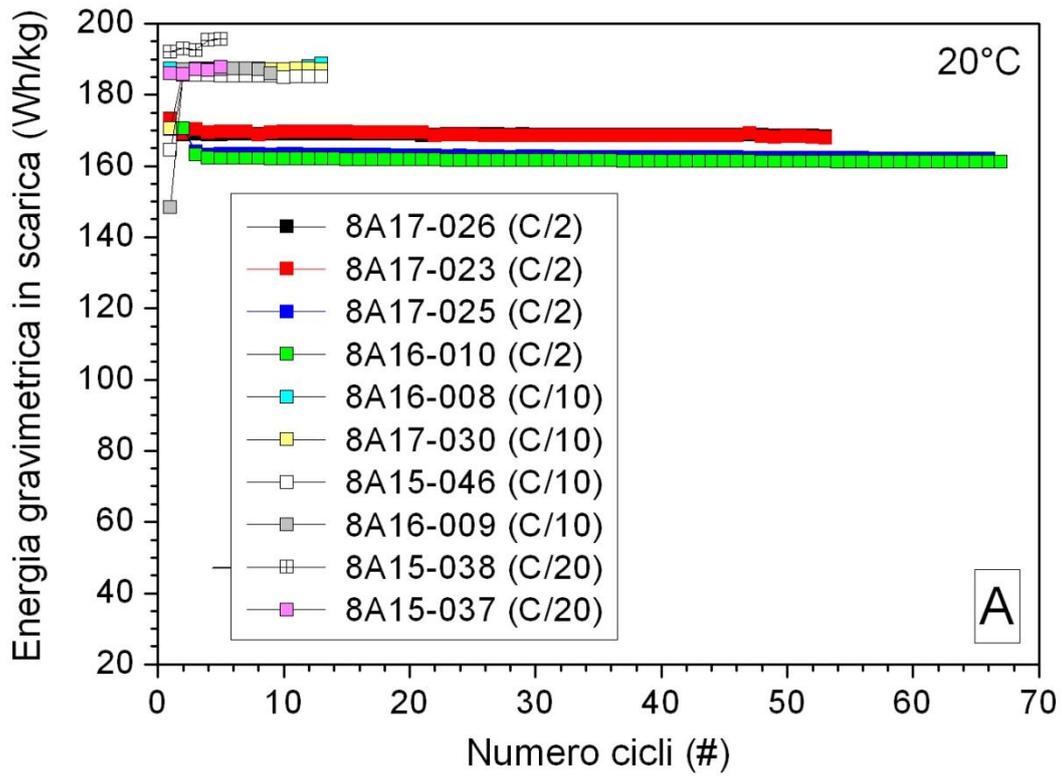


Figura 13. Evoluzione dell'energia gravimetrica (pannello A) e volumetrica (pannello B) erogata in scarica in funzione del numero di cicli per le celle al litio EIG (20 Ah) a differenti regimi nominali di corrente (vedi legenda). T = 20°C.

NECESSITÀ DI RICERCA E SVILUPPO – STUDIO DI FATTIBILITÀ SCIENTIFICA E TECNOLOGICA

Attualmente il mercato delle batterie litio-ione è praticamente nelle mani dei paesi asiatici, soprattutto per ciò che riguarda il mercato consumer. Non è possibile pensare a una concorrenza a tale produzione in quanto i costi industriali sono ormai estremamente bassi e non è pensabile fare grandi investimenti per avere eventuali piccoli ritorni economici. Molte sono invece le attività di ricerca e le industrie attive in tutto il mondo ma la produzione è limitata ad applicazioni di nicchia, tipo impieghi militari, aerospaziali, biomediche, ecc. dove sono più importanti le prestazioni del costo. Sono stati investiti enormi capitali (Usa, Germania, Giappone) per finanziare lo studio e lo sviluppo di nuovi sistemi di accumulo volti in maniera precipua verso la trazione elettrica e il livellamento di carico, dove le tecnologie attuali non sono ancora sufficienti a garantire adeguate prestazioni, economicità, sicurezza e di conseguenza, diffusione.

Gli accumulatori sono attualmente in una fase frenetica di studio in quanto le richieste di energia pulita che aiutino a rendere vivibili le città, si stanno facendo sempre più pressanti. Naturalmente vengono indagati tutti i sistemi che possano limitare l'inquinamento atmosferico e lo spreco di risorse connesso alla produzione di energia. In questo ambito si sta facendo sempre più spazio la richiesta di accumulo che consenta di raggiungere gli obiettivi fissati nei vari settori. Attualmente nel mondo, si stima che venga immagazzinata solo il 2.5% dell'energia prodotta (in Europa circa il doppio) ma tutti sono concordi nell'affermare che questa quota subirà presto una rapida impennata. Infatti attualmente l'energia viene in gran parte prodotta su larga scala, in pochi impianti localizzati a livello nazionale, e quindi distribuita. Ma l'inquinamento prodotto e i rischi associati alla produzione sono sempre meno accettati dalle popolazioni locali: di conseguenza la tendenza è quella di andare verso una produzione il più possibile delocalizzata e a basso impatto ambientale.

Cresce pertanto la richiesta di fonti di energia pulita, come il solare e l'eolico che sono, per loro natura, discontinue e necessitano quindi di un adeguato sistema che accumuli energia (sotto varie forme) quando è disponibile e la fornisca quando serve. Uno dei sistemi più adatti per questo servizio è certamente quello dell'accumulo elettrico locale dell'energia prodotta, interconnesso tramite "smart grid" alla rete elettrica.

La richiesta di energia dalla rete, come è ben noto, non è costante nel tempo e presenta enormi fluttuazioni durante il giorno, i giorni e le stagioni. Per soddisfare le richieste di potenza elettrica si dovrebbero dimensionare gli impianti di produzione per il picco massimo, con enorme spreco di investimenti e di energia nei periodi morti: è molto più economico disporre di impianti di produzione in grado di fornire potenze poco superiori alla media, accumulando energia quando la richiesta è bassa e a basso costo, e fornendola poi quando è necessario e a prezzi elevati.

Per il livellamento di carico attualmente si usano soprattutto il pompaggio dell'acqua in invasi alpini (PHS) e la compressione di aria in apposite caverne sotterranee di adatta morfologia (CAES). Però questi sistemi hanno alti costi di impianto, una bassa efficienza e soprattutto non possono essere installati ovunque ma solo in determinate configurazioni orografiche. Solo in parte viene utilizzato l'accumulo elettrico per questo scopo ma si presume che la sua importanza debba crescere nel tempo insieme al miglioramento della tecnologia.

Per le applicazioni suddette, quando si parla di accumulo elettrico, ci si riferisce in genere ad accumulatori al piombo acido che, per usi stazionari, dove l'ingombro e il peso hanno un'importanza relativa, per il loro basso costo, la loro affidabilità e la sicurezza sono spesso da preferire. Ma gli accumulatori al litio già ora, sono in grado di immagazzinare energie specifiche almeno 4-5 volte superiori, hanno una tensione molto più elevata (3-4 V contro 2), possono fornire potenze maggiori e stanno colmando velocemente il gap di

affidabilità e sicurezza e si prevede che in pochi anni possano in buona parte sostituire la vecchie batterie al piombo.

Un discorso a parte merita la trazione elettrica dove, già alla luce della tecnologia attuale, non ci sono alternative all'uso di accumulatori al litio, eventualmente accoppiati ad altri sistemi elettrochimici (fuel cell o supercapacitori) o a motori a combustione interna. Infatti in questo utilizzo la densità di energia (Wh/l) e la energia specifica (Wh/kg) rivestono una importanza primaria nella scelta. Le batterie al litio sembrano le uniche in grado di fornire una autonomia adeguata, circa 160 Km, per assicurare una buona mobilità in città e già sono state immesse sul mercato alcune auto completamente elettriche, a cui faranno seguito ben presto analoghe vetture di altri marchi. Molto deve essere comunque ancora fatto per assicurare una maggiore autonomia a queste auto, un costo più basso per rendere i veicoli elettrici veramente competitivi con quelli a combustione interna e con una elevata sicurezza intrinseca.

Particolare importanza avranno nello stimolare la domanda le decisioni politiche: infatti potrebbero essere decisivi incentivi ecologici mirati (finanziamenti diretti per l'acquisto) o indiretti (blocchi nei centri urbani per le auto inquinanti, targhe alterne, tasse ecologiche, ecc.) ma soprattutto la creazione di infrastrutture per la ricarica, possibilmente a prezzi accettabili e comparabili con i combustibili tradizionali.

Obiettivi tecnologici per lo sviluppo degli accumulatori al litio per le reti elettriche

Molte sono le direzioni in cui le attività di ricerca sugli accumulatori al litio dovranno indagare e fornire nuove risposte.

ELETTRODO POSITIVO

Il punto più debole a livello di prestazioni di cella è l'elettrodo positivo dove il materiale attivo non è ancora in grado di dare capacità adeguate a quelle del polo negativo. I nuovi materiali litiati di miscele di ossidi di metalli di transizione sembrano da questo punto di vista essere molto promettenti, come pure l'ossido di vanadio ottenuto via aerogel, V_2O_5 , potenzialmente in grado di erogare 700 Wh/kg.

Un altro aspetto molto importante da sviluppare, oltre alla capacità della cella è sicuramente quello dell'energia accumulabile della stessa che, come è noto, è direttamente proporzionale alla sua tensione. Già ora sono allo studio materiali in grado di fornire, accoppiati a un elettrodo di grafite, una tensione di 5 V, come lo spinello $LiFe_xMn_{2-x}O_4$ oppure $LiCo_{(1-x)/2}Mn_{(3-x)/2}O_4$. Si stanno sviluppando anche nuove classi di composti come vanadati, del tipo $LiNiVO_4$, manganati, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ e litio fosfati come $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$ e $LiNiPO_4$ e spinelli del tipo $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

ELETTROLITA

Anche gli elettroliti devono essere ampiamente sviluppati per supportare finestre di stabilità sempre più ampie, che vuol dire non decomporre a tensioni sempre più alte, assicurando una conducibilità molto elevata. La loro stabilità termica deve essere ampliata per renderli adatti ad un impiego ad alte temperature, oltre i 55°C che sono il limite attualmente indicato per evitare decomposizioni (come picco di temperatura, mentre come temperatura costante di utilizzo non si devono oltrepassare i 40°C).

LIQUIDI IONICI

Negli ultimi anni un nuovo filone di ricerca è stato aperto con l'introduzione dei liquidi ionici nelle batterie al litio.

Grandi risultati sono stati ottenuti finora, anche nel nostro laboratorio, ma il costo piuttosto alto ne ha frenato finora un utilizzo esteso. Sempre nuovi liquidi ionici dovranno essere sintetizzati per l'impiego in

batterie. Con produzioni industriali anche i costi verranno abbattuti e l'uso commerciale si prevede possa espandersi in maniera considerevole. Dovranno essere provate e approfondite le interazioni tra le miscele di liquidi ionici diversi e in differenti proporzioni. Molti studi saranno effettuati per sostituire gli attuali solventi con LI in modo da evitare il pericolo di evaporazione dei solventi e la loro esplosione.

ELETTRODO NEGATIVO

Naturalmente anche l'elettrodo negativo deve essere molto studiato, anche se qui il materiale ottimale esiste già, il litio metallico.

Il limite più grande all'uso di questo elemento come elettrodo negativo, sta proprio nella bassa ciclabilità del sistema che potrà essere migliorata con l'uso di additivi stabilizzanti e selettivi per il passaggio dello ione litio.

Il numero di cicli e la vita degli accumulatori devono essere ancor più migliorati, insieme alla loro capacità.

SICUREZZA

Il problema che però appare più penalizzante per l'uso degli accumulatori al litio è la loro sicurezza: infatti in caso di sovraccarica o di alte temperature, le batterie litio-ione possono dare luogo alla decomposizione del solvente con sviluppo di gas e possibilità di esplosioni. A questo già da tempo si è ovviato aggiungendo ad ogni cella un microchip che ha il compito di impedire sovraccariche e sovra scariche e possono essere inseriti carichi di rottura, che in caso di sovra pressione, aprono la cella di fatto disattivandola. Un'altra sicurezza intrinseca in cui ci si sta muovendo è quella di aggiungere un additivo che possa, in caso di innalzamento della temperatura oltre valori consentiti, in genere da -20°C a 40°C durante l'esercizio e 55°C come picco, polimerizzare l'elettrolita e evitare la decomposizione dello stesso. Oppure sono allo studio additivi che migliorino la superficie solida dell'interfase, altri che fanno precipitare le impurezze presenti, altri ancora che riducono l'infiammabilità: ancora esistono additivi che provocano un aumento della conducibilità e altri che proteggono dalle sovraccariche (in caso di problemi al microchip).

Un altro problema che finora ha impedito un rapido diffondersi degli accumulatori al litio nella trazione elettrica è la lentezza della carica, normalmente di varie ore. Però già adesso esistono prototipi di batterie al litio in grado di ricaricare il sistema in 5 minuti fino alla capacità dell'80%.

Infine ultimo fattore preso in considerazione ma di primaria importanza è il costo che non è ancora competitivo per sostituire i motori a combustione interna.

CONCLUSIONI

L'indagine ha mostrato che i sistemi di accumulo basati su batterie al litio sono oggetto di intense attività di ricerca, sviluppo e produzione industriale in una molteplicità di campi che spaziano dall'elettronica di consumo fino alle applicazioni di taglie sempre più grandi per i veicoli a trazione elettrica fino ai grandi impianti per le reti elettriche, dove l'accumulo si sta sempre più spostando dai grandi impianti di generazione centralizzata verso gli utenti finali, con lo sviluppo della generazione distribuita e delle "smart grids". In particolare, l'uso in sistemi con fonti rinnovabili sembra essere tra i sistemi maggiormente privilegiati dall'applicazione di queste tecnologie.

Le batterie al litio presentano ancora limiti tecnologici, di sicurezza ed economici con la necessità di rafforzare le sfide scientifiche e tecnologiche attuali per arrivare al pieno sviluppo ed alla diffusione di tali batterie a tutti i settori potenzialmente interessati. In aggiunta è risultato abbastanza evidente dalle esperienze e conoscenze attuali che le batterie a base di litio presentano problemi di sicurezza nelle fasi di

fabbricazione, uso e riciclaggio. Nelle applicazioni è quindi necessario utilizzare dispositivi elettronici, non ancora pienamente sviluppati, di gestione e controllo di ogni singola cella (o piccoli gruppi fino ai moduli), insieme ad un sistema di controllo termico per garantire il mantenimento delle condizioni ottimali di funzionamento (solitamente un determinato intervallo di temperatura) delle singole celle nelle diverse condizioni operative, anche estreme.

Questi problemi sono ancora non ben esplorati nel caso in cui si tratta di produrre ed assemblare sistemi di grandi dimensioni, che sono quelli che potranno utilizzarsi nelle reti elettriche. Le attività di ricerca e sviluppo sui materiali più interessanti per le applicazioni nelle reti elettriche, con numerose funzioni ed opportunità offerte dall'evoluzione dell'attuale sistema elettrico, dovranno inoltre essere sempre più sostenuti da attività di validazione sperimentale in laboratorio ed in casi reali per poter meglio favorire lo sviluppo tecnologico e la produzione industriale e, nel contempo, valutare compiutamente i benefici per gli utilizzatori in modo da favorirne l'introduzione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] P. Kurzweil, K. Brandt, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5, (2009)1
- [2] T. B. Reddy, S. Hossain, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, (2002)34.1
- [3] G. M. Ehrlich, Lithium-Ion Batteries, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, (2002)35.1
- [4] M. Ue Electrolytes: Nonaqueous, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5, (2009)71
- [5] D. Aurbach, A. Zaban, Journal of Electroanalytical Chemistry 348 (1993)155
- [6] D. Aurbach, A. Zaban, Electrochimica Acta 39(1994)51
- [7] K. Kanamura, T. Ogakawa, Z. Takehara, Journal of Power Sources 57 (1995)119
- [8] K. Kanamura, H. Takezawa, S. Shiraishi, Z. Takehara, Journal of Electrochemical Soc. 144 (1997)1900
- [9] K. Xu, Chemistry Review 104 (2004)4303
- [10] S. Zhang, Journal of Power Sources 162 (2006)1379
- [11] D. Aurbach, O. Chusid Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5, (2009)92
- [12] M. Pasquali, S. Passerini, G. Pistoia, Lithium-Ion Batteries: Science and Technology, Springer, New York (2009)315
- [13] B. Scrosati, W.A. van Schalkwijk, Advances in lithium-Ion Batteries (2002)251.
- [14] D. Aurbach, Journal of Power Sources, 146 (2005) 71
- [15] H. Tanji, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5, (2009)356
- [16] H. Matsuyama, M. M. Kim, D. R. Lloyd, Journal of Membrane Science 204 (2002) 413
- [17] J. M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359
- [18] Y. Xia, M. Yoshio, Lithium-Ion Batteries: Science and Technology, Springer, New York (2009) 361
- [19] B. Ammundsen, Lithium-Ion Batteries: Science and Technology, Springer, New York (2009)381
- [20] J. B. Kerr, Lithium-Ion Batteries: Science and Technology, Springer, New York (2009)617
- [21] R. A. Huggins, Advanced batteries: Materials Science Aspects, Springer, New York (2009)123
- [22] R. A. Huggins, Advanced batteries: Materials Science Aspects, Springer, New York (2009)339
- [23] P. Wasserscheid, W. Keim Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 3772.
- [24] R.D. Rogers, K.R. Seddon Eds., Ionic Liquids-Industrial Application to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818; Oxford University Press (2002).
- [25] M.J. Earle, K.R. Seddon, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1391.
- [26] J.L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. 124(2002) 14247.
- [27] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, Chem. Rev. 102 (2002) 3667.
- [28] A.I. Bhatt, I. May, V.A. Volkovich, M.E. Hetherington, B. Lewin, R.C. Thied, N. Ertok, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 4532 (2002).

- [29] S. Panozzo, M. Armand, O. Stephan, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 679.
- [30] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Gratzel, Chem. Comm. 2972 (2002).
- [31] J. Fuller, A.C. Breda, R.T. Carlin, J. Electroanal. Chem. 459 (1998) 29.
- [32] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kunawa, T. Nukuda, Y. Aihara, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A695.
- [33] H. Sakaebe, H. Matsumoto, Electrochem. Commun. 5 (2003) 594.
- [34] A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4024.
- [35] A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, Electrochim. Acta 50 (2005) 2233.
- [36] Y.S. Fuang and R.Q. Zhou, J. Power Sources 81 (1999) 891.
- [37] J.-H. Shin, W.A. Henderson, and S. Passerini, Electrochem. Commun. 5 (2003)1016.
- [38] A. Lewandowski and A. Swiderska, Solid State Ionics 169 (2004) 21.
- [39] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, Electrochem. Solid-state Letters 8 (2005)A125.
- [40] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A978.
- [41] J.-H. Shin, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, Electrochim. Acta 50 (2005) 3859.
- [42] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Scaccia, P.P. Prosini and S. Passerini, J. Power Sources 156 (2006) 560.
- [43] J.-H. Shin, W.A. Henderson, C. Tizzani, S. Passerini, S.-S. Jeong, and K.-W. Kim, J. Electrochem. Soc. 153(9) (2006) A1649.
- [44] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini; Electrochim. Acta, in stampa.
- [45] Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Chem. Eur. J. 12 (2006) 2196.
- [46] V.R. Koch, C. Nanjundiah, G.B. Appetecchi, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L116.
- [47] D.R. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth, P. Meakin and N. Amini, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 4164.
- [48] D.R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth, Nature (London) 402 (1999) 792.
- [49] G. B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, D. Zane, F. Alessandrini, and S. Passerini, Electrochim. Acta, 5 (2009)1325.
- [50] E. Paillard, Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, and S. Passerini; J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A891.
- [51] G.-T. Kim, G.B. Appetecchi, M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, ECS Transactions, 25(36) (2010) 127.
- [52] G.B. Appetecchi, M. Montanino, A. Balducci, S F. Lux, M. Winter and S. Passerini, J. Power Sources, 192 (2009) 599.
- [53] S.F. Lux, M. Schmuck, G.B. Appetecchi, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, J. Power Sources, 192 (2009) 606.
- [54] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini and S. Passerini, ECS Transactions, 25(36) (2010) 49.
- [55] G.-T. Kim, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, and S. Passerini; J. Power Sources, 171 (2007) 861.
- [56] G.B. Appetecchi, G.-T. Kim, M. Montanino, F. Alessandrini and S. Passerini, ECS Transactions, 11 (2008) 119.
- [57] G.B. Appetecchi, C. Tizzani, S. Scaccia, F. Alessandrini and S. Passerini, J. Electrochem. Society, 153(9) (2006) A1685.
- [58] I. Nicotera, C. Oliviero, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, and S. Passerini; J. Physical Chemistry B, 109 (2005) 22184.
- [59] S. Randstrom, G.B. Appetecchi, C. Lagergreen, A. Moreno, S. Passerini; Electrochem.

- Commun., 53 (2008) 1837.
- [60] S. Randstrom, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini; Electrochim. Acta, 53 (2008) 6397.
- [61] Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino and S. Passerini; J. Physical Chemistry B, 112 (2008) 13580
- [62] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, G.B. Appetecchi, M. Carewska, S. Passerini; J. Chemical Physics, 130 (2009) 164521.
- [63] F. Castiglione, M. Moreno, G. Raos, A. Formulari, A. Mele, G.B. Appetecchi, S. Passerini; J. Physical Chemistry B, 113 (2009) 10750.
- [64] P. Johansson, L.E. Fast, A. Matic, G.B. Appetecchi, and S. Passerini; J. Power Sources, 195 (2010) 2074.
- [64] F. Castiglione, G. Raos, G.B. Appetecchi, M. Montanino S. Passerini, M. Moreno, A. Famulari and A. Mele; J. Physical Chemistry Chemical Physics, 12 (2010) 1784.
- [65] M. Kunze, M. Montanino, G.B. Appetecchi, S.S. Jeong, M. Schoenhoff, M. Winter, S. Passerini; J. Physical Chemistry A, 114 (2010) 1776.
- [66] Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, S. Passerini; J. Physical Chemistry C, 114 (2010) 6201.
- [67] G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini: Advances in Science and Technology (Trans Tech Publications), 72 (2010) 315.
- [67] S. Passerini, F. Alessandrini, G.B. Appetecchi and M. Conte; ECS Transactions, 1 (2006) 67.
- [68] C. Tizzani, G.B. Appetecchi, M. Carewska, G.-T. Kim and S. Passerini; Australian Journal of Chemistry, 60 (2007) 47-50.
- [69] J. Rymarczyk, M. Carewska, G.B. Appetecchi, D. Zane, F. Alessandrini and S. Passerini ; European Polymer Journal, 44 (2008) 2153.
- [70] G.B. Appetecchi, G.T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meazza; J. Power Sources, 195 (2010) 3668.
- [71] G.T. Kim, G.B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini; J. Power Sources, 195 (2010) 6130.