



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio di sistemi avanzati di accumulo di energia quali
supercondensatori e sistemi di accumulo misti (batterie +
supercondensatori)

E. Tironi, L. Piegari, V. Musolino. S. Grillo



Report RdS/2011/34

STUDIO DI SISTEMI AVANZATI DI ACCUMULO DI ENERGIA QUALI SUPERCONDENSATORI E SISTEMI DI ACCUMULO MISTI (BATTERIE + SUPERCONDENSATORI)

E. Tironi, L. Piegari, V. Musolino, S. Grillo (Dipartimento di Elettrotecnica – Politecnico di Milano)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Studio per lo sviluppo di materiali innovativi per il risparmio di energia nel settore elettrico con particolare attenzione ai materiali per i mezzi di trasporto collettivi: Nuovi materiali e componenti innovativi per i mezzi di trasporto

Responsabile Progetto: Giovanni Pede, ENEA

Inquadramento programmatico.

Il Presente Report si inquadra nella Ricerca di Sistema Elettrico svolta dall'ENEA nell'ambito del relativo Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA.

La Ricerca di Sistema ha come obiettivo l'innovazione del Sistema Elettrico per migliorarne l'economicità, la sicurezza e la compatibilità ambientale, assicurando al Paese le condizioni per uno sviluppo sostenibile.

Per lo svolgimento delle attività di ricerca e sviluppo previste dal Piano Triennale della Ricerca di Sistema Elettrico il Ministero dello Sviluppo Economico ha stipulato Accordi di Programma con ENEA, CNR ed ERSE.

Le attività sono finanziate attraverso un fondo alimentato dalla componente A5 della tariffa di fornitura dell'energia elettrica, il cui ammontare viene stabilito dall'Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas.

Nell'Accordo di Programma sono previsti temi di ricerca fondamentale e studi di carattere sistemico e prenormativo a totale beneficio dell'utente di sistema elettrico nazionale.

Le ricerche sono condotte dall'ENEA in collaborazione con le principali Istituzioni universitarie nazionali (oltre 28 Atenei e 65 diversi Dipartimenti coinvolti) e con le partecipate SOTACARBO e FN Nuove Tecnologie Avanzate. Nell'ambito dell'Accordo di Programma Triennale, l'ENEA ha terminato le attività terzo anno di attività.

L'accordo è meglio definito da un piano annuale di realizzazione, suddiviso in Attività. Ogni attività ha un contesto scientifico-programmatico di riferimento, suddiviso in aree e tematiche di ricerca, in ognuna delle quali sono definiti specifici progetti di ricerca, a loro volta suddivisi in obiettivi da perseguire.

Nel dettaglio, l'inquadramento programmatico completo del presente report è il seguente:

Accordo di Programma MSE-ENEA: Attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale

Piano Triennale 2006-2008

Piano annuale di realizzazione Terza annualità (2008-2009): da realizzarsi tra l'ottobre 2010 ed il settembre 2011

Attività: Risparmio di energia elettrica nei mezzi di trasporto: nuovi materiali e componenti innovativi per i mezzi di trasporto

Area di riferimento: razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Tematica di ricerca: risparmio di energia elettrica nei mezzi di trasporto elettrici

Progetto 3.5: studio per lo sviluppo di materiali innovativi per il risparmio di energia nel settore elettrico con particolare attenzione ai materiali per i mezzi di trasporto collettivi: nuovi materiali e componenti innovativi per i mezzi di trasporto

Obiettivo B: Sviluppo di altri sistemi avanzati di accumulo di energia

Indice

Capitolo 1 – Analisi comparativa delle tipologie di accumulo elettrico per trazione.....	6
1 Introduzione.....	6
2 Specifiche dei sistemi di accumulo nei veicoli a trazione elettrica.....	7
3 Tecnologie atte all'accumulo di energia elettrica.....	10
3.1 Fuel cell.....	11
3.2 Batterie elettrochimiche	12
3.2.1 Batterie Piombo-acido	14
3.2.2 Batterie Nichel	14
3.2.3 Batterie al Litio.....	15
3.3 Supercondensatori	17
3.3.1 Classificazione in funzione del materiale impiegato per la costituzione degli elettrodi 19	
3.3.2 Classificazione per il tipo di elettrolita.....	20
3.3.3 Elettrolita organico	20
3.3.4 Elettrolita acquoso.....	20
3.3.5 Elettrolita solido.....	21
4 Accumuli innovativi: Supercondensatori e Batterie agli ioni di litio.....	21
4.1 Applicazioni industriali dei supercondensatori.....	21
4.1.1 Energie rinnovabili: impianti eolici.	22
4.1.2 UPS industriali	22
4.1.3 Automotive	23
4.1.4 Trasporto ferroviario.....	25
4.1.5 Movimentazione industriale.	26
4.2 Evoluzione tecnologica: attuali linee di ricerca e sviluppo.	27
4.2.1 Supercondensatori.....	27
4.2.2 Batterie al litio.....	30
5 Individuazione dei limiti e degli impieghi della tecnologia a supercondensatore e delle batterie elettrochimiche tradizionali nella trazione elettrica.....	33
6 Riferimenti	34
Capitolo 2 – Indagine di fattibilità tecnico-economica di un accumulo misto per usi di trazione. ...	36

1	Introduzione.....	36
2	Studi sull'invecchiamento delle batterie	36
2.1	Introduzione	36
2.2	Analisi degli studi di invecchiamento	37
2.2.1	Modelli chimico-fisici	38
2.2.2	Modelli a capacità "pesata"	40
2.2.3	Modelli ad evento	42
2.3	Conclusioni	43
3	Dimensionamento degli accumuli e loro controllo.....	45
3.1	Criteri di dimensionamento	45
3.2	Possibile gestione combinata di batterie e supercondensatori.....	47
4	Analisi di fattibilità tecnico-economica accoppiamento batterie-supercondensatori.....	51
4.1	Criteri generali.....	51
4.2	Esempio di analisi di fattibilità	53
5	Conclusioni.....	58
6	Riferimenti bibliografici.....	58

Capitolo 1 – Analisi comparativa delle tipologie di accumulo elettrico per trazione

1 Introduzione

La disponibilità, impiego e sfruttamento delle risorse primarie ha portato, negli ultimi 30 anni, ad una crescente attenzione all'aspetto dell'efficienza energetica ed al problema dell'inquinamento legato a tutti i processi di trasformazione e utilizzo dell'energia. Come mostrato in Figura 1.1 il settore dei trasporti pesa circa il 30% sui consumi finali della nazione Italia.

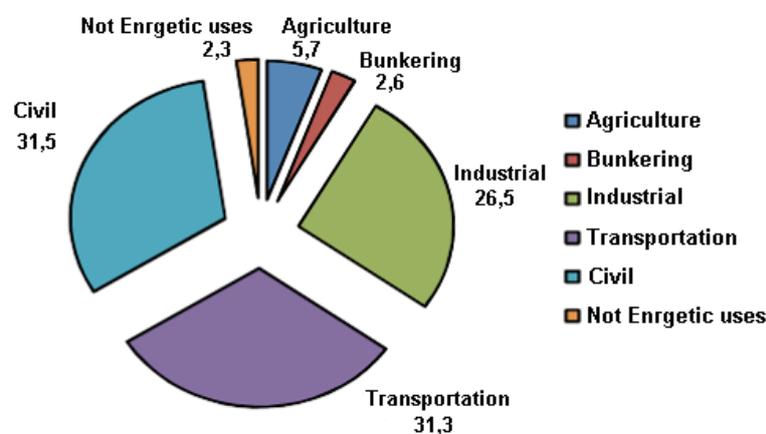


Figura 1.1 – Consumi finali di energia per settore espressi in percentuale, anno 2008, nazione Italia [1].

Un altro dato altrettanto interessante è mostrato in Figura 1.2, dove l'analisi previsionale di crescita della popolazione a livello mondiale mostra come per il 2020 si possa prevedere un sorpasso della popolazione urbana rispetto a quella rurale.

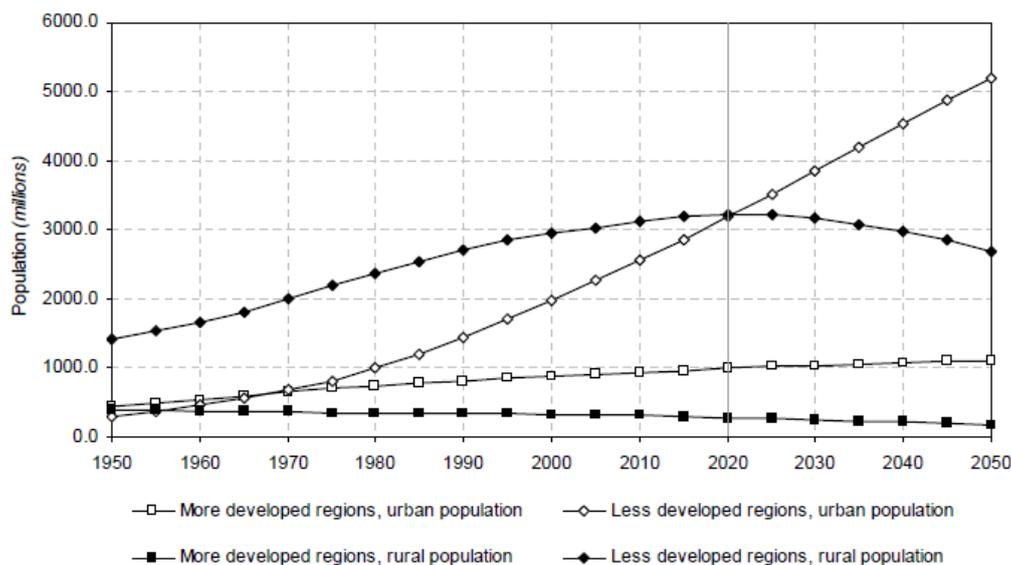


Figura 1.2 – Popolazione urbana e rurale a livello mondiale: previsioni di crescita [2].

Tale dato esalta ulteriormente l'attenzione e la necessità di una mobilità sostenibile che, tra le diverse soluzioni a disposizione, può essere affrontata attraverso l'ausilio di veicoli a propulsione elettrica. I vantaggi di tale soluzione sono molteplici tra cui la possibilità di evitare o comunque ridurre l'emissione dei gas di combustione all'interno delle città, la possibilità di recuperare l'energia di frenatura e, infine, la disponibilità di veicoli particolarmente silenziosi. Sin dalla nascita, a fine 1800, dei veicoli stradali a trazione puramente elettrica, il maggior problema si concentrava nella disponibilità di energia, in termini di densità energetica, da parte dell'accumulatore elettrochimico utilizzato. Al fine di ovviare tale problematica e sfruttare in ogni caso i vantaggi derivanti dall'utilizzo della propulsione elettrica in termini di prestazioni superiori di coppia ed efficienza rispetto ai motori endotermici, negli ultimi 15 anni si è cominciato ad affiancare la trazione elettrica a quella tradizionale endotermica. Tale filosofia di sistema, nota come trazione ibrida, ha il pregio di disporre in ogni caso a bordo veicolo di un serbatoio di energia ad alta densità (carburante) che ne assicura l'autonomia e, dall'altro lato, di una trazione elettrica e del relativo accumulo atto a realizzare le funzioni in precedenza descritte. Di contro, indipendentemente dalla configurazione ibrida utilizzata, aumenta la complessità e quindi il costo di tale sistema.

2 Specifiche dei sistemi di accumulo nei veicoli a trazione elettrica

La varietà di soluzioni realizzabili nei veicoli a trazione elettrica può essere riassunta principalmente in tre categorie:

- Veicoli puramente elettrici (EV)
- Veicoli ibridi (HEV)
- Veicoli ibridi plug in (PHEV).

La distinzione tra le tre categorie risiede principalmente nelle caratteristiche del serbatoio di energia da impiegare al fine di svolgere la funzione prevista dal veicolo stesso. I veicoli puramente elettrici sono caratterizzati dal solo accumulo di energia elettrica al quale sono demandate tutte le funzioni di trazione, risulta quindi chiaro che le prestazioni di autonomia sono strettamente legate alle caratteristiche del pacco batteria impiegato; nei veicoli ibridi l'accumulo di energia elettrica, a seconda della dimensione (distinzione tra veicolo ibrido Micro, Mild e Strong), deve svolgere una missione di trazione in puro elettrico limitata a un massimo di 1km, ed infine, i veicoli plug-in sono caratterizzati da una trazione ibrida in cui la missione puramente elettrica è normalmente limitata ad un massimo di 70km. La differenza tra veicoli ibridi e ibridi plug-in risiede nella possibilità per i secondi di una ricarica dell'accumulo elettrico anche dalla tradizionale rete di alimentazione elettrica, mentre per i veicoli ibridi l'accumulo elettrico può ricevere energia esclusivamente dalla sorgente endotermica o dalle fasi di frenatura. In Figura 2.1 è riportata la classificazione dei veicoli elettrici in funzioni delle caratteristiche del sistema di accumulo in termini di densità di energia e di potenza.

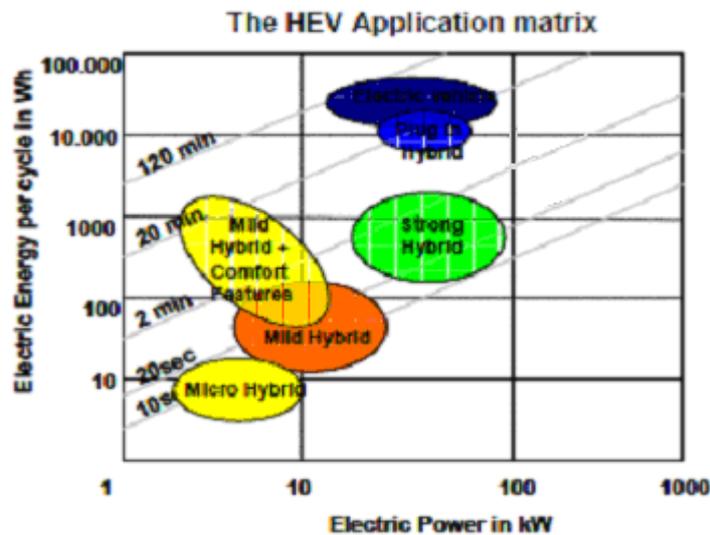


Figura 2.1 – Classificazione dei veicoli elettrici in funzione delle caratteristiche del sistema di accumulo elettrico.

Il grafico riportato in Figura 2.1 mostra chiaramente come le specifiche del sistema di accumulo sono intrinsecamente differenti secondo la tipologia di veicolo e della funzione che tale sistema deve svolgere. A tal proposito il consorzio americano FreedomCar, costituito dai produttori di veicoli americani (Chrysler, Ford e General Motor) e riconosciuto di una certa autorevolezza a livello internazionale essendo partner del DoE (Department of Energy), ha formulato delle specifiche relative al sistema di accumulo in termini di prestazione, efficienza e durata di vita in funzione dell’applicazione. In particolare in Tabella 2.1, Tabella 2.2 e Tabella 2.3, sono riportate le specifiche elaborate dal consorzio relativamente alle caratteristiche dei sistemi di accumulo elettrico in funzione dell’applicazione di veicolo elettrico in esame.

Tabella 2.1 – Specifiche tecniche relative ai veicoli puramente elettrici (EV) elaborate da FreedomCar e riportate in [3].

Parameter	Units	Minimum Goals for Long Term Commercialization	Long Term Goal
Power Density	W/L	460	600
Specific Power – Discharge	W/kg	300	400
Specific Power - Regeneration	W/kg	150	200
Energy Density - C/3 Discharge Rate	Wh/L	230	300
Specific Energy - C/3 Discharge Rate	Wh/kg	150	200
Specific Power/Specific Energy Ratio		2:1	2:1
Total Pack Size	kWh	40	40
Life	Years	10	10
Cycle Life - 80% DOD	Cycles	1000	1000
Power & Capacity Degradation	% of rated spec	20	20
Selling Price - 25,000 units @ 40 kWh	\$/kWh	<150	100
Operating Environment	°C	-40 to +50 20% Performance Loss (10% Desired)	-40 to +85
Normal Recharge Time	hours	6 (4 Desired)	3 to 6

Parameter	Units	Minimum Goals for Long Term Commercialization	Long Term Goal
High Rate Charge		20-70% SOC in <30 minutes @ 150W/kg (<20min @ 270W/kg Desired)	40-80% SOC in 15 minutes
Continuous discharge in 1hour - No Failure	% of rated energy capacity	75	75

Tabella 2.2 – Specifiche tecniche relative ai veicoli ibridi Plug In elaborate da FreedomCar e riportate in [3].

Characteristics at EOL (End of Life)	Units	High Power/Energy Ratio Battery	High Energy/Power Ratio Battery
Reference Equivalent Electric Range	miles	10	40
Peak Pulse Discharge Power (10 sec)	kW	45	38
Peak Regen Pulse Power (10 sec)	kW	30	25
Available Energy for CD (Charge Depleting) Mode, 10 kW Rate	kWh	3.4	11.6
Available Energy for CS (Charge Sustaining) Mode	kWh	0.5	0.3
Minimum Round-trip Energy Efficiency (USABC HEV Cycle)	%	90	90
Cold cranking power at -30°C, 2 sec - 3 Pulses	kW	7	7
CD Life / Discharge Throughput	Cycles/MWh	5,000 / 17	5,000 / 58
CS HEV Cycle Life, 50 Wh Profile	Cycles	300000	300000
Calendar Life, 35°C	year	15	15
Maximum System Weight	kg	60	120
Maximum System Volume	Liter	40	80
Maximum Operating Voltage	Vdc	400	400
Minimum Operating Voltage	Vdc	>0.55 x Vmax	>0.55 x Vmax
Maximum Self-discharge	Wh/day	50	50
System Recharge Rate at 30°C	kW	1.4 (120V/15A)	1.4 (120V/15A)
Unassisted Operating & Charging Temperature Range	°C	-30 to +52	-30 to +52
Survival Temperature Range	°C	-46 to +66	-46 to +66
Max. Current (10 sec pulse)	Amps	300	300
Maximum System Production Price @ 100k units/yr	\$	1700	3400

Tabella 2.3 – Specifiche tecniche relative ai veicoli elettrici ibridi (HEV) elaborate da FreedomCar e riportate in [3].

Characteristics	Units	Minimum value	Maximum value
Pulse discharge power	kW	25 (for 10 seconds)	40 (for 10 seconds)
Maximum regenerating pulse	10 s; kW	20 (50 Wh pulse)	35 (97 Wh pulse)
Total available energy	kWh	0.3	0.5
Round trip efficiency	%	>90-25 Wh cycle	>90-50 Wh cycle
Cycle life for specified SOC increments	cycles	300k 25-Wh cycle (7.5 MWh)	300k 50-Wh cycle (15 MWh)
Cold-cranking power at -30°C (three 2-sec pulses, 10-s rests between)	kW	5	7
Calendar life	years	15	15
Maximum weight	kg	40	60

Characteristics	Units	Minimum value	Maximum value
Maximum volume	liters	32	45
Production price @ 100k units/year	\$	500	800
Maximum operating voltage	V	<400 maximum	<400 maximum
Minimum operating voltage	V	>0.55 × Vmax	>0.55 × Vmax
Maximum self-discharge	Wh/d	50	50
Operating temperature	°C	-30 to +52	-30 to +52
Survival temperature	°C	-46 to +66	-46 to +66

I dati riportati nelle tre tabelle, in accordo a quanto indicato in Figura 2.1, mostrano come le prestazioni richieste al sistema di accumulo elettrico in termini di densità di energia, cicli di vita e condizioni operative ambientali siano via via crescenti e differenti secondo il concetto di veicolo considerato (ibrido vs. totalmente elettrico, passando per un veicolo plug in).

3 Tecnologie atte all'accumulo di energia elettrica nella trazione.

In accordo alla precedente analisi è evidente come le tecnologie atte a soddisfare i diversi requisiti di veicolo elettrico siano differenti in funzione della missione richiesta. Un primo criterio efficace per la scelta del sistema è quello di conciliare le caratteristiche di potenza ed energia (diagramma di Ragone), Figura 3.1, del sistema di accumulo con le specifiche della missione da realizzare.

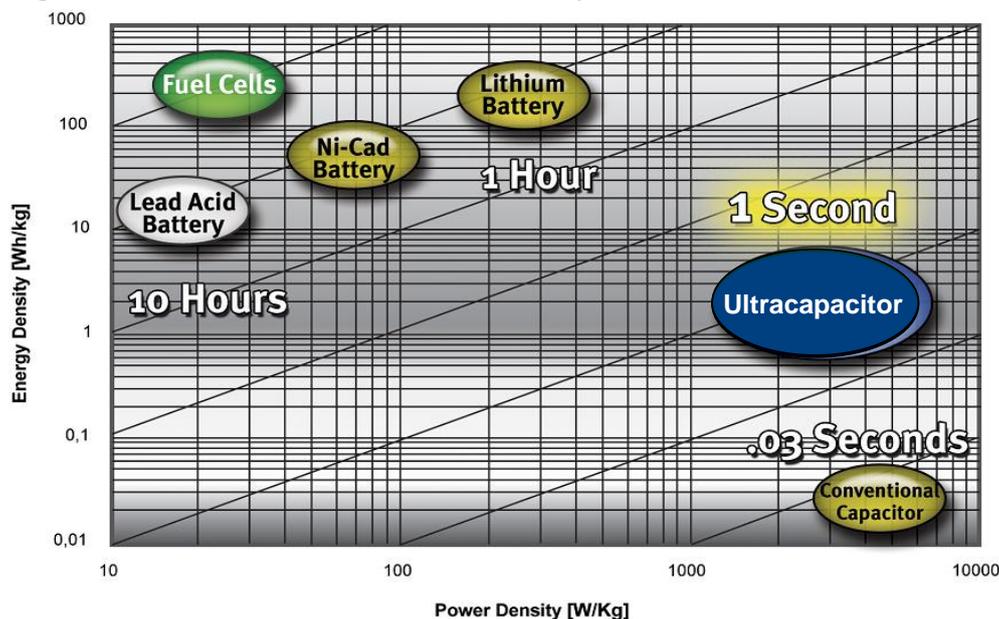


Figura 3.1 – Diagramma di Ragone di diverse tecnologie di accumulo per la trazione elettrica.

Dall'analisi di Figura 2.1 e Figura 3.1 è evidente come in prima analisi le tecnologie di accumulo atte a soddisfare i requisiti dei veicoli elettrici siano:

- Fuel cells (veicoli puramente elettrici)
- Batterie elettrochimiche: litio, Nichel-Cadmio, Piombo (veicoli puramente elettrici, plug-in, ibridi)
- Supercondensatori (veicoli ibridi).

Questa prima distinzione non esclude tutte le configurazioni miste di sistemi di accumulo dove, per esempio, in un veicolo puramente elettrico la batteria elettrochimica è supportata da un sistema di accumulo a supercondensatore per la gestione dei picchi di potenza al fine di migliorare la gestione e quindi la durata della batteria elettrochimica stessa.

3.1 Fuel cell

La fuel cell è un sistema elettrochimico in cui l'energia elettrica è prodotta attraverso una reazione chimica di ossidoriduzione. Tale sistema, Figura 3.2, è aperto, nel senso che sia l'anodo che il catodo fungono da supporto alla reazione elettrochimica e al trasferimento di carica, mentre i reagenti e i prodotti della reazione devono essere rispettivamente apportati e rimossi dal sistema in modo continuativo affinché la reazione possa avvenire.

Tra le diverse tecnologie di celle a combustibile sviluppate, le uniche oggi adatte alla trazione elettrica sono le PEM (Polymer Electrolyte Membrane or Proton Exchange Membrane). La membrana polimerica presenta alcune proprietà uniche poiché è impermeabile ai gas ma conduttiva ai protoni. La membrana, che svolge quindi la funzione di elettrolita, è compressa tra due elettrodi porosi.

La principale motivazione che rende appetibile tale tecnologia a fuel cell rispetto le altre, risiede nella maggiore stabilità meccanica e nella bassa temperatura di esercizio intorno ai 60-120°C.

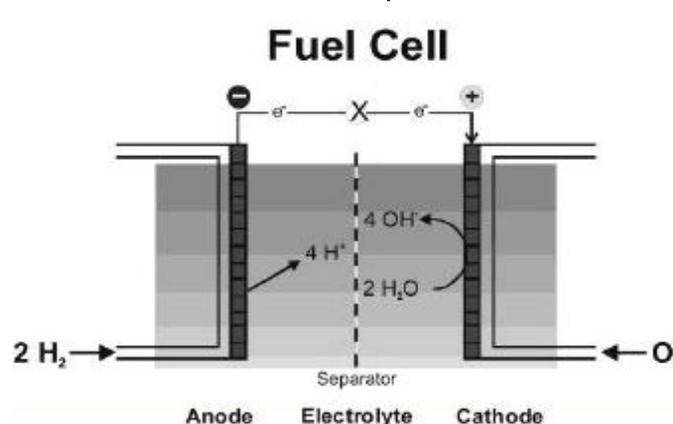


Figura 3.2 – Rappresentazione schematica di una fuel cell [4].

Un veicolo con trazione a fuel cell presenta un rendimento maggiore rispetto a un veicolo con motore endotermico. Confrontando inoltre l'intero range di variazione della potenza erogata dai due dispositivi messi a confronto, Figura 3.3, si nota come un motore endotermico presenta un punto di massimo rendimento ad una potenza erogata pari al 70-90% della potenza massima [5], le fuel cells mostrano il massimo rendimento a carichi parziali [6]. Tenendo conto che i motori per la trazione veicolare si trovano ad operare prevalentemente a carichi parziali, il rendimento ottenibile adottando una soluzione fuel-cell può essere anche doppio rispetto all'equivalente soluzione endotermica [7].

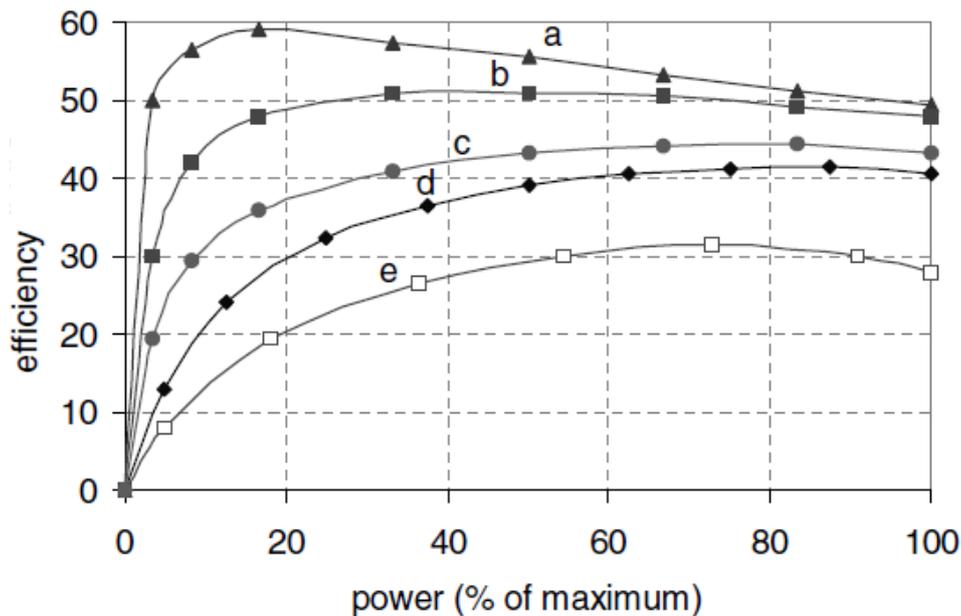


Figura 3.3 – Confronto tra l'efficienza di una cella a combustibile PEM e quella di un motore a combustione interna: a) fuel cell operante a bassa temperatura e bassa pressione, b) fuel cell operante a alta temperatura e alta pressione, c) sistema fuel cell con sistema di trattamento del combustibile a bordo, d) motore a combustione interna con iniezione a pressione (diesel), e) motore a combustione interna con iniezione tradizionale [7].

La principale limitazione nell'utilizzo dell'idrogeno nel settore dei trasporti è principalmente legato allo stoccaggio a bordo. L'idrogeno può essere compresso sotto forma di gas liquido o in idrati metallici. L'idrogeno compresso risulta in ogni caso ingombrante in quanto ad una pressione di 450 bar occupa circa 40-50 litri per 1 kg. A questo va aggiunto il sistema di isolamento capace di mantenere l'idrogeno a bassa temperatura.

Un'altra problematica è quella legata alle condizioni ambientali operative nel range di temperatura (-40°C +50°C). Specialmente alle basse temperature il problema della temperatura di congelamento dell'acqua non può essere sottovalutato essendo l'acqua essenziale per la conduttività ionica della membrana.

3.2 Batterie elettrochimiche

Il principio di funzionamento di una batteria elettrochimica non è molto differente rispetto quello di una fuel cell, in quanto la struttura consiste in due elettrodi, ognuno dei quali è interessato da una reazione di ossidoriduzione, separata da una membrana permeabile agli ioni. A differenza di una fuel cell, le batterie elettrochimiche sono caratterizzate dalla presenza all'interno della cella sia dei reagenti che dei prodotti. Questo, per le applicazioni di trazione, rappresenta un notevole vantaggio in quanto il sistema di accumulo non presenta tutti gli apparati ausiliari per il suo funzionamento. Anche per questo motivo le batterie elettrochimiche rappresentano, ancora oggi, la soluzione più adatta sia sotto l'aspetto tecnologico sia economico per l'accumulo di energia elettrica in applicazioni di trazione.

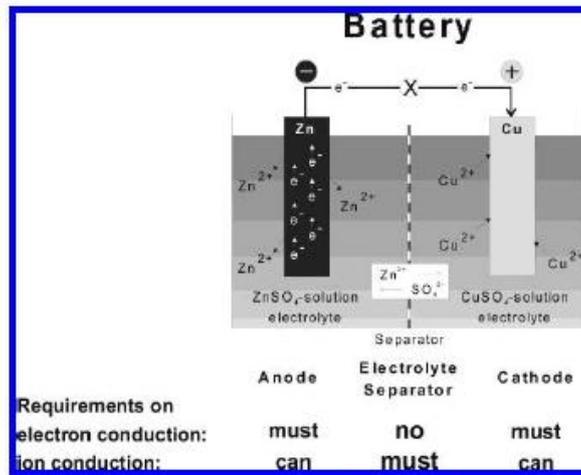


Figura 3.4 – Rappresentazione schematica di una batteria elettrochimica Rappresentazione schematica di una batteria elettrochimica [4].

Come riportato in [8] e [9] sono molteplici e variegata le tipologie di accumulatori elettrochimici in accordo alla tipologia e caratteristiche dei materiali utilizzati per la realizzazione degli elettrodi e dell’elettrolita. In Tabella 3.1 è riportata un’ampia panoramica di diverse tipologie di batterie.

Tabella 3.1 – Principali tipologie di batterie elettrochimiche.

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

Come illustrato in Tabella 3.2, oltre alle consolidate batterie Piombo-acido, le tecnologie innovative per l’accumulo di energia elettrica in applicazioni di trazioni risiedono nelle batterie Nichel-metalli idrati, Litio-ione, , Litio metallico e, come sottoinsieme di queste ultime, Litio-ione polimeriche e Lito metallico polimeriche. La definizione di batteria litio polimerica fa riferimento alla presenza di polimeri nell’elettrolita: nel caso delle batterie litio-ione polimeriche l’elettrolita può essere costituito da un gel imbevuto in una matrice solida polimerica oppure direttamente da una matrice solida polimerica (appositamente realizzata e diversa da quella precedente), nel caso delle batterie litio metallico polimeriche l’elettrolita è solido e costituito da una matrice solida polimerica più un sale di litio. L’elettrolita liquido invece può stare sia nelle batterie litio-ione tradizionali (anche in questo caso è usata una matrice polimerica, con funzione di separatore degli elettrodi) che in quelle al litio metallico tradizionali.

Tabella 3.2 – Organizzazioni con i maggiori studi e progetti di sviluppo sulle batterie elettrochimiche ricaricabili per applicazioni nell'ambito dei veicoli puramente elettrici (EV) e ibridi (HEV).

Organization Country	Major funders of work	Advanced batteries	Application of interest
Avestor, Canada	Avestor (Hydro-Quebec), DOE	Lithium-polymer	EV, HEV
Ovonics	USABC, DOE	Nickel-metal hydride	EV, HEV
SAFT, France, USA	SAFT, DOE	Nickel-metal hydride Lithium-ion	EV, HEV
Sony Energetic, Japan	Sony	Lithium-ion	EV

3.2.1 Batterie Piombo-acido

Sono le batterie maggiormente disponibili da un punto di vista commerciale e tecnicamente consolidate sia per applicazioni di trazione sia stazionarie e/o portatili. Diverse batterie al Piombo acido sono state studiate appositamente per applicazioni di trazione elettrica o ibrida; in particolare diversi materiali sono stati studiati e progettati al fine di incrementare la superficie degli elettrodi, come l'utilizzo di fibre di vetro rinforzate con griglie di piombo e strati di metallo sottili. Sono inoltre stati studiati diversi metodi atti a garantire un'efficace carica veloce in tempi inferiori all'ora.

Nonostante tali batterie siano limitate in termini di densità di energia, esse risultano ancora la soluzione più facilmente implementabile sia in termini di disponibilità e costo sia in termini di stabilità di sistema in caso di connessione di svariate celle in configurazione serie/parallelo senza bisogno di particolari sistemi di monitoraggio e gestione (BMS – Battery Management System).

3.2.2 Batterie Nichel

Le batterie Nichel Cadmio offrono maggiore densità di potenza ed energia, minore manutenzione, esteso range di temperatura, elevati cicli di vita, e rapida ricarica se comparate alle tradizionali piombo-acido. Tali migliori prestazioni dovrebbero ripagare in linea di principio il loro maggior costo iniziale. In ogni caso è già presente un'evoluzione di tali batterie dove l'utilizzo di nuovi elettrodi come plastiche legate ed elettrodi spugnosi promettono di ridurre i costi e incrementarne le prestazioni. Inoltre l'evoluzione, a pari costi di produzione, verso le batterie Nichel– metalli idrati ha permesso di eliminare l'uso del Cadmio, quindi dei problemi ambientali ad esso connesso, e di incrementare le prestazioni in termini di densità di energia (circa il doppio rispetto le tradizionali Nichel–Cadmio). Di contro tali batterie presentano maggiori cadute di tensione ai terminali ad elevate correnti e la necessità di un circuito BMS più sofisticato al fine di prevenire la sovraccarica e sovra riscaldamento delle celle.

Esempi applicativi delle batterie Nichel– metalli idrati in trazione sono i veicoli ibridi Toyota Prius e Honda Insight.

3.2.3 Batterie al Litio

Le batterie al litio ricaricabili operative a temperatura ambiente rappresentano la tecnologia di accumulo elettrochimica sulla quale si stanno concentrando i maggiori investimenti. La loro attrattività per applicazioni portatili, automotive e aerospaziali risiede nella notevole densità di energia e potenza se equiparate alle altre tecnologie di accumulo elettrochimico sin qui descritte.

A secondo della tecnologia costruttiva le batterie al litio presentano diverse caratteristiche: la maggior densità di energia è ottenibile realizzando l'elettrodo negativo in litio metallico, l'elettrodo positivo con un materiale solido inorganico, e un liquido organico come elettrolita. L'uso di diossido di Manganese per la realizzazione dell'elettrodo positivo permette migliori prestazioni in termini tecnici, di costo e tossicità della batteria stessa. Il principale problema di tali batterie risiede nel limitato numero dei cicli di vita e nei problemi di sicurezza legate all'alta reattività del litio presente all'elettrodo con elevata porosità e superficie equivalente; inoltre durante i processi di ricarica il litio si deposita formando una struttura dendritica che può essere causa di corti circuiti interni. Questo rappresenta il principale limite per l'utilizzo in applicazioni reali.

Al fine di evitare il problema appena descritto, l'approccio è di utilizzare un elettrolita solido polimerico che, a differenza di quello liquido, presenta una minore reattività e l'assenza di sostanze volatili infiammabili. Di contro, essendo minore la loro conduttività, tali celle devono essere realizzate, al fine di disporre la stessa densità di potenza, con elettrodi e separatore più sottili e, inoltre, con una più elevata superficie equivalente.

La successiva evoluzione, commercializzata sotto il nome di batterie litio-ione e fortemente diffuse per le applicazioni portatili, utilizza al posto del litio metallico un materiale a base di carbonio trattato con il litio. La struttura catodica, invece, utilizza un metallo di transizione, sempre trattato al litio e, infine, l'elettrolita consiste in una soluzione organica aprotica o in un gel polimerico. Poiché il litio metallico non è presente, le batterie litio ione sono chimicamente meno reattive, più sicure e con un maggior numero di cicli di vita. Anche per queste famiglie di batterie il circuito di gestione delle celle (BMS) è indispensabile al fine di prevenire la sovra carica, sovra scarica, realizzare il bilanciamento delle diverse celle e il monitoraggio dello stato di temperatura e salute. Per le loro caratteristiche tali sistemi rappresentano una promettente soluzione per i veicoli elettrici e ibridi.

Come mostrato in [3], [10]–[13] l'evoluzione delle batterie litio ione prosegue con risultati promettenti al fine di rispondere in prima battuta ai requisiti dei veicoli ibridi come indicato in Figura 3.5.

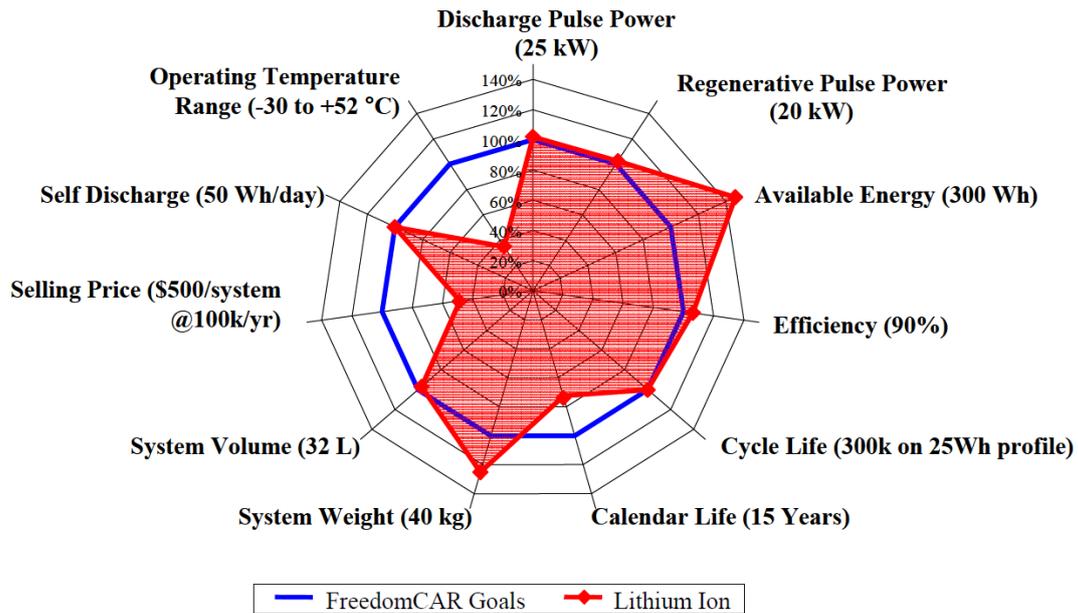


Figura 3.5 – Confronto tra obiettivi FreedomCar e attuale stato delle batterie Litio ione [3].

In particolare l'evoluzione consiste nell'investigare le proprietà derivanti dall'utilizzo di materiali catodici e anodici avanzati. In tal senso le chimiche attualmente in studio e validazione sono: LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, e catodi compositi come LiCoO_2 .

Tutte le ricerche mirano all'incremento della densità di energia di tali sistemi e, soprattutto, all'eliminazione delle problematiche di sicurezza, stabilità e range di temperatura esteso per le applicazioni dei trasporti.

In Tabella 3.3, [9] è riportato un confronto tra le diverse tecnologie di accumulo elettrochimico. È chiaro come l'evoluzione delle batterie elettrochimiche per le applicazioni di trazione rispetto alle tradizionali Piombo acido sia consistente in termini di densità di energia, mentre lo stesso non può dirsi riguardo il numero di cicli di vita.

Tabella 3.3 – Confronto tra diverse tecnologie di accumulo [9].

Technology	Cycle life, ^a cycles	Configuration	Specific energy, ^b Wh/kg	Energy density, ^b Wh/L	Specific power, ^c W/kg	Applications	Advantages/disadvantages
Lead-acid	800	Cell	35	80	200	Electric/hybrid vehicles, utility energy storage, consumer	Commercially available, no maintenance/low specific energy
Nickel-cadmium	1000	Cell	35	80	260	Electric/hybrid vehicles, aerospace, consumer	Commercially available/ low energy, high cost
Nickel-metal hydride	900	Cell	65	220	850	Electric/hybrid vehicles, aerospace, consumer	High specific power/high cost
Nickel-iron	1000	Cell	30	60	100	Industrial	Commercially available/ high maintenance, significant H ₂ evolution
Nickel-hydrogen	2000	Cell	55	60	100	Aerospace, military	Long life/very high cost, high self-discharge
Zinc/silver oxide	40–50	Cell	90	180	500	Aerospace, military, consumer	High specific energy and power/high cost, very short life
Zinc/bromine	1250	Battery	65	60	90	Utility energy storage	Low cost/low specific energy density
Zinc/air	Mech. Rech.	Battery	150	160	95	Industrial	Mod. specific energy/ short life, low sp. power
Regenesys (polysulfide/bromine)	2000	Battery	20	20	–	Utility energy storage	Very large scale
Vanadium-redox	3000	Battery	10	10	–	Utility energy storage	Very large scale
Sodium/sulfur	1500	Cell	170	345	250	Utility energy storage	High specific energy and energy density/high temperature
	1000	Battery	115	170	240		
Li-C/LiCoO ₂	600	Cell	155	410	–	Consumer, electric/hybrid vehicles, utility storage	High specific energy/ uncertain cost
Li-C/LiNi _{1-x} Co _x O ₂	400	Cell	150	400	–	Consumer, electric/hybrid vehicles	High specific energy
Li-C/LiMn ₂ O ₄ (polymer electrolyte)	600	Cell	140	300	–	Consumer, electric/hybrid vehicles	High specific energy/ development needed
Li/MnO ₂ (liquid electrolyte)	300	Cell	120	265		Consumer	High specific energy safety concern

^aAt approximately the C/5 rate to 80% of rated capacity.

^bAt approximately the C/5 rate.

^cShort-duration pulse, fully charged to half-charged except sodium/sulfur, which is 50–80% charged. The values listed do not reflect the maximum that is achievable if batteries are purposely designed for high specific power.

3.3 Supercondensatori

I condensatori elettrochimici sono dispositivi dotati di capacità specifica dell'ordine dei F/g oppure F/cm³, estremamente alta se confrontata con i più comuni condensatori elettrostatici, la cui capacità è dell'ordine di grandezza dei pico, nano, micro-farad per unità di massa e di volume. Per tale motivo questi sono chiamati “supercapacitori” o “supercap”.

Si userà di seguito anche l'acronimo EDLC (electric double layer capacitor) per evidenziare la caratteristica specifica dei supercap, in altre parole la proprietà di creare un doppio strato di separazione di carica all'interno del dielettrico.

Il condensatore elettrochimico, come si osserva dalla Figura 3.6, è caratterizzato da una costruzione molto simile a quella di una batteria; esso ha sostanzialmente due elettrodi, e un separatore permeabile agli ioni, posto tra gli elettrodi, che contiene l'elettrolita.

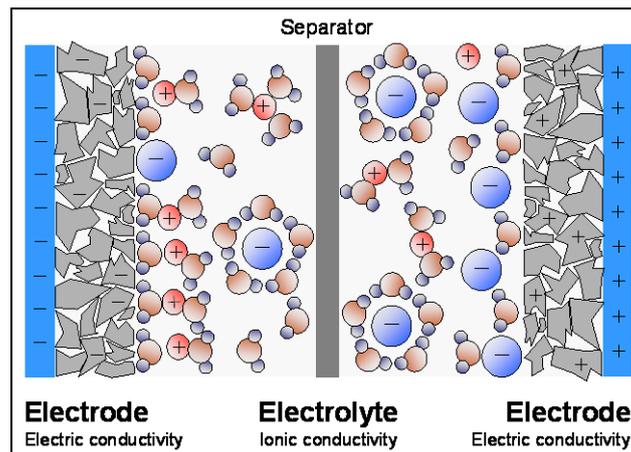


Figura 3.6 – Struttura interna del supercondensatore

Gli elettrodi porosi sono immersi in una soluzione elettrolitica. Applicando una piccola differenza di potenziale ai capi degli elettrodi si innesca un processo di separazione di carica indotto dalla presenza di un campo elettrico. La zona in cui sono concentrate tali cariche è chiamata anche doppio strato, proprio da qui che il supercondensatore prende il nome di “double layer”. I capacitori elettrochimici immagazzinano dunque energia nel doppio strato detto anche strato di Helmholtz che si viene a formare all’interfaccia elettrodo-elettrolita. Qui ioni carichi positivamente o negativamente si accumulano all’interfaccia elettrodo-elettrolita e sono compensati da elettroni che si dispongono sulla superficie dell’elettrodo. Lo spessore di tale strato dipende dalla concentrazione dell’elettrolita e dalla dimensione degli ioni. Tipicamente, si hanno spessori dell’ordine dei 2-10 Angstrom (Å) [14], [15].

Gli elettrodi sono concepiti in modo da costituire un’elevata superficie e sono realizzati con materiale poroso avente pori del diametro dell’ordine dei nanometri in modo tale da massimizzare la superficie del doppio strato.

I supercondensatori sono dotati di elevata capacità specifica grazie sia alla ridotta distanza intermolecolare tra le cariche elettriche di segno opposto all’interfaccia elettrolita-elettrodo, sia all’alta area superficiale degli elettrodi realizzata attraverso la deposizione di carbone con struttura nanomolecolare; in aggiunta alla capacità derivante dalla separazione di cariche che si ottiene nel doppio strato si ha un contributo anche da reazioni che possono avvenire sulla superficie del carbone. Tali reazioni, di natura elettrochimica, danno origine ad un ulteriore accumulo di energia elettrica. Nel supercondensatore a doppio strato si è osservato che il principio di funzionamento si basa principalmente sulla separazione delle cariche per via dell’applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi; non si hanno quindi trasferimenti di elettroni tra elettrodi e elettrolita. Talvolta il supercondensatore è caratterizzato dalla presenza di reazioni redox prossime a quelle di una comune cella elettrochimica ma, caratterizzate da cinetiche più veloci. Prendendo in esame l’energia immagazzinata per merito delle reazioni di ossido-riduzione alle capacità si associa il nome di “pseudocapacitanze”.

3.3.1 Classificazione in funzione del materiale impiegato per la costituzione degli elettrodi

La scelta dei materiali utilizzati nella realizzazione degli elettrodi gioca un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà dei supercapacitori. Il processo di accumulo delle cariche nel doppio strato è un processo superficiale e conseguentemente le caratteristiche superficiali degli elettrodi influenzano enormemente le prestazioni della cella. Il carbone è il materiale più ampiamente utilizzato per gli elettrodi, ma trovano anche applicazione gli ossidi metallici e i polimeri conduttori.

Carbone

Gli elettrodi più utilizzati sono quelli in materiale carbonioso che presentano: basso costo – alta area superficiale – ampia disponibilità – elevata polarizzabilità ed infine ma non meno importante un processo tecnologico-produttivo ben consolidato.

Attualmente esistono due principali tipi di carboni: i carboni attivati, polveri e stoffe, e quelli nanostrutturati come aerogel, xerogel e nanotubi. Gli elettrodi a carbone attivato presentano bassi costi associati ad alte aree superficiali ($2500\text{m}^2/\text{g}$); quelli nanostrutturati, in particolare i nanotubi, offrono a fronte di una spesa maggiore, una porosità ancora più elevata che portano ad avere pori di dimensioni fino a 2 nm.

Ossidi metallici

Con l'utilizzo di elettrodi a ossidi metallici si verifica un buon comportamento dal punto di vista capacitivo, ma si osserva la presenza di numerose reazioni redox localizzate nell'ossido metallico; queste provocano dunque un comportamento non lineare rispetto a quello di un doppio strato puro. I composti più utilizzati sono gli ossidi di Rutenio, di Iridio e di altri metalli nobili, ottenuti per via termica oppure tramite processi elettrochimici. Questi materiali presentano un'ottima conducibilità elettrica e un'area effettiva che può raggiungere i $100\text{ m}^2/\text{g}$.

La capacità che ne deriva dall'utilizzo di ossidi di Rutenio presenta un notevole pregio di non essere dipendente dalla variazione di potenziale. Elevati valori di capacità si potrebbero ottenere anche utilizzando gli ossidi di Iridio, tuttavia un limite all'elevato utilizzo di ossidi di Rutenio e Iridio è insito nel loro elevato costo.

Polimeri

I supercondensatori a elettrodi polimerici offrono i vantaggi dei supercondensatori di natura inorganica a prezzi più bassi. Il principio si basa sullo sfruttamento di polimeri come polipirrolo, polianilina, politiofene, polifenilene e poliacetilene in grado di sviluppare reazioni redox aventi cinetiche veloci. Tali polimeri sono ottenuti per ossidazione elettrochimica partendo dai rispettivi monomeri. Essi presentano notevoli vantaggi, tra cui un basso costo di produzione se posti a confronto con gli ossidi di Rutenio e un'elevata capacità specifica.

3.3.2 Classificazione per il tipo di elettrolita

La scelta dell'elettrolita per un EDLC è importante quanto lo è la scelta del materiale usato per l'elettrodo. La tensione massima che può essere raggiunta dalla cella dipende dal potenziale di decomposizione dell'elettrolita, e quindi la densità di energia è condizionata dall'elettrolita. La densità di potenza è dipendente dalla resistenza equivalente serie che a sua volta è strettamente legata alla conducibilità dell'elettrolita. La facilità con cui vengono accumulate le cariche alla superficie del carbone dipende dalla accessibilità degli ioni ai pori dello stesso; viene da se che bisogna ottimizzare la grandezza dei pori in funzione della grandezza degli ioni dell'elettrolita.

Esistono tre diversi tipi di elettrolita:

- Organico;
- Acquoso;
- Solido.

La scelta del tipo di elettrolita condiziona poi tutto il dimensionamento del supercap. Si tratta dunque di una scelta non solo di materiale, ma anche di caratteristiche di porosità che sono ovviamente interconnesse con le diverse tipologie di elettrolita. Al fine di evitare problemi di esaurimento dell'elettrolita durante la carica del supercap, la concentrazione di questo deve essere alta. Se il "serbatoio" dell'elettrolita confrontato con l'elevata superficie dell'EDLC risultasse troppo piccolo, si otterrebbe un'inevitabile riduzione delle prestazioni di capacità. Tale problema è particolarmente sentito ove è utilizzato un elettrolita organico.

3.3.3 Elettrolita organico

È il più utilizzato nei dispositivi commerciali grazie al suo elevato potenziale di dissociazione.

Gli elettroliti organici, pur presentando capacità specifiche minori permettono di funzionare con tensioni superiori; le tensioni normali di esercizio sono tipicamente di 2.5 – 3.0 (V) per singola cella ossia singolo elemento supercondensatore. Alcuni costruttori al fine di raggiungere valori di tensione più elevati, circa 3.5 (V), applicano particolari procedure di purificazione dell'elettrolita e applicando speciali film protettivi riducono la corrosione degli elettrodi.

3.3.4 Elettrolita acquoso

All'interno della soluzione elettrolitica acquosa gli ioni sono più piccoli e quindi riescono a penetrare meglio nei pori presenti negli elettrodi, questo permette di ottenere una maggiore capacità specifica; un altro vantaggio degli elettroliti acquosi è la bassa resistenza equivalente serie (ESR) che si traduce in una maggiore potenza erogabile. Di contro generalmente gli elettroliti acquosi limitano il potenziale della cella a valori bassi, in alcuni casi fino a 1 V, perciò si riduce l'energia disponibile che può essere immagazzinata. Quindi l'uso di un supercondensatore a elettrolita acquoso presenta a tal riguardo un difetto se messo a confronto con un elettrolita organico. Gli elettroliti acquosi più utilizzati sono l'acido solforico e l'idrossido di potassio.

Infine dando uno sguardo ai costi degli elettroliti acquosi si vede che sono piuttosto contenuti e i processi di purificazione meno restrittivi degli altri elettroliti.

3.3.5 Elettrolita solido

L'impiego di un elettrolita solido al posto di un elettrolita liquido in un condensatore elettrochimico porta a notevoli vantaggi. Si avranno, infatti, minor corrosione, minor rilascio di sostanze pericolose, configurazioni più sottili, e maggior compattezza nell'imballaggio. L'elettrolita solido polimerico più conosciuto è attualmente il Nafion®. Lo svantaggio che lo ha sempre accompagnato è il costo ma che va via via diminuendo. Tale polimero è utilizzato anche all'interno delle celle a combustibile dove il suo impiego è legato a problemi di funzionamento se utilizzato alle alte temperature.

4 Accumuli innovativi: Supercondensatori e Batterie agli ioni di litio.

Tra i diversi dispositivi presentati in precedenza, sicuramente i supercondensatori e la famiglia delle batterie elettrochimiche al litio rappresentano le due tipologie di accumulo elettrico sulle quali, negli ultimi anni, si è maggiormente focalizzata l'attenzione. In particolare, nell'ambito delle applicazioni industriali di potenza, i supercondensatori, a elettrolita organico ed elettrodi di carbonio, sono un prodotto industriale a tutti gli effetti, mentre per le batterie al litio la tecnologia vincente non sembra ancora essersi affermata e, tantomeno non sembrano ancora risolti i diversi limiti tecnologici che tali dispositivi presentano.

Nel prosieguo verranno dapprima mostrati gli impieghi industriali dei supercondensatori e le attuali linee di ricerca e sviluppo di tale tecnologia, nel seguito, invece, le attuali linee di ricerca nel campo automotive relative alla tecnologia al litio.

4.1 Applicazioni industriali dei supercondensatori.

La tecnologia a supercondensatori costituisce una realtà di prodotto a livello industriale a partire dal 2000. In quegli anni diversi produttori, tra cui Epcos, NessCap e Maxwell Technologies, iniziarono a introdurre massivamente sul mercato i primi supercondensatori sia sotto forma di cella che di modulo. Tutti i diversi produttori si concentrarono, essenzialmente per una motivazione di tipo tecnica-economica, sulla tecnologia ad elettrolita organico e struttura degli elettrodi in carbonio.

Questo significa celle di supercondensatore di taglia inferiore a 5000 F e tensione nominale inferiore a 3 V.

Le principali applicazioni industriali di tali dispositivi riguardano:

- Energie rinnovabili: impianti eolici
- UPS industriali;
- Automotive;
- Trasporto ferroviario;
- Movimentazione industriale.

4.1.1 Energie rinnovabili: impianti eolici.

Nonostante tali dispositivi siano spesso associati alle applicazioni automotive e al trasporto pesante come buffer di potenza in sistemi di trazione ibrida, attualmente il principale mercato consolidato riguarda l'impiego dei supercondensatori come back-up di energia per il sistema di pitch-control delle turbine eoliche, Figura 4.1. In tali applicazioni la necessità di energia per pochi secondi, necessaria alla rotazione delle pale per la messa in sicurezza delle turbine eoliche in caso di guasto o perdita della rete, ha visto la tecnologia a supercondensatore come vincente e sostitutiva dell'accumulo attraverso batterie elettrochimiche al Piombo. Tale back-up, normalmente posizionato nella navicella delle turbine eoliche, risente delle problematiche riguardanti le condizioni ambientali operative severe, spesso in ambiente salino, e l'esteso range di temperatura operativo d'impiego. I supercondensatori avendo infatti un esteso range di temperatura operativo (-40°C $+65^{\circ}\text{C}$) e non soffrendo di un declassamento delle prestazioni nel tempo, hanno permesso di sostituirsi alle batterie eliminando quindi la problematica della manutenzione ordinaria del sistema di accumulo, che ha luogo operativamente alla quota della navicella, quindi ad una quota nell'ordine del centinaio di metri.

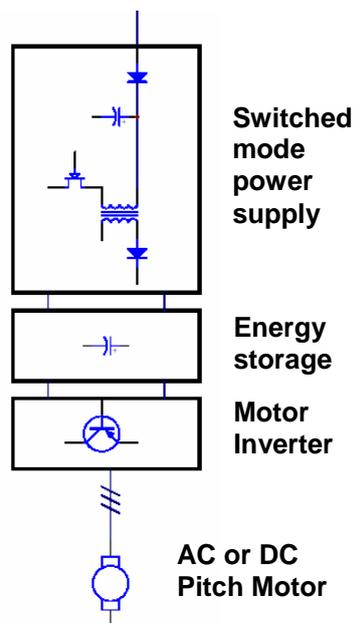


Figura 4.1 – Architettura per l'impiego dei supercondensatori come back-up di energia nel sistema pitch-control delle turbine eoliche.

Inoltre, sempre nel campo dell'energia eolica, i supercondensatori sono utilizzati come UPS di potenza per pochi secondi al fine di stabilizzare la rete lato continua in caso di guasti alla rete principale e consentire quindi una messa in sicurezza dell'impianto stesso.

Attualmente tali impieghi coprono più della metà del mercato dei supercondensatori.

4.1.2 UPS industriali

Gli UPS in campo industriale, analogamente, e specialmente quelli per il settore Telecom, rappresentano un altro campo d'impiego promettente della tecnologia a supercondensatori. Ad

oggi la sola Maxwell Technologies dispone di più di 35.000 installazioni del tipo riportata in Figura 4.2, per l'alimentazione di back-up delle torri di trasmissione Telecom.



Figura 4.2 – UPS di potenza per applicazione Telecom.

In queste applicazioni il concetto di UPS è traslato da back-up di energia a back-up di potenza. Tenendo conto che nelle reti elettriche dei paesi industrializzati la quasi totalità delle interruzioni di energia elettrica ha durata inferiore a 3s, il costo di un sistema UPS capace di sopprimere interruzioni maggiori a 3 s non è tecnicamente ed economicamente sostenibile tenendo conto della probabilità del verificarsi dell'evento lunga interruzione.

4.1.3 Automotive

Relativamente al campo automotive e trasporto industriale pesante, l'esperienza relativa all'impiego dei supercondensatori è ancora relativamente giovane.

Nel campo automotive l'impiego dell'accumulo a supercondensatore è vincente al fine di realizzare un sistema di trazione ibrida dove la sorgente di energia primaria viene accoppiata all'accumulo ad alta dinamica (supercondensatori) al fine di realizzare la funzione di peak-shaving secondo lo schema di Figura 4.3.

In campo automotive, nonostante siano diverse le esperienze e studi di ricerca condotti in tal senso, nessuna applicazione industriale reale ha ancora trovato impiego, mentre nel campo degli autobus ibridi ci sono diverse soluzioni industriali ormai in commercio; tra questi gli autobus ibridi prodotti da Vossloh Kiepe (Germania), Scania Hybrid Bus (Svezia), KAM (Cina) e, infine ISE (USA). Tutte queste esperienze, in cui il motore endotermico diesel è accoppiato elettricamente ad un accumulo a supercondensatori, mostrano la possibilità di ridurre i consumi sino al 30% rispetto alla trazione endotermica tradizionale. Particolarmente rilevante è l'esperienza della ISE che a partire dal 2005 produce autobus ibridi diesel-elettrico a supercondensatori e ad oggi conta su di una produzione di 100 veicoli all'anno di tali sistemi e più di 30.000 celle di supercondensatori impiegate e attualmente in servizio.

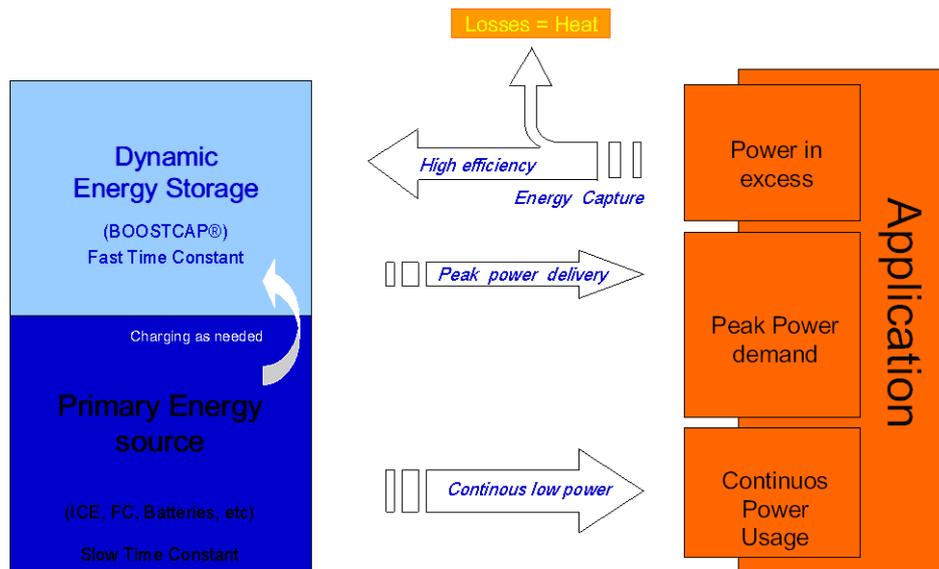


Figura 4.3 – Strategia di impiego dell'accumulo a supercondensatori in un sistema di trazione ibrida.

Nel campo automotive, probabilmente, la principale limitazione alla realizzazione di veicoli ibridi che utilizzano i sistemi di accumulo a supercondensatore deriva dalla tendenza del mercato a realizzare veicoli con una marcata autonomia in puro elettrico e, di conseguenza, l'impiego di batterie elettrochimiche è indispensabile.

Molto più promettente, in campo automotive, invece, è il mercato dei sistemi start&stop, per i quali la tecnologia a supercondensatori risulta essere notevolmente vincente rispetto le batterie elettrochimiche al fine di realizzare sistemi di accumulo capaci di erogare continui picchi di potenza al fine di garantire l'avviamento dei motori endotermici, senza una perdita di performance dell'accumulo stesso. In tal senso l'azienda Continental AG dal 2010 fornisce ai costruttori automotive del gruppo PSA Peugeot e Citroen sistemi booster basati sulla tecnologia a supercondensatore Maxwell Technologies per la loro seconda generazione di veicoli start&stop, Figura 4.4.



Figura 4.4 – Active Boost prodotto da Continental AG per la seconda generazione di veicoli start&stop del gruppo PSA Peugeot e Citroen.

4.1.4 Trasporto ferroviario

Altro campo di impiego dei sistemi di accumulo a supercondensatore riguarda la trazione ferroviaria, in particolare per i veicoli tramviari e diesel-elettrici.

In tal senso, per i primi, sempre secondo lo schema applicativo di Figura 4.3, l'obiettivo è quello di realizzare il recupero energetico dei convogli ferroviari in frenatura e, realizzare la funzione di peak shaving della rete elettrica primaria di alimentazione. Di particolare rilievo sono le esperienze in Germania nelle città di Dresda (da Settembre 2002) e Colonia (dal Luglio 2003) e in Spagna nella città di Madrid (dal Luglio 2003) dove sono ormai in servizio da diversi anni dei sistemi tramviari caratterizzati da un accumulo stazionario a supercondensatori per la funzione di peak-shaving e recupero dell'energia di frenatura, Figura 4.5.



Figura 4.5 – Sistema tramviario abbinato ad un sistema di accumulo stazionario a supercondensatori nella città di Dresda, Germania. Accumulo su supercondensatori Maxwell Technologies ed elettronica di potenza Siemens.

Tali sistemi adottano degli accumuli stazionari distribuiti lungo la rete e prodotti da Siemens con il nome SISTRAS, in particolare in Tabella 4.1 sono riportati alcuni dati significativi di tali sistemi.

Tabella 4.1 – Specifiche del sistema di accumulo SISTRAS prodotto da SIEMENS.

Voltage	Vdc	600	750
Number of cells		1,050	1,344
Capacitance	F	103	80
Usable energy	kWh	1.7	2.5
Max energy saving	kWh/h	50	80
Peak power	MW	1	1
Auxiliary supply		3-phase 416V	3-phase 416V
Temperature	°C	-20 to 40	-20 to 40
Dimensions	m	1.4 X 0.9 X 0.7	1.4 X 0.9 X 0.7
Weight	tonne	4	4.3

Dualmente alla trazione veicolare, anche per la trazione ferroviaria esistono esperienze di impiego di sistemi di accumulo a supercondensatori per la realizzazione di treni diesel-elettrici. Questo è il caso di Bombardier che, adottando un sistema di accumulo a supercondensatori a bordo veicolo

accoppiato al sistema di trazione endotermico diesel, riesce a realizzare un risparmio energetico sino al 30%. In particolare in Figura 4.6 è mostrato il risparmio energetico atteso in funzione della distanza tra le fermate.

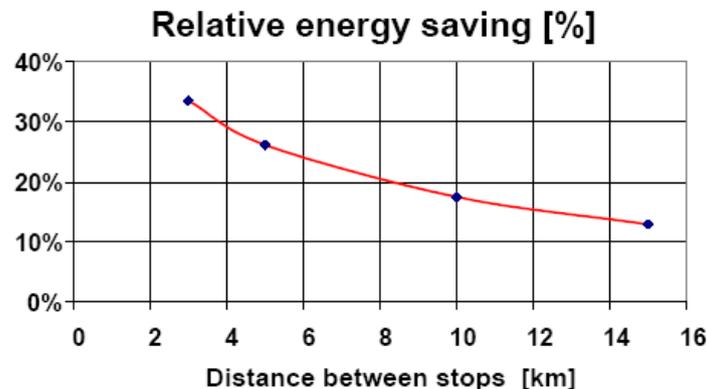


Figura 4.6 – Risparmio energetico atteso in funzione delle distanze tra le fermate per il veicolo diesel-elettrico DMU Mitrac Energy Recovery prodotto da Bombardier.

Il treno, in particolare, consta di 4 carrozze e adotta un sistema di accumulo a supercondensatore costituito da 6 box da 384 celle ognuno (3000 F @ 2.7V) per un totale di 7kWh di energia di capacità disponibile.

4.1.5 Movimentazione industriale.

Affine alle applicazioni sin qui mostrate, vi sono le numerose applicazioni dei supercondensatori nel campo della movimentazione industriale.

Alcuni esempi applicativi sono:

1. Gru portuali con alimentazione ibrida diesel-elettrica
2. Muletti ibridi fuel cell-supercondensatori prodotti dalla STILL
3. Sistema movimentazione porte dell'aeromobile Airbus A 380.

Analogamente ai modelli d'impiego illustrati in precedenza, l'uso dell'accumulo a supercondensatore ha come obiettivo quello di ottimizzare la sorgente primaria di alimentazione al fine di ridurre i consumi. In particolare nell'applicazione 1 e 2 il sistema di accumulo permette di svincolare la sorgente primaria dalla reale dinamica di potenza richiesta dagli azionamenti e quindi realizzare la funzione di peak shaving, mentre nell'applicazione 3, il sistema di accumulo distribuito vicino agli azionamenti di comando dei portelloni del veicolo aereo, permette non solo di realizzare una funzione di peak-shaving, ma anche di ridurre considerevolmente il dimensionamento di tutta la dorsale di alimentazione elettrica degli azionamenti dei portelloni.

4.2 Evoluzione tecnologica: attuali linee di ricerca e sviluppo.

4.2.1 Supercondensatori

L'evoluzione industriale e tecnologica dei supercondensatori sino ad oggi è stata prevalentemente orientata ai seguenti aspetti:

- riduzione dei costi del processo produttivo del nastro costituente gli elettrodi;
- miglioramento delle performance dinamiche;
- incremento della densità di energia.

Per quanto concerne il primo punto lo sviluppo è intrinsecamente di ricerca industriale di prodotto. In tal senso la ricerca e i conseguenti brevetti dei diversi produttori hanno mirato alla messa a punto di tecniche di deposito del carbonio sulla superficie degli elettrodi senza l'impiego di solventi e riducendo in modo significativo il numero di passaggi atti alla realizzazione del prodotto finito.

Rilevante è inoltre il miglioramento delle performance di tali dispositivi in termini di caratteristiche dinamiche. Attraverso una serie di prove sperimentali condotte presso il Dipartimento di Elettrotecnica del Politecnico di Milano, si è evidenziato come la tendenza dei costruttori di supercondensatori è quella di migliorare le performance dinamiche. In particolare confrontando due tipologie di celle della Maxwell Technologies (BCAP0140E250-140F@2.5V e la sua evoluzione BCAP0150P270-150F@2.7V), si è notato come la nuova versione sia caratterizzata da una migliore performance dinamica. In Figura 4.7, nella quale è riportato il confronto tra la capacità misurata e modellizzata con il modello riportato in [16] a diverse tensioni di polarizzazione continua in funzione della frequenza, si nota come l'evoluzione dello stesso prodotto ha permesso di realizzare celle che mostrano un comportamento di supercapacità sino a frequenze dell'ordine di 1 Hz, contro i 0.2 Hz delle vecchie versioni.

In particolare, come mostrato in [16], il ginocchio di discesa di tale curva è esprimibile come l'inverso della costante di tempo del dispositivo $\tau(V)$ che a sua volta è esprimibile come:

$$\tau(V) = 3C(V) \frac{R_{dc} - R_i}{R_{dc}}$$

dove:

$C(V)$: rappresenta la capacità funzione della tensione di polarizzazione alle basse frequenze,

R_{dc} : rappresenta la resistenza del dispositivo in continua;

R_i : rappresenta la resistenza del dispositivo ad alta frequenza (1kHz).

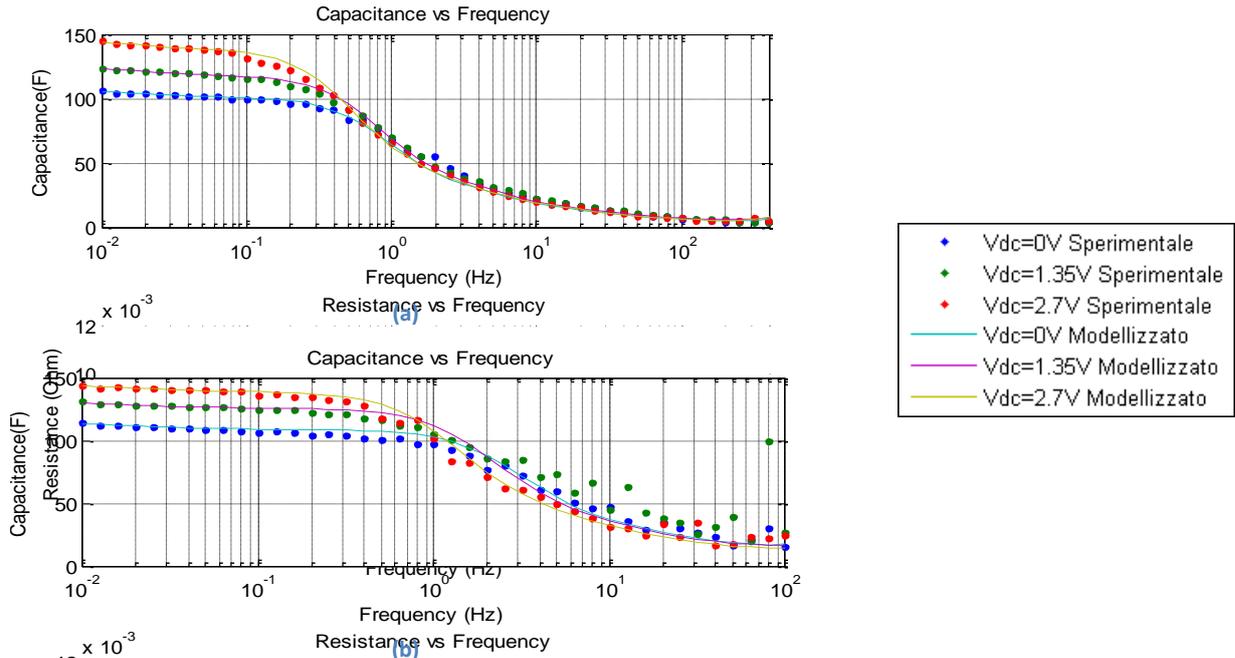


Figura 4-7 – Andamento della capacità misurata e modellizzata con il modello riportato in [16] relativi a due celle della Maxwell Technologies: a) BCAP0140E250 (vecchia versione), b) BCAP0150P270 (nuova versione).

In altri termini al fine di migliorare le performance del dispositivo in termini di maggior risposta dinamica nella regione delle basse frequenze ($<1\text{Hz}$), che rappresenta il tipico range di utilizzo di tali dispositivi, bisogna agire sulla differenza R_{dc} e R_i . In particolare le prove sperimentali condotte mostrano come le nuove serie di celle siano caratterizzate da una minore resistenza in continua R_{dc} (8 mΩ vs 7.5 mΩ) ed una maggiore valore di resistenza interna alle alte frequenze R_i (5mΩ vs. 6.5 mΩ).

La maggiore dinamica è penalizzata quindi da una maggiore resistenza interna specialmente alle alte frequenze e, di conseguenza, da una minore efficienza del dispositivo stesso in questa regione di funzionamento.

Tenendo però conto del reale campo di impiego di tali dispositivi, ossia al di sotto di 1Hz come frequenza di carica e scarica, l'efficienza del dispositivo è rimasta pressoché invariata se non aumentata in quanto diminuita la resistenza in continua R_{dc} .

L'incremento della densità di energia, infine, sembra la linea di ricerca più promettente al fine di estendere ulteriormente l'impiego dei supercondensatori nelle diverse applicazioni sin qui descritte.

Considerando la struttura di tali dispositivi esistono diversi approcci al fine di realizzare un aumento della densità specifica di energia, in particolare:

- aumentare la densità superficiale specifica degli elettrodi;
- innalzare la tensione di lavoro della singola cella;
- sfruttare un accumulo di energia combinato: sia elettrostatico che elettrochimico.

Tra i diversi metodi, la prima linea di ricerca è quella maggiormente esplorata. Già nel 2006 Niu [17] aveva introdotto l'idea di supercondensatore sfruttando una struttura degli elettrodi a nano

tubi di carbonio multi parete (MWNTs-Multiwalle Nanotubes) e raggiungendo una densità di energia degli elettrodi costituenti la cella pari a 3.9Wh/kg. Diversi scienziati hanno proceduto in tal senso mostrando i vantaggi derivanti da una struttura degli elettrodi a nano tubi di carbonio piuttosto che nano porosa come negli attuali dispositivi commerciali. La struttura a nano tubi, essendo maggiormente ordinata, permette un maggior sfruttamento della densità superficiale degli elettrodi stessi.

Nel 2009 Signorelli [18] ha mostrato, sulla stessa linea, i potenziali vantaggi ottenibili da una struttura degli elettrodi basata su un allineamento verticale dei nano tubi di carbonio (VCNT-Vertical Carbon Nanotube). In particolare la loro analisi mostra la possibilità di realizzare celle di supercondensatori a 2.7V nominali, caratterizzate da una densità specifica di energia sino a 21Wh/kg, contro gli attuali 4-5 Wh/kg dei dispositivi attualmente disponibili in commercio.

La principale differenza di questa linea di ricerca è che Signorelli, dopo aver fondato la FastCAP Inc., azienda nata dalla sua attiva collaborazione di ricerca come studente di dottorato al MIT di Boston, ha ottenuto nel 2010 dall'ARPA-E (Advanced Research Projects Agency-Energy) appartenente al DOE (Department of Energy), USA, un finanziamento di 5.35 milioni di dollari per lo sviluppo e commercializzazione di supercondensatori a nano tubi di carbonio.

Le altre due linee di ricerca, invece, non mostrano ad oggi dei risultati industrialmente applicabili. Al fine di innalzare la tensione di lavoro della singola cella, l'obiettivo è quello di ricercare dei nuovi elettroliti capaci di sopportare tensioni di lavoro superiori a 3V (limite attuale dei supercondensatori aventi come elettrolita organico l'acetoneitrile) mantenendo le stesse performance fisico-chimiche sia in termini di operatività in un ampio range esteso di temperatura (-40°C +65°C) sia ad un costo industrialmente accettabile. Come mostrato in [19] attualmente non si conosce pienamente il miglior criterio per la scelta dell'elettrolita; in particolare non si sa se le proprietà dell'elettrolita nel bulk rappresentano il miglior criterio per la selezione delle componenti dell'elettrolita nei supercondensatori.

Sempre relativamente alla scelta dell'elettrolita in [19] si mostra come la ricerca di liquidi ionici (ILs) non volatili a pressione atmosferica e aventi bassa infiammabilità rappresenti un aspetto molto importante al fine di migliorare ulteriormente la sicurezza di tali dispositivi e le prestazioni alle alte e basse temperature.

La terza linea di ricerca, infine, mira allo sfruttamento delle proprietà delle "pseudo-capacitanze". Il termine "pseudo-capacitanza" descrive una rapida e reversibile reazione elettrochimica che imita quella dei supercondensatori a doppio strato basati su un processo di accumulo elettrostatico. La classe di materiali più promettenti per tali applicazioni include gli ossidi dei metalli di transizione, nitruri conduttivi e polimeri conduttori. Poiché i meccanismi delle pseudo capacità comprendono delle reazioni di trasferimento di carica sia all'interfaccia che nel bulk della soluzione elettrolita, i materiali che mostrano delle proprietà di pseudo capacità spesso offrono elevate densità di energia rispetto ai materiali che accumulano energia solo sotto forma elettrostatica. Perciò questi materiali possono permettere la realizzazione di dispositivi con prestazioni di energia comprese tra gli attuali supercondensatori a doppio strato e gli accumulatori elettrochimici. Inoltre questi materiali possono essere combinati facilmente con quelli utilizzati per

la costruzione delle tradizionali batterie elettrochimiche realizzando così dispositivi asimmetrici con prestazioni di potenza ed energia tali da coprire l'attuale range applicativo ottenibile dall'accoppiamento dei due dispositivi distinti (batterie e supercondensatori). Ricerche in tal senso sono state condotte da James A. Barnes del Department of Energy, U.S.A. [12], [13]. Significativi anche i finanziamenti di ricerca da parte del Department of Energy, U.S.A. [12], [13] alla East Penn Manufacturing Co. per un progetto di sviluppo di una ultra batteria per applicazioni micro e medio ibride costituita dalla combinazione della tecnologia piombo acido e quella a supercondensatore.

4.2.2 Batterie al litio

L'avvento delle batterie ricaricabili Litio-ione ha rappresentato la rivoluzione dei dispositivi wireless e, di conseguenza, ha stimolato la ricerca di batterie destinate ai veicoli ibridi e puramente elettrici che si ricaricano durante la frenata dei veicoli.

Le tecnologie di batterie esistenti presentano elevati costi e limiti di rendimento che ostacolano la rapida diffusione dei veicoli elettrici e l'uso efficiente delle fonti energetiche rinnovabili. Altre motivazioni tecniche riguardano la limitata capacità di accumulo di energia e l'impossibilità di effettuare rapidi cicli di ricarica senza compromettere la vita attesa del dispositivo stesso.

Al fine di aumentare la capacità di accumulo di energia si opera su due linee di ricerca: aumento della tensione di cella e/o della quota parte di energia immagazzinabile ed estraibile in modo reversibile. L'aumento della tensione di cella richiede lo sviluppo di nuovi elettroliti atti a garantire la stabilità termodinamica del dispositivo che deve adeguarsi rapidamente ai cambiamenti nella morfologia e nella struttura degli elettrodi durante i rapidi processi di ricarica e scarica.

La necessità inoltre di ridurre il volume e i cambiamenti strutturali degli elettrodi durante i processi di carica-scarica richiede l'esplorazione di nuovi materiali basati su strutture nano molecolari che hanno la caratteristica di poter migliorare la reversibilità dei processi.

Il divario di conoscenze più grande e più critico è attualmente nella comprensione di base dei meccanismi e della cinetica che ha luogo durante il funzionamento di una batteria. Questi processi, che comprendono i fenomeni di trasferimento di carica, portatori di carica e trasporto di massa nel bulk dei materiali e alle interfacce, e, infine, i cambiamenti strutturali e transizioni di fase, determinano i parametri principali di tutto il sistema quali densità di energia, velocità di carica e scarica, vita attesa e sicurezza [19].

Lo sviluppo e il miglioramento delle performance delle batterie al litio risiede nella progettazione di nuovi materiali anodici e catodici che forniscono un'interfaccia stabile elettrodo-elettrolita in tutti gli stati di operatività di carica e scarica del dispositivo al fine di ottenere una lunga durata di vita del dispositivo. Queste linee di sviluppo sono particolarmente importanti quando l'aumento di densità di energia specifica è ottenuta attraverso lo sfruttamento di reazioni redox che possono accettare più di un elettrone durante la reazione; questo è tipico per i dispositivi progettati con tensione di cella superiori a 4V. Ad esempio, le batterie ad alta tensione, in particolare quelle con chimiche a base di litio, sono di solito non sicure con le attuali tecnologie. L'aumento della densità di energia delle batterie deve essere bilanciata da una nuova strategia di progettazione che limita

o evita i possibili effetti a valanga di un processo di reazione incontrollato, tenendo in particolare conto dell'aspetto termico e di sicurezza del dispositivo.

Le attuali linee di ricerca atte a migliorare le performance delle batterie al litio risiedono in [3]:

1. Ricerca di nuovi materiali catodici
2. Ricerca di nuovi materiali anodici
3. Ricerca di nuovi elettroliti
4. Modellizzazione, analisi e diagnostica delle celle al litio.

La prima linea di ricerca è spinta dalle problematiche legate all'impiego dei materiali attuali per la realizzazione di catodi che presentano una serie di lacune; tra queste l'uso di materie prime costose e prestazioni poco brillanti in condizioni di stress elevato e abuso. Attualmente le indagini sono su tre chimiche di base, LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, e diversi sistemi costituiti da catodi compositi.

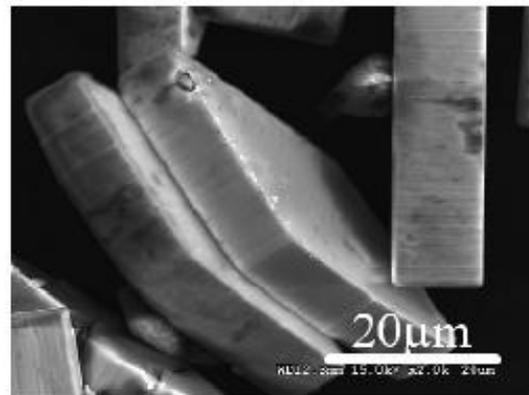
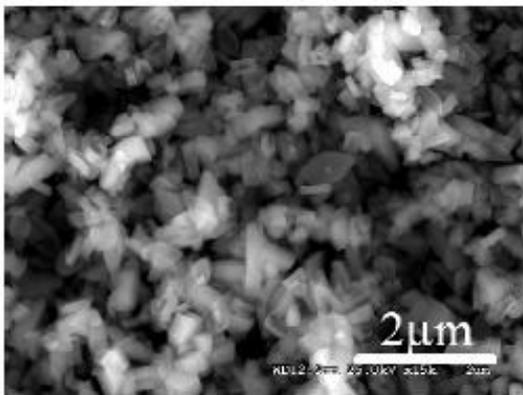


Figura 4.8 – Immagine al microscopio elettronico di cristalli sintetizzati di LiFePO_4 [26].

L'obiettivo primario della ricerca ferro-fosfato è quello di comprendere e superare i limiti legati alla conducibilità intrinsecamente bassa di questi materiali per permettere di trarre vantaggio dal suo costo relativamente basso e buone caratteristiche di tolleranza agli abusi. Inoltre, i ricercatori stanno studiando nuovi metodi di produzione che potrebbero ulteriormente abbassare il costo di produzione di questi materiali.

La chimica a base di Mn risulta interessante in quanto è poco costosa, più rispettosa dell'ambiente, e permette di sviluppare capacità elevate. Tuttavia, soffre della perdita considerevole di capacità ad alte temperature, se confrontata con i materiali a base di carbonio, in particolare quando sottoposta a continui cicli di carica e scarica. Pertanto, l'obiettivo della ricerca è quello di sviluppare spinelli di ossidi di manganese a basso costo che offrono bassa perdita di prestazioni dovuta alle irreversibilità delle reazioni e il mantenimento delle prestazioni a temperature elevate. Tali obiettivi, in particolare, sono coerenti con gli obiettivi del programma FreedomCAR.

Un altro obiettivo è quello di sviluppare catodi a basso costo e ad alta energia e potenza.

La ricerca di nuovi materiali anodici ha come obiettivo quello di sostituire gli anodi di carbone attualmente impiegati con l'uso di materiali più tolleranti agli abusi, che, inoltre, siano compatibili sia con gli ossidi di manganese e fosfati a basso costo costituenti i catodi, sia con il relativo elettrolita associato. Inoltre, anodi a più elevata densità di energia sono allo studio per la realizzazione di batterie Litio-ione applicate al mercato dei veicoli elettrici.

La terza linea di ricerca, riguardo lo studio di nuovi elettroliti mira a:

- Determinare e quantificare il miglioramento (se esiste) in termini di tolleranza all'abuso di elettroliti gel polimerici rispetto agli elettroliti liquidi.
- Determinare le limitazioni relativamente al trasporto degli ioni Litio all'interno di gel elettroliti polimerici e lo sviluppo di materiali in grado di funzionare ad alta potenza a temperatura ambiente.
- Valutare la solubilità ionica dei gel polimerici e la possibilità di funzionare come gli elettroliti delle batterie Litio-ione ad alta potenza.
- Sviluppare e valutare gli elettroliti polimerici, compositi, che offrono la possibilità di eseguire continui cicli di carica e scarica con il Litio metallo senza che si formino strutture dendritiche.
- Acquisire una comprensione fondamentale del meccanismo di trasporto di massa dei liquidi ionici e sviluppare nuovi elettroliti con migliorate proprietà meccaniche e di trasporto di massa.

L'ultima linea di ricerca ha come obiettivo la modellazione e la diagnostica dei dispositivi di accumulo elettrochimico per stabilire le correlazioni tra i diversi materiali per gli elettrodi, i criteri di progettazione, i fenomeni all'interfaccia e le prestazioni dei dispositivi stessi. Inoltre, i ricercatori stanno determinando l'influenza della corrosione e della passivazione dei collettori di Alluminio sulla perdita di capacità delle batterie Litio-ione.

Da sottolineare, infine, come i forti finanziamenti alla ricerca delle linee precedentemente presentate da parte del Department of Energy, U.S.A., si sono evolute a partire dal 2009 e 2010 [12], [13] ad essere finanziamenti anche per l'insediamento e ampliamento degli impianti industriali atti alla produzione di materiali, celle e assemblaggio di batterie elettrochimiche al litio innovative. Nel 2010 [13] consistenti finanziamenti sono stati destinati a Johnson Controls Inc. (299.2 mln\$), A123 Systems Inc. (249.1 mln\$), KD ABG MI, LLC (Dow Kokam) (161 mln\$), Compact Power, Inc. (on behalf of LG Chem, Ltd.) (151.4 mln\$), EnerDel, Inc. (118.5 mln\$), General Motors Corporation (105.9 mln\$), Saft America, Inc. (95.5 mln\$) per la produzione di celle e moduli batteria al litio destinate al mercato della trazione elettrica automotive.

5 Individuazione dei limiti e degli impieghi della tecnologia a supercondensatore e delle batterie elettrochimiche tradizionali nella trazione elettrica.

Come discusso nel Paragrafo 3, i sistemi di accumulo elettrochimico tradizionali piombo acido rappresentano la tecnologia maggiormente consolidata e sperimentata. I principali vantaggi riguardano sia la ormai diffusa conoscenza delle prestazioni di tali sistemi di accumulo, sia i criteri di progettazione degli stessi al fine di realizzare una batteria con specifiche caratteristiche meccaniche/elettriche [20]. Sono inoltre diversi i contributi, [21] e [22], che mostrano quali siano i criteri di ricarica delle batterie piombo-acido al fine di ottimizzare il processo di ricarica stesso e conseguentemente la vita attesa del dispositivo. Si sottolinea infine nuovamente come la possibilità di poter utilizzare tali sistemi in configurazioni serie e parallelo senza particolari circuiti di monitoraggio e bilanciamento rappresenti un notevole vantaggio nelle applicazioni industriali di potenza. L'unica vera limitazione risiede nella densità di energia che tali dispositivi presentano se messi a confronto con gli accumuli elettrochimici più innovativi. In particolare l'energia estraibile da tali dispositivi è fortemente funzione del profilo di corrente di scarica, in altri termini l'energia effettivamente estraibile è funzione sia della corrente media che della corrente efficace di scarica e, tanto maggiore è la possibilità del dispositivo di accumulo elettrochimico di funzionare a corrente costante, tanto più la vita attesa, sia in termini di autonomia che di cicli di vita, si avvicina ai valori dichiarati dai costruttori.

Dualmente i sistemi di accumulo elettrostatici basati sulla tecnologia a supercondensatore presentano a fronte di un limitato accumulo di energia in termini di densità di energia, un'elevata densità di potenza e un elevatissimo numero di cicli di vita (sino a 1 milione).

È quindi evidente che, specialmente nelle applicazioni di trazione, la possibilità di disporre di sistemi di accumulo di potenza da accoppiare ai sistemi di accumulo tradizionale piombo acido permetta di realizzare la funzione di peak-shaving al fine di raggiungere i benefici precedentemente discussi. Un esempio di tale applicazione è mostrato in [23].

L'analisi, oltre a mostrare i benefici per l'accumulo elettrochimico, dovrà tenere conto anche dell'aspetto economico. In particolare il sistema integrato, costituito da più sorgenti di accumulo (batteria piombo acido e supercondensatori sono due tecnologie consolidate e facilmente modellizzabili sotto l'aspetto termico ed elettrico), dovrà essere confrontato con un accumulo elettrochimico innovativo il quale presenta maggiori problematiche in termini di modellizzazione, stima dello stato di carica e gestione delle celle da un punto di vista termico ed elettrico. Il risultato dell'analisi potrebbe, per talune applicazioni di trazione, prediligere un accumulo tradizionale al piombo acido, se accoppiato opportunamente ad un sistema di accumulo di potenza, a un accumulo elettrochimico innovativo.

6 Riferimenti

- [1] Rapporto ENEA Energia e Ambiente 2007-2008.
- [2] World Urbanization Prospects. The 2009 revision. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, March 2010.
- [3] 2006 Progress Report for Energy Storage Research and Development, U.S. Department of Energy Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies.
- [4] Martin Winter, Ralph J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors: Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10
- [5] D.A. Masten and A. D. Bosco, System Design for Vehicle Applications: GM/Opel, in W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger (editors), Handbook of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 4 (J. Wiley, New York, 2003), pp. 714–724.
- [6] R. Stone, Competing Technologies for Transportation, in G. Hoogers (editor), Fuel Cell Technology Handbook (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003)
- [7] Frano Barbir , PEM fuel cells: theory and practice, Elsevier Academic Press, ISBN-10: 0120781425, first edition June 2005
- [8] Thomas P J Crompton, Battery Reference Book, Newnes, ISBN 10: 0-7506-4625-X, March 2000, third edition
- [9] David Linden, Thomas B. Reddy, Handbook of Batteries, McGrawHill Handbooks, ISBN 0-07-135978-8
- [10] 2007 Progress Report for Energy Storage Research and Development, U.S. Department of Energy Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies.
- [11] 2008 Progress Report for Energy Storage Research and Development, U.S. Department of Energy Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies.
- [12] 2009 Progress Report for Energy Storage Research and Development, U.S. Department of Energy Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies.
- [13] 2010 Progress Report for Energy Storage Research and Development, U.S. Department of Energy Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies.
- [14] R. Kotz, M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta* 45 (2000), pagg. 2483–2498.
- [15] Juergen Auer, Dr John Miller, “Ultracapacitor-based energy management strategies for eCVT hybrid vehicles”, *Automotive Electronics*, 2007 3rd Institution of Engineering and Technology Conference on. 07/2007
- [16] E. Tironi, V. Musolino: “Supercapacitor characterization in power electronic applications: proposal of a new model”, *International Conference on Clean Electrical Power*, 2009, pp. 376 – 382.
- [17] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, “High power electrochemical capacitors based on carbon nano tube electrodes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 1480–1482, 1996.

- [18] R. Signorelli, D. C. Ku, J.G. Kassakian, J.E. Schindall: "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures", Proceedings of the IEEE, Vol. 97, No. 11, November 2009
- [19] J. B. Goodenough, H. D. Abruña, M. V. Buchanan, O. Ridge: "Basic research needs for electrical Energy storage", Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Electrical Energy Storage Office of Basic Energy Sciences Department of Energy July 2007.
- [20] Francisco Trinidad, Francisco SaÂez, JesuÂs Valenciano, "High power valve regulated lead-acid batteries for new vehicle requirements", Journal of Power Sources 95 (2001), pagg. 24-37
- [21] M. Thele, J. Schiffer, E. Karden, E. Surewaard, D.U. Sauer, "Modeling of the charge acceptance of lead-acid batteries", Journal of Power Sources 168 (2007), pagg. 31-39
- [22] Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, "Study of charge acceptance for the lead acid battery through in situ EC AFM observation – influence of the open circuit standing on the negative electrode", Journal of Power Sources 102 (2001), pagg. 155-161
- [23] A. W. Stienecker, T. Stuart, "A Combined Ultracapacitor – Lead Acid Battery Energy Storage System for Mild Hybrid Electric Vehicles", Vehicle Power and Propulsion, 2005 IEEE Conference.

Capitolo 2 – Indagine di fattibilità tecnico-economica di un accumulo misto per usi di trazione.

1 Introduzione

La presente attività ha riguardato due aspetti inerenti l'invecchiamento delle batterie.

Il primo ha riguardato la ricerca bibliografica sugli studi effettuati in ambito scientifico sull'effetto dei cicli di utilizzo sull'invecchiamento delle batterie. La ricerca ha evidenziato che tale ambito è ancora molto aperto sia per la diversità delle tecnologie, sia per la varietà delle possibili applicazioni e, quindi, dei possibili cicli di carica/scarica a cui una batteria può essere sottoposta. Questo si traduce in una notevole frammentazione della ricerca e una non indifferente specializzazione degli studi a casi particolari.

Il secondo aspetto ha riguardato lo studio della gestione combinata di batterie e supercondensatori e l'analisi tecnico-economica di una possibile installazione in un veicolo. La gestione combinata di batterie e supercondensatori è stata affrontata cercando di definire una funzione che possa essere utilizzata per la minimizzazione delle perdite dell'intero sistema a fronte di una richiesta qualsiasi da parte del carico.

L'analisi tecnico-economica è stata effettuata a partire dal lavoro [1], l'unico che nello spettro delle attività di ricerca sull'invecchiamento fornisca dati utili alla definizione di una procedura e di criteri atti a dimensionare il sistema congiunto batterie-supercondensatori.

2 Studi sull'invecchiamento delle batterie

2.1 Introduzione

Il problema dell'invecchiamento delle batterie è un problema quanto mai attuale, sebbene di difficile risoluzione. È, infatti, opinione comune che la modalità di utilizzo di una batteria ne determini anche la durata e un degrado prestazionale durante il tempo di vita. Ovviamente non è solamente l'utilizzo (valori di corrente, frequenza dei cicli di carica/scarica, profondità di scarica, etc.) che esercita un'influenza (negativa) sul tempo di vita utile delle batterie. Anche la loro natura chimica e la configurazione strutturale sono fattori cruciali per il contenimento o l'amplificazione degli effetti dovuti alle modalità di utilizzo.

Tale varietà di parametri ha ostacolato l'individuazione di fattori comuni e la progettazione e validazione di modelli parametrici in grado di descrivere l'invecchiamento delle batterie in funzione di cicli di carica/scarica, siano essi reali o solamente realistici.

2.2 Analisi degli studi di invecchiamento

Lo studio dell'invecchiamento è un argomento di ricerca tuttora aperto. Nel corso dell'analisi dello stato dell'arte non sono emersi lavori e ricerche che possano essere utili allo scopo che si prefigge il presente studio. L'unica ricerca che presenta punti di notevole interesse applicativo per una definizione dei criteri di dimensionamento di accumuli misti è presentata in [1] e verrà analizzata in dettaglio nel Capitolo 4.

Le tecnologie più studiate sono le batterie al piombo-acido e al litio, principalmente a motivo delle loro applicazioni in ambito automobilistico e nelle reti di distribuzione di energia elettrica.

I fattori che concorrono all'invecchiamento delle batterie sono molteplici e tra loro non indipendenti (si va infatti dal numero di cicli di carica/scarica alla mancanza di ricarica totale, fino all'utilizzo in un range di temperature molto ampio). La correlazione tra questi fattori è intrinsecamente legata alla tecnologia costruttiva sia in termini di chimica utilizzata che ai fattori di forma dell'accumulo stesso, facendo sì che non sia facile individuare un insieme di test da effettuare in laboratorio al fine di ottenere modelli affidabili dei processi di invecchiamento. In [2] viene riportato un ottimo esempio per spiegare tale difficoltà:

1. Correnti basse e periodi di riposo hanno un impatto significativo sulla vita delle batterie al piombo ma misurare tali effetti in laboratorio prevede l'utilizzo di una grande quantità di tempo, cosa che non è praticamente mai fattibile o perché non è disponibile o perché troppo dispendioso in termini di costi di apparecchiature. Quindi l'utilizzo di test accelerati per studiare gli effetti delle correnti basse e dei periodi di riposo non ha senso. Inoltre, gli effetti cercati dipendono dal SOC e dalla stratificazione dell'elettrolita che, a sua volta, dipende dalle condizioni che si vogliono studiare.
2. Le alte temperature favoriscono l'instaurarsi di fenomeni che contribuiscono ad accelerare il processo di invecchiamento, come, sempre prendendo ad esempio le batterie al piombo, l'evaporazione dell'elettrolita e la corrosione. D'altra parte, però, altri effetti quali la desolfatazione sono favoriti dalle alte temperature. Quindi, la solfatazione, uno dei processi di invecchiamento a cui le batterie al piombo sono sottoposte, sarà minore alle alte temperature. Tuttavia questo è vero se la batteria è sottoposta a cicli di carica/scarica. Infatti, se la batteria è a riposo le alte temperature favoriscono proprio il processo di solfatazione.

In linea di massima i modelli che prendono in considerazione l'invecchiamento delle batterie possono essere distinti in tre categorie:

1. modelli chimico-fisici
2. modelli a capacità "pesata"
3. modelli di invecchiamento ad evento.

2.2.1 Modelli chimico-fisici

Gli studi relativi ai modelli chimico-fisici (o elettrochimici) prendono le mosse dall'analisi dei processi chimici all'interno delle batterie e cercano di modellizzare principalmente la diminuzione di capacità a seguito dell'utilizzo. Questi modelli si basano sulla risoluzione dell'equazione di Butler-Volmer, che descrive la relazione (non lineare) tra la corrente che attraversa un elettrodo ed il suo potenziale, e della seconda legge di Fick, che descrive la diffusione dell'elettrolita e, quindi, la conseguente variazione di densità e concentrazione dello stesso. Tuttavia, la seconda legge di Fick è un'equazione alle derivate parziali che coinvolge non solo il tempo, ma anche lo spazio. Per ottenere tempi di calcolo ragionevoli tutti gli studi presentano semplificazioni nella rappresentazione delle batterie. In [2] è portata ad esempio la rappresentazione del circuito equivalente dell'elettrodo positivo di una batteria al Pb-acido in cui è stata utilizzata per la descrizione dell'elettrodo stesso una discretizzazione a tre livelli orizzontali e tre livelli verticali (Figura 2.1).

In [3] viene fatta una analisi dei processi di invecchiamento delle batterie al Li-ioni, sempre, però, da un punto di vista elettrochimico. Una prima distinzione viene fatta sulla modalità di utilizzo, nel senso che l'invecchiamento cambia nel caso in cui la batteria sia utilizzata in cicli di carica/scarica o sia lasciata a riposo, proprio perché si instaurano processi elettrochimici differenti. Durante i cicli di carica/scarica l'invecchiamento è principalmente legato alla degradazione della reversibilità dell'elettrolita. Durante i periodi di "riposo" gli Autori hanno individuato due principali fonti di invecchiamento: la corrosione del litio sull'elettrodo negativo e la variazione delle proprietà ossidanti dell'elettrodo positivo. Gli Autori sottolineano anche l'influenza che la temperatura e lo stato di carica hanno sulle batterie sia durante l'utilizzo che durante i periodi di riposo. Tale studio, tuttavia, ha avuto lo scopo di valutare quali possano essere i materiali migliori per ridurre l'insorgere dei fenomeni di invecchiamento e non è direttamente utilizzabile per collegare la riduzione delle prestazioni con la modalità di utilizzo.

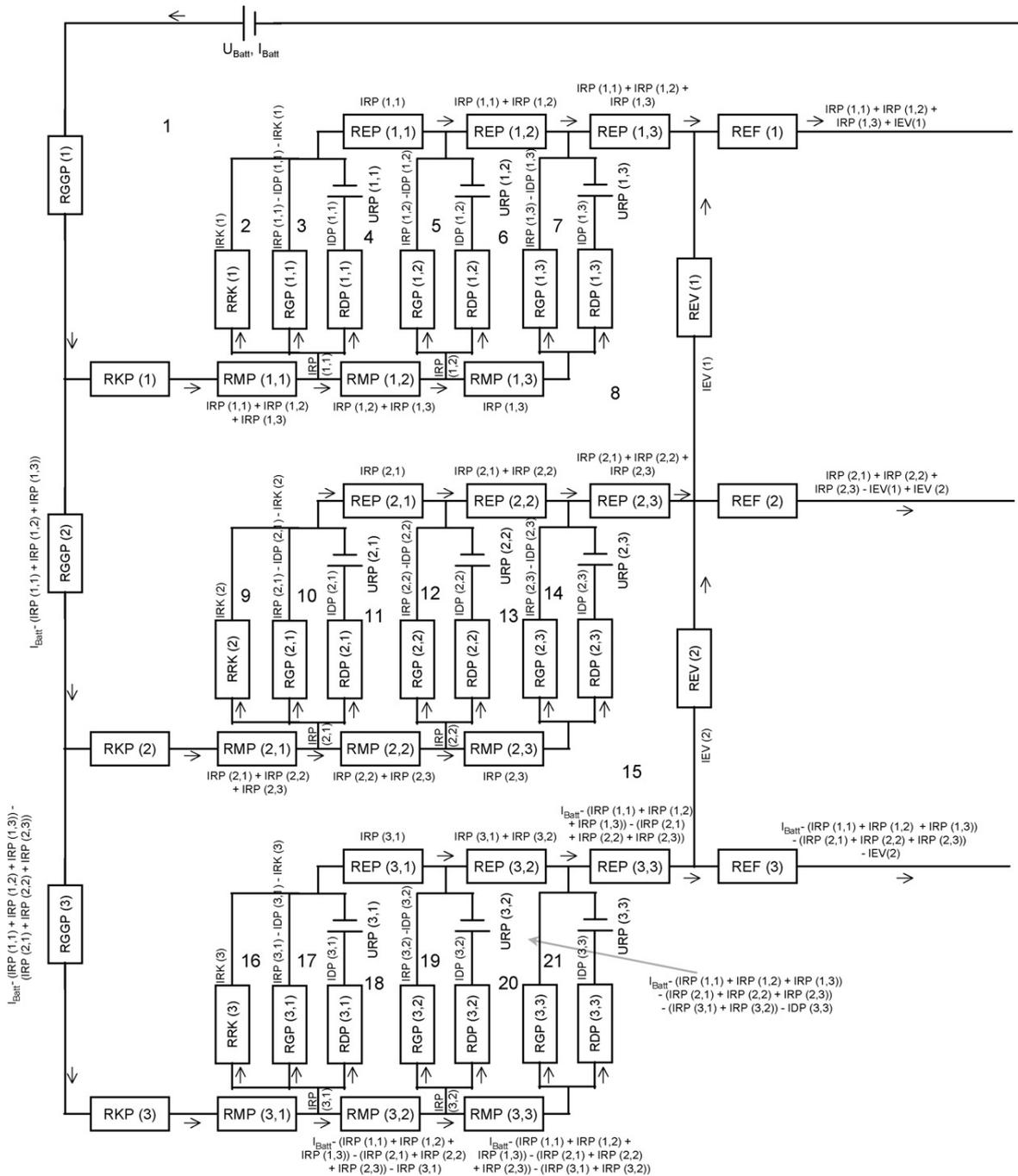


Figura 2.1 – Diagramma del circuito equivalente dell'elettrodo positivo di una batteria al Pb-acido [2].

In [4] gli Autori si sono concentrati su batterie al Pb-acido di tipo automobilistico e hanno modellizzato l'evoluzione della diminuzione di capacità e dei profili di tensione in funzione del numero di cicli, utilizzando però un solo tipo di ciclo.

In [5, 6] e [6] viene descritto un modello per la simulazione della diminuzione della capacità in batterie Li-ioni, utilizzando il modello monodimensionale della batteria riportato in Figura 2.2.

Gli esperimenti descritti nei due articoli hanno utilizzato due particolari cicli di carica/scarica. I risultati ottenuti in [5] sono relativi alla variazione della tensione a fine scarica e della capacità di carica e scarica in funzione del numero di cicli a cui la batteria è stata sottoposta e della profondità di scarica. I risultati presentati in [6], invece, sono maggiormente legati alla concentrazione di elettrolita e alle proprietà chimiche delle batterie.

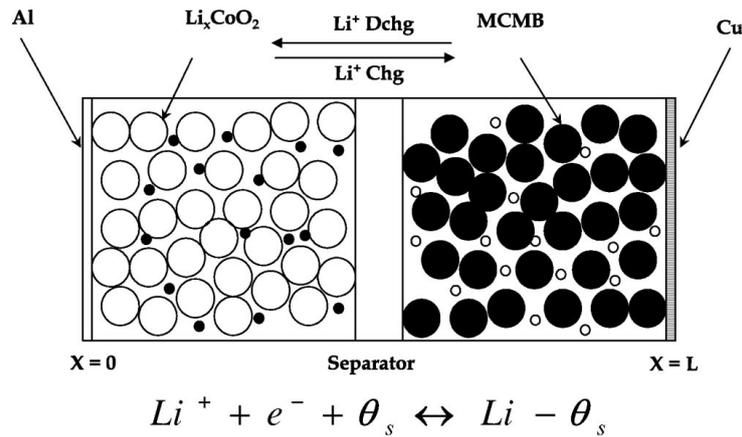


Figura 2.2 – Modello monodimensionale di una batteria al Li-ioni utilizzato in [5] e [6].

In [7] è stata effettuata un'analisi comparativa tra due tipologie di celle al Li-ioni per identificare i fenomeni di invecchiamento. Anche in questo caso l'attenzione è stata posta più sulle reazioni che avvengono all'interno delle celle piuttosto che sull'identificazione della relazione tra modalità di utilizzo (carica/scarica costante o cicli di carica/scarica a frequenza più elevata) e invecchiamento.

2.2.2 Modelli a capacità "pesata"

I modelli a capacità "pesata" sono basati sul concetto che i test di tempo di vita delle batterie fatti dai costruttori sono effettuati in condizioni standard. Ovviamente l'utilizzo in condizioni normali si può discostare anche di molto dalle condizioni in cui la durata della batteria era stata valutata.

Gli studi basati su questo tipo di approccio valutano di quanto le effettive condizioni operative si discostano da quelle ideali e sottraggono più o meno capacità dalla capacità totale (espressa in Ah) che la batteria si suppone possa gestire durante il suo ciclo di vita.

In [8] è riportato uno studio effettuato sulle batterie al Pb-acido delle autovetture avente come fine l'individuazione *on-line* dello stato di salute delle batterie stesse. Il lavoro è molto ben articolato e fonte di molti spunti per una possibile riproposizione della metodologia utilizzata.

L'idea di base è quella di individuare le caratteristiche della variazione di resistenza e capacità in funzione dell'utilizzo della batteria, stimando la perdita di "vita" della batteria stessa.

Per quanto concerne la capacità sono stati individuati tre test:

1. test di scarica a correnti molto basse per evitare l'effetto Peukert che descrive la riduzione dell'effettiva capacità della batteria all'aumentare della corrente di scarica
2. test del "colpo di frusta" che misura l'assentamento della tensione all'inizio della fase di scarica
3. reserve capacity test, cioè la definizione della capacità residua tramite la pendenza della tensione in fase di scarica e la relazione data dall'effetto Peukert

Per quanto concerne la resistenza sono illustrati diversi metodi:

1. test di avviamento del motore, cioè la misura della minima tensione raggiunta dalla batteria in seguito alla richiesta di un'elevata corrente pari a circa 6C (quella che serve per avviare il motore di una autovettura);

2. electrochemical impedance spectroscopy (EIS) cioè la costruzione della risposta in frequenza della batteria mediante l'applicazione di tensioni sinusoidali a frequenze diverse;
3. stima dei parametri del modello equivalente tramite applicazione di uno step di corrente e conseguente misura del profilo di tensione.

Sono stati, inoltre, individuate due tipologie di ciclo (riportate in Figura 2.3):

1. ciclo di energia
2. ciclo di potenza

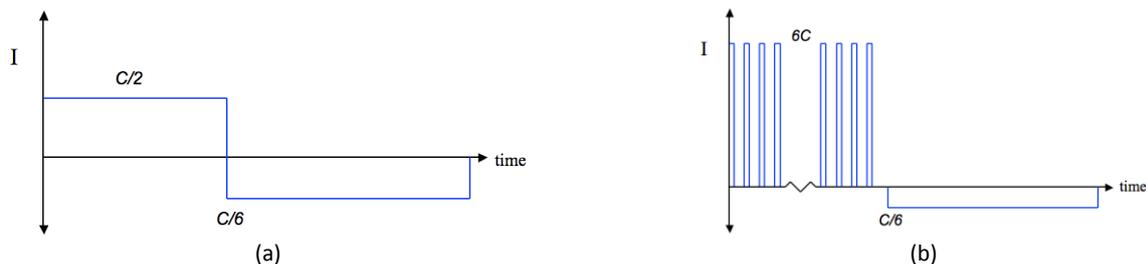


Figura 2.3 – Cicli utilizzati per lo studio presentato in [8]: (a) ciclo di energia; (b) ciclo di potenza.

Il ciclo di energia prevede una scarica a $C/2$ fino al raggiungimento di una tensione pari a 10,5 V e una carica a $C/6$ fino al raggiungimento di una tensione di 14 V. Il ciclo di potenza prevede una serie in scarica di 40 impulsi di 5 secondi ciascuno ad elevata corrente intervallati da un periodo di 10 s di riposo e seguiti da una ricarica a $C/6$ fino al raggiungimento di una tensione di 14 V. Gli impulsi, tuttavia, non sono controllati ma sono ottenuti tramite la richiusura della batteria su una resistenza bassa, tale da imporre, per una batteria nuova, una corrente all'incirca di 400 A.

I risultati, riportati in Figura 2.4 e Figura 2.5, mostrano che per quanto riguarda la capacità l'effetto maggiore è dato dal ciclo di potenza, mentre per quanto riguarda la resistenza gli effetti dei due cicli sono grossomodo uguali.

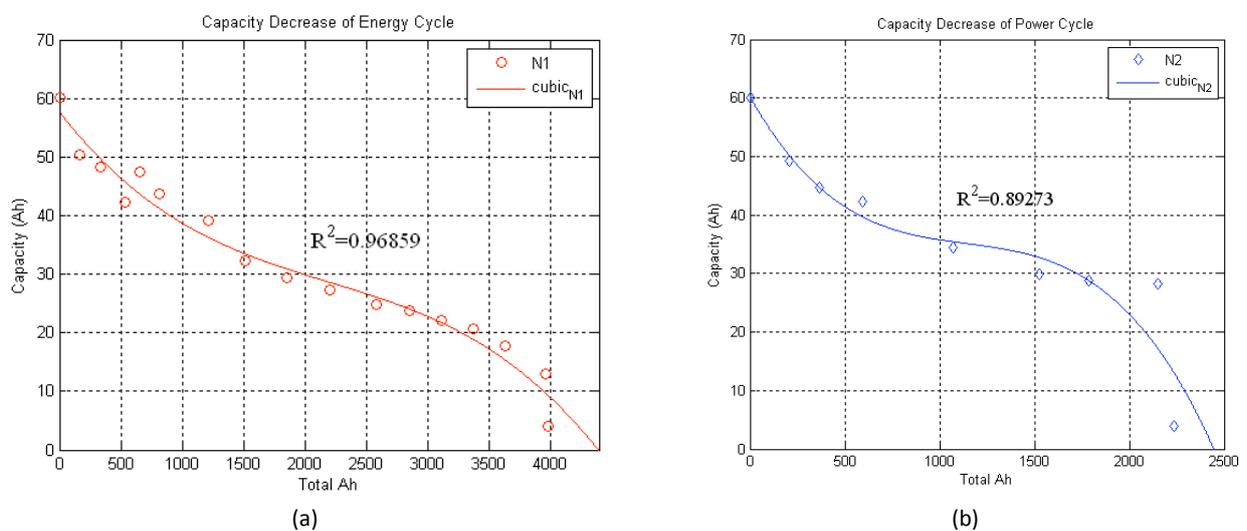


Figura 2.4 – Risultati di perdita di capacità per il ciclo di energia (a) e di potenza (b) [8].

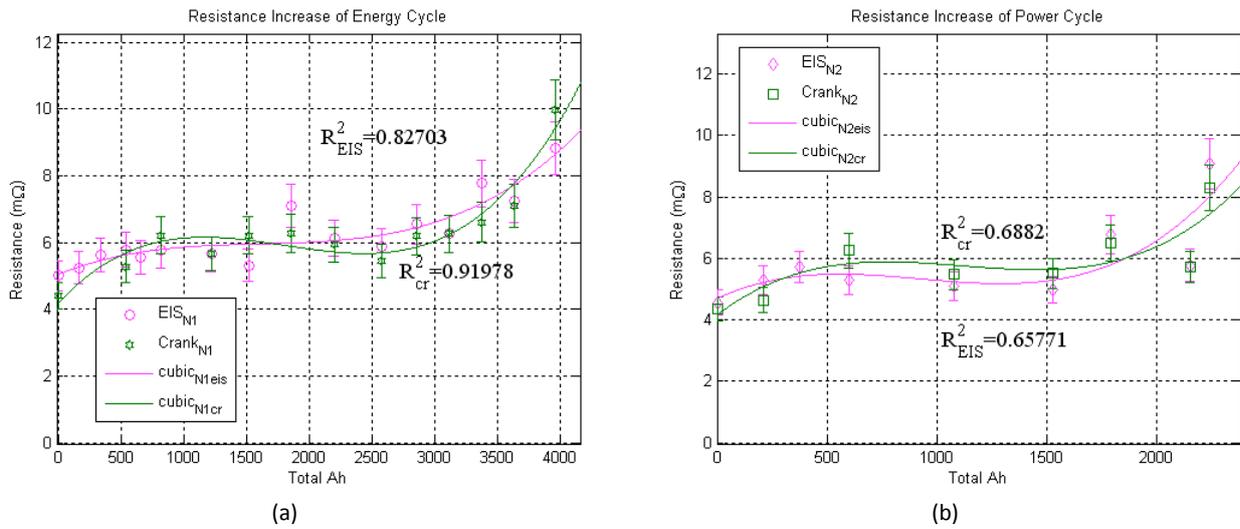


Figura 2.5 – Risultati dell’aumento della resistenza per il ciclo di energia (a) e di potenza (b). Il colore viola è associato alle misure effettuate con il metodo EIS, il colore verde alle misure effettuate con il test dell’avviamento (ranking in inglese) del motore [8].

Questo studio ha tuttavia evidenziato come la vita residua della batteria sia desumibile dalla misura della capacità e della resistenza e che i cicli di potenza hanno un effetto maggiore rispetto a quelli in energia nel determinare l’invecchiamento (cioè la diminuzione di capacità) delle batterie al Pb-acido. L’ultima evidenza trova riscontro in quanto riportato in [1], il lavoro che è stato preso a base per la procedura di dimensionamento del sistema congiunto batterie-supercondensatori .

2.2.3 Modelli ad evento

I modelli ad evento cercano di legare degli “eventi” alla perdita di tempo di vita delle batterie. Questo tipo di modelli si presta molto a valutazioni qualitative dettate dal “buon senso” e dall’esperienza. Tuttavia, se basato su prove sperimentali può, unitamente ai modelli basati su capacità “pesata” fornire un metodo per valutare quantitativamente la riduzione di vita delle batterie in funzione della modalità di utilizzo.

Un buono studio quantitativo basato su questo approccio a eventi è presentato in [9]. In questo lavoro è presentato uno studio preliminare per associare ad un qualsiasi ciclo di carica/scarica una perdita di vita per batterie Ni-MH. La vita residua dopo N eventi di scarica viene espressa come

$$\Lambda_{res} = 1 - \sum_{i=1}^N \frac{L_i}{L_{tot} i} \tag{2.1}$$

dove Λ_{res} è la vita residua espressa come frazione della vita totale, L_i è la quantità di “vita” persa nella condizione i -esima e $L_{tot}(i)$ è la vita totale nella condizione i -esima. Un punto critico è rappresentato dalla definizione della vita totale della batteria. Dato che questo tipo di modelli mira ad essere il più generale possibile, non è possibile utilizzare come vita totale il numero di cicli. Nell’utilizzo normale, infatti, non è possibile, in linea di principio, ricondurre i cicli a cui le batterie sono sottoposte a particolari cicli standard. Gli Autori, dunque, definiscono la vita totale come la quantità di carica che può essere ricavata da una batteria:

$$L_{ah} = L_{cyc} \cdot DOD \cdot Ah_0 \tag{2.2}$$

dove L_{ah} è la vita totale in Ah, L_{cyc} è la vita espressa in numero di cicli ad una profondità di scarica DOD e Ah_0 è la capacità nominale della batteria espressa in Ah.

In questo lavoro gli Autori si sono concentrati a definire una misura diversa della profondità di scarica, perché, giustamente, ritengono che la stessa profondità di scarica può essere raggiunta con correnti differenti e, quindi, ottenendo effetti sull'invecchiamento che possono essere anche molto diversi.

Attraverso l'utilizzo di curve che leghino la variazione della resistenza e della capacità con la quantità di energia richiesta alla batteria e di successive prove sperimentali con diversi profili standard di potenza (quali quelli di Figura 2.6) è possibile pervenire ai valori L_{tot} tramite i quali calcolare l'effettiva profondità di scarica.

shape:	<i>triangular</i>	<i>square</i>	<i>sine</i>
DOD:			
10 %			
30 %			
50 %			

Figura 2.6 – Schema dei profili di test utilizzati per la determinazione sperimentale della vita totale di una batteria in funzione della profondità di scarica “corretta” [9].

Facendone, poi, il rapporto con la profondità di scarica misurata si ottengono i valori del coefficiente di correzione necessario per convertire la profondità di scarica misurata in quella effettiva. Nell'utilizzo normale, quindi, è sufficiente:

1. misurare la profondità di scarica
2. ottenere la profondità di scarica effettiva utilizzando una approssimazione continua del coefficiente di correzione
3. trovare la “vita” totale per quella condizione di DOD entrando con il valore appena trovato nell'abaco che lega L_{tot} al DOD effettivo
4. applicare la relazione (2.1) considerando che L_i è l'integrale della corrente durante l' i -esimo ciclo di scarica.

Questa procedura, sebbene ancora abbozzata e senza le dovute giustificazioni chimico-fisiche, è molto interessante perché tenta di legare un qualsiasi ciclo con una perdita di vita della batteria. Rimangono, tuttavia, aperti i problemi relativi alla costruzione degli abachi necessari all'applicazione di questo metodo e l'eventuale generalizzazione ad altre tecnologie risulta non del tutto immediata e semplice.

2.3 Conclusioni

In conclusione si ritiene utile esporre in Tabella 2.1 un confronto tra i vari modelli. In questo confronto, riportato in [2] i modelli sono stati paragonati rispetto alla identificazione dei

parametri, alla precisione e qualità, alla complessità e alla velocità di calcolo e alla facilità di trasferimento ad altre applicazioni e ad altre batterie in termini di struttura e tecnologia.

Da questo confronto emerge che i modelli più generali, quelli chimico-fisici, sono dettagliati, ma pagano questa precisione con una complessità elevata, tale da rendere necessari molti esperimenti in laboratorio e test sul campo. Tali modelli, però, essendo molto generali possono adattarsi a qualsiasi tipo di applicazione o tecnologia, a patto che vengano effettuate tutte le campagne di misura necessarie. Le altre due tipologie di modello, più ad alto livello, invece, permettono un più rapido trasferimento ad altre batterie e ad altre applicazioni, ma pagano questa disponibilità con la necessità di reperire informazioni più specifiche dettate dall'esperienza sul campo, legate cioè al particolare utilizzo, a partire dal ciclo d'uso.

Tabella 2.1 – Tabella di confronto dei diversi modelli rispetto all'identificazione dei parametri, alla complessità del modello e alla capacità di trasferimento ad altre applicazioni, a batterie con strutture e tecnologie diverse.

	Identificazione dei parametri	Precisione e qualità dell'informazione	Complessità del modello/velocità di calcolo	Trasferimento del modello ad altre applicazioni e ad altre tipologie di batterie	Trasferimento del modello a sistemi elettrochimici diversi
chimico-fisico	esperimenti e letteratura	alta (info dettagliate)	alta/bassa	necessari solo i parametri progettuali	stessa struttura ma nuovi modelli
a capacità "pesata"	esperienza di esperti e da test di durata (lab e dal campo)	media (permette ottimizzazione in condizioni operative)	media/media	altri possibili effetti devono essere identificati e inclusi	stessa struttura ma nuovi pesi
ad evento	esperienza di esperti	bassa (non permette di estrapolare le informazioni ad altre condizioni)	bassa/alta	ad ogni nuovo evento occorre l'opportuna esperienza	stessa struttura ma esperienze e competenze diverse

3 Dimensionamento degli accumuli e loro controllo

3.1 Criteri di dimensionamento

Nel contesto della trazione elettrica non è immediato capire come possano essere dimensionati gli accumuli in modo da garantire le prestazioni desiderate e un adeguato utilizzo degli stessi dispositivi di accumulo. In particolare, poi, quando si volessero utilizzare in modo combinato due dispositivi di accumulo differenti per tecnologia e caratteristiche, quali per esempio le batterie e i supercondensatori, il problema del dimensionamento risulta essere particolarmente significativo. Sicuramente un metodo utile può essere quello di effettuare considerazioni generali sull'utilizzo per il quale lo specifico veicolo deve essere progettato.

I già citati diagrammi di Ragone (uno dei quali è riportato in Figura 3.1) possono fornire indicazioni utili a scegliere il dimensionamento dei sistemi ibridi batterie-supercondensatori. Infatti, dall'analisi del posizionamento su tali diagrammi dei supercondensatori e delle batterie si può capire che il più logico utilizzo dei primi è fornire spunti di potenza (in accelerazione) o assorbire picchi di potenza (in frenatura) mentre per le seconde è fornire l'energia necessaria alla marcia.

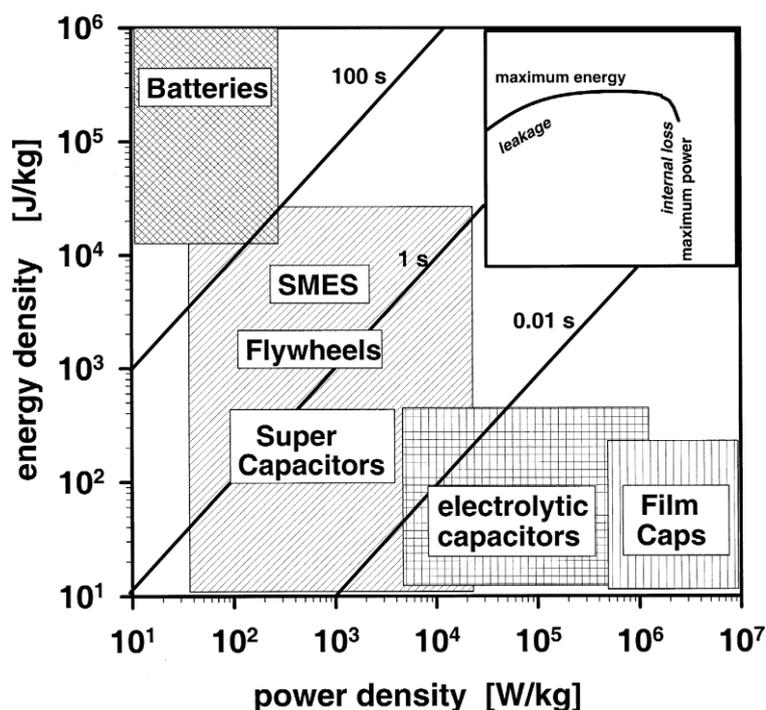


Figura 3.1 – Diagramma di Ragone per alcune tipologie di accumulo di energia [10].

Per quanto riguarda la trazione elettrica si possono individuare tre parametri fondamentali per il dimensionamento degli accumuli:

1. energia totale dei cicli
2. autonomia totale che si vuole garantire al veicolo

3. energia sottesa ai picchi di potenza.

Per quanto sopra esposto, i primi due parametri sono legati al dimensionamento delle batterie, mentre il terzo al dimensionamento dei supercondensatori. A titolo di esempio in Figura 3.2 sono riportati i profili tempo/velocità e tempo/potenza di tre cicli standard:

1. New European Driving Cycle (NEDC)
2. USA Highway Fuel Economy Test (USA HWFET)
3. USA Federal Test Procedure 72 (USA FTP-72).

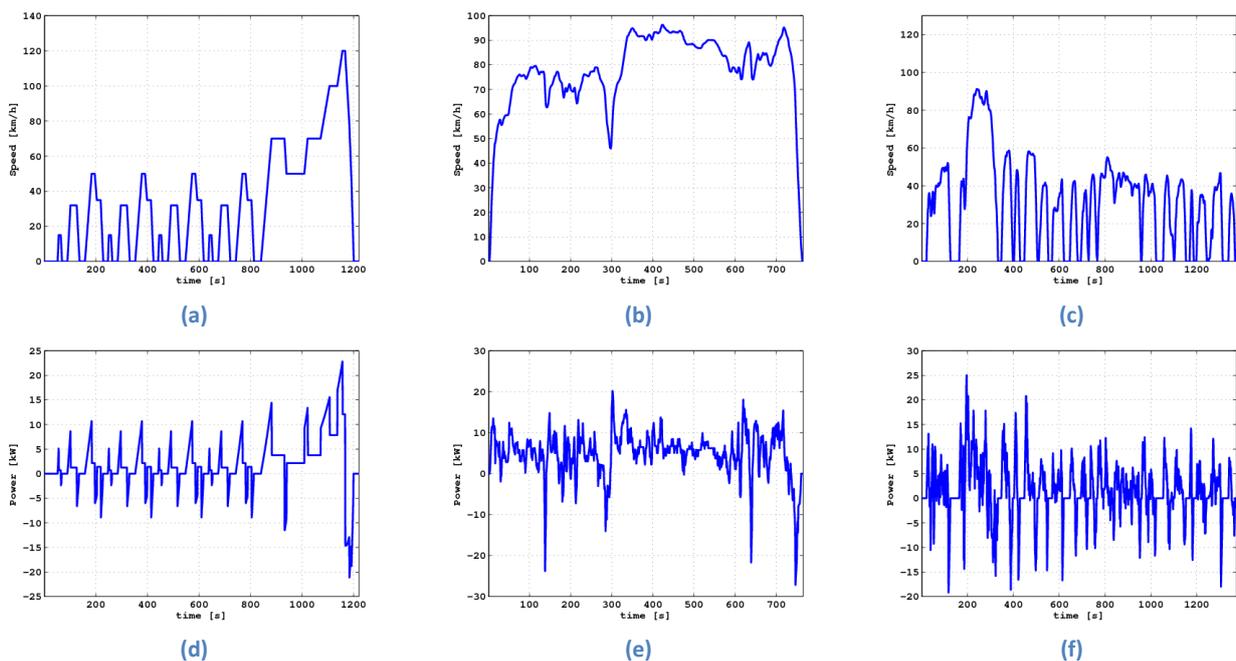


Figura 3.2 – Esempi di cicli standard per autoveicoli. Curve tempo/velocità: (a) NEDC; (b) USA HWFET; (c) USA FTP-32. Curve di tempo/potenza elettrica: (d) NEDC; (e) USA HWFET; (f) USA FTP-32.

Tabella 3.1 – Dati caratteristici dei tre cicli standard. L'energia totale è calcolata integrando il modulo della potenza e, quindi, rappresenta l'energia complessiva che il sistema combinato batterie/supercondensatore deve essere in grado di "trattare". Il consumo è il rapporto tra energia richiesta e lunghezza del ciclo.

	NEDC	USA HWFET	USA FTP-72
lunghezza [km]	10,93	16,49	11,99
energia totale [Wh]	1214	1347	1508,4
energia richiesta [Wh]	919,9	1193	1044,9
energia recuperata [Wh]	293,8	153,7	463,4
consumo [Wh/km]	84,16	72,35	87,15

È opportuno ricordare che, al contrario delle curve tempo/velocità, le curve tempo/potenza sono direttamente legate alla tipologia di veicolo e alle sue caratteristiche (raggio della ruota, rapporti del cambio, coefficienti di attrito, peso, etc.). Le curve presentate in Figura 3.2 sono state calcolate a partire dalle curve di velocità per un veicolo i cui dati sono riportati in Tabella 3.2.

Dall'analisi di questi tre cicli standard si può pervenire ad un criterio di massima seguendo i parametri elencati in precedenza. Infatti, dal rapporto tra energia richiesta e lunghezza del ciclo si può calcolare il consumo in Wh/km che, combinato con l'autonomia desiderata, fornisce

un'indicazione della taglia delle batterie. Nel caso in esame, per una autonomia di 100 km si dovrebbero installare batterie tra i 7,2 kWh e gli 8,7 kWh (senza considerare le perdite, che, ovviamente, fanno sì che questi numeri debbano essere aumentati).

Tabella 3.2 – Dati caratteristici del veicolo utilizzato per ottenere le curve potenza-tempo dei tre cicli.

massa del veicolo [kg]	1100
tipologia motore	benzina
cilindrata [cm ³]	1398
raggio ruote [m]	0,35

Per quanto riguarda il dimensionamento dei supercondensatori si può fare riferimento al terzo parametro, cioè la quantità di energia sottesa ai picchi di potenza. Nel caso in esame, per esempio, il picco maggiore è costituito dall'ultima fase di frenatura del ciclo NEDC. L'energia recuperata in questa fase è di circa 130 Wh. In linea di principio, quindi, si possono usare frazioni di questa energia per dimensionare la taglia dei supercondensatori.

3.2 Possibile gestione combinata di batterie e supercondensatori

Nel momento in cui si installano batterie e supercondensatori diventa cruciale progettare un controllo che permetta di gestire la potenza che può essere fornita dai/ai sistemi di accumulo. Uno schema di principio è presentato in Figura 3.3. Il sistema è costituito da un bus in continua a cui si attestano i due convertitori di interfacciamento dei sistemi di accumulo, il carico (attivo, in linea di principio) e una fonte esterna che può essere costituita dalla rete o da un motore a combustione interna nel caso, per esempio, di applicazioni di mobilità con veicoli totalmente elettrici o ibridi.

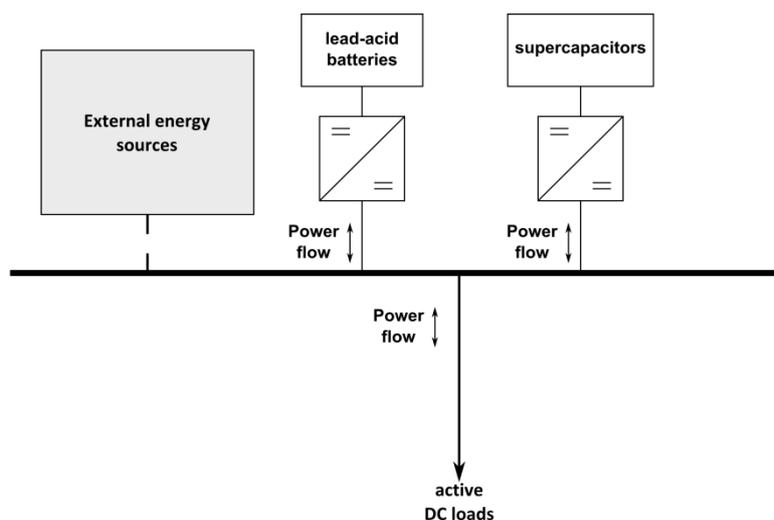


Figura 3.3 – Layout del bus in corrente continua considerato nell'attività di ricerca.

I modelli dei sistemi di accumulo sono riportati in Figura 3.4 e Figura 3.5. Sono entrambi costituiti da combinazioni serie e parallelo di resistenze e capacità che permettono di modellizzare i comportamenti dinamici dei sistemi di accumulo. All'interno di tali modelli sono presenti elementi

i cui parametri sono funzione dello stato di carica (SoC) e della tensione, parametro che misura lo stato di carica dei supercondensatori.

Le batterie considerate per questo studio sono al Pb-acido e sono state modellizzate come un generatore di tensione in serie a una resistenza interna, R_{0_b} , e a due rami R-C che approssimano il comportamento dinamico [11-13]. I valori della f.e.m. E_m dipendono, in generale, dallo stato di carica secondo la relazione $E_m = E_{m0} - K_E (273 + \vartheta) (1 - SoC)$ dove ϑ è la temperatura dell'elettrolita in gradi Celsius e K_E è il coefficiente di temperatura [14].

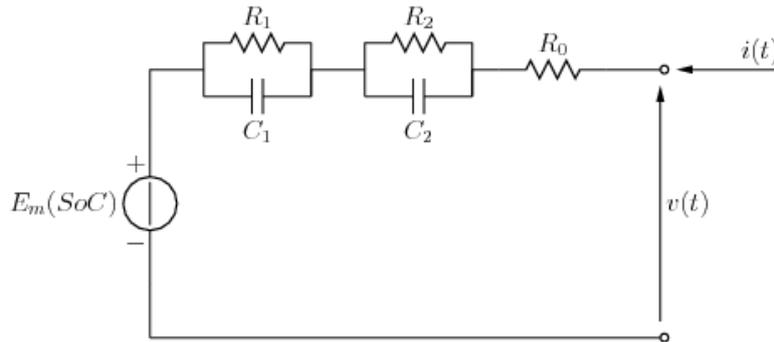


Figura 3.4 – Modello della batteria al Pb-acido.

I supercondensatori sono modellizzati secondo quanto descritto in [15]. Tale modello è costituito da un ramo che descrive le dinamiche ad alta frequenza: $R_{0_{sc}}$ è la resistenza ad alta frequenza, $C(v) = C_0 + k_v v$ è la capacità del supercondensatore (che dipende dalle due costanti C_0 e k_v , stimate attraverso una carica a corrente costante, $C_{1_{sc}} = \dots = C_{n_{sc}} = C(v)/2$ e $\tau(v) = 3 (R_{dc} - R_{0_{sc}}) C(v)$, dove R_{dc} è la resistenza in continua.

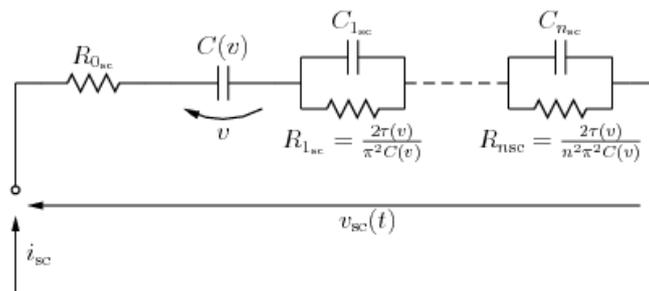


Figura 3.5 – Modello del supercondensatore.

La gestione ottimale dei flussi di potenza è importante in quanto le dinamiche dei sistemi di accumulo sono differenti in funzione della natura stessa del dispositivo e dello stato di carica.

Una possibile strategia di controllo riguarda l'utilizzo dei differenti profili di efficienza che caratterizzano i diversi dispositivi di accumulo. Queste differenze sono basate sul fatto che alcuni sono particolarmente adatti a fornire potenza (cioè picchi di potenza per brevi istanti) mentre altri sono adatti a fornire energia (cioè potenza costante per intervalli di tempo più lunghi).

Se f è una generale funzione di efficienza

$$f := \eta \mathbf{I}, \mathbf{S}, \mathbf{T} \quad (3.1)$$

dove $\mathbf{I} = i_1 \ i_2 \cdots i_N^T$, $\mathbf{S} = S_1 \ S_2 \cdots S_N^T$ e $\mathbf{T} = T_1 \ T_2 \cdots T_N^T$ sono rispettivamente I vettori delle correnti, degli stati di carica e delle temperature di ciascun dispositivo di accumulo. La strategia di controllo si basa sul trovare il valore ottimo \mathbf{I}^* della corrente imposta a o richiesta da ciascun dispositivo di accumulo affinché f sia massimizzata:

$$\eta^* = \max_{\mathbf{I}} f \quad (3.2)$$

in modo che

$$P_{\text{stg}} = P_l - P_g \quad (3.3)$$

dove l'equazione (3.3) rappresenta il bilanciamento tra il saldo netto tra la potenza richiesta e la potenza generata (P_l e P_g) e la potenza fornita dai o richiesta ai sistemi di accumulo (P_{stg}).

Le differenze tra le funzioni di efficienza dei dispositivi, accoppiate al comportamento aleatorio del carico, possono stabilire un trend di scarica o ricarica arrivando a rendere inutilizzabile uno o entrambi i sistemi di accumulo. Per evitare che ciò si verifichi può essere aggiunto un termine di compensazione nell'espressione della corrente ottima. Questo termine tiene conto della differenza tra lo stato di carica attuale, \mathbf{S}^{act} , e quello desiderato, \mathbf{S}^* .

La funzione descrive le perdite del sistema può essere considerata come una misura dell'efficienza del sistema stesso. Ipotizzando che le dinamiche lente che coinvolgono i rami in parallelo del modello del supercondensatore e i rami di auto-scarica del modello della batteria possano essere trascurati, le perdite totali del sistema sono:

$$\begin{aligned} f \mathbf{x} = & R_{0_b} + R_{1_b} + R_{2_b} i_b^2 - 2 R_{1_b} C_{1_b} \dot{v}_{1_b} + R_{2_b} C_{2_b} \dot{v}_{2_b} i_b \\ & + \left(R_{0_{sc}} + \sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} \right) i_{sc}^2 - 2 i_{sc} \left(\sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} C_{n_{sc}} \dot{v}_{n_{sc}} \right) \\ & + R_{1_b} C_{1_b}^2 \dot{v}_{1_b}^2 + R_{2_b} C_{2_b}^2 \dot{v}_{2_b}^2 + \sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} C_{n_{sc}}^2 \dot{v}_{n_{sc}}^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

dove i termini contenenti le derivate della tensione, $C\dot{v}$, rappresentano la corrente che scorre nelle resistenze dei rami R-C parallelo.

In questo modo il problema di massimizzazione dell'efficienza può essere posto come un problema di minimizzazione. Siano

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \begin{bmatrix} i_b & i_{sc} \end{bmatrix}^T \\ \mathbf{Q} &= \begin{bmatrix} R_{0_b} + R_{1_b} + R_{2_b} & 0 \\ 0 & R_{0_{sc}} + \sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} \end{bmatrix} \\ \mathbf{b} &= \begin{bmatrix} R_{1_b} C_{1_b} \dot{v}_{1_b} + R_{2_b} C_{2_b} \dot{v}_{2_b} \\ \sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} C_{n_{sc}} \dot{v}_{n_{sc}} \end{bmatrix} \\ \mathbf{A} &= \begin{bmatrix} \frac{v_b}{V_{DC}} & \frac{v_{sc}}{V_{DC}} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.5)$$

il problema di minimizzazione può essere scritto come

$$\min_{\mathbf{x}} f \mathbf{x} = \min_{\mathbf{x}} \mathbf{x}^T \mathbf{Q} \mathbf{x} - 2\mathbf{x}^T \mathbf{b} \quad (3.6)$$

sogetto al vincolo

$$\mathbf{A} \mathbf{x} - u = 0 \quad (3.7)$$

dove u è la corrente di carico richiesta al bus DC e $\mathbf{A} \mathbf{x}$ è la somma delle correnti fornite dal sistema combinato batteria-supercondensatori sul lato DC (nell'ipotesi di efficienza unitaria dei convertitori). La trasformazione operata da \mathbf{A} tiene in conto del fatto che i due dispositivi di accumulo possono lavorare a livelli di tensione diversa tra loro e rispetto al bus DC.

Da questa formulazione ne consegue che la funzione Lagrangiana è

$$L = \mathbf{x}^T \mathbf{Q} \mathbf{x} - 2\mathbf{x}^T \mathbf{b} + \lambda \mathbf{A} \mathbf{x} - u \quad (3.8)$$

e che il minimo valore si ottiene risolvendo il sistema

$$\nabla L = \mathbf{0} \quad (3.9)$$

che, in questo caso, è

$$\begin{cases} 2\mathbf{Q}\mathbf{x} - 2\mathbf{b} + \lambda \mathbf{A}^T = \mathbf{0} \\ \mathbf{A}\mathbf{x} - u = 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

Le soluzioni del sistema (3.10) sono:

$$\begin{aligned} i_b &= -\frac{1}{\text{tr} \hat{\mathbf{Q}}} \left[-R_{1_b} C_{1_b} \dot{v}_{1_b} + R_{2_b} C_{2_b} \dot{v}_{2_b} v_{sc} + \left(\sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} C_{n_{sc}} \dot{v}_{n_{sc}} \right) v_{sc} - \frac{u}{v_{DC}} \left(R_{0_{sc}} + \sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} \right) \right] \\ i_{sc} &= -\frac{1}{\text{tr} \hat{\mathbf{Q}}} \left[R_{1_b} C_{1_b} \dot{v}_{1_b} + R_{2_b} C_{2_b} \dot{v}_{2_b} v_b - \left(\sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} C_{n_{sc}} \dot{v}_{n_{sc}} \right) v_b - \frac{u}{v_{DC}} \left(R_{0_b} + R_{1_b} + R_{2_b} \right) \right] \\ \lambda &= -\frac{2}{v_{DC} \text{tr} \hat{\mathbf{Q}}} \left[u \det \mathbf{Q} - \left(R_{0_b} + R_{1_b} + R_{2_b} \right) \left(\sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} C_{n_{sc}} \dot{v}_{n_{sc}} \right) v_{sc} - \left(R_{0_{sc}} + \sum_{n=1}^N R_{n_{sc}} \right) \left(R_{1_b} C_{1_b} \dot{v}_{1_b} + R_{2_b} C_{2_b} \dot{v}_{2_b} v_b \right) \right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

dove $\hat{\mathbf{Q}} = \begin{bmatrix} v_b & 0 \\ 0 & v_{sc} \end{bmatrix} \mathbf{Q}$. Inoltre, dato che le condizioni del secondo ordine sono sempre soddisfatte—la matrice Hessiana, infatti, è sempre definita positiva ($\mathbf{F} + \lambda \mathbf{H} = 2\mathbf{Q} > 0$)—la soluzione identifica sempre il minimo valore di f .

È utile notare che questa minimizzazione viene effettuata su base continua. Ciò significa che per ogni valore di u l'algoritmo assegna i valori delle correnti della batteria e del supercondensatore in modo da minimizzare le perdite e contemporaneamente soddisfare il vincolo sulle potenze senza avere una conoscenza precedente di u . Per questo motivo questa minimizzazione non è pensata per essere una minimizzazione dell'energia integrale perché non tiene esplicitamente in conto della "storia" di ciascun dispositivo di accumulo (cioè del percorso di carica/scarica effettuato) né prevede l'andamento di u .

Inoltre, è utile notare che questa strategia di controllo sfrutta la conoscenza (o la stima) delle correnti che scorrono nelle resistenze dei rami R-C parallelo e dello stato di carica. Per quanto riguarda lo stato di carica esistono lavori che affrontano questo problema con buoni risultati, mentre per quanto riguarda la stima delle correnti nei rami R-C parallelo queste possono essere

stimate a partire dalla conoscenza delle condizioni di partenza e della corrente immessa/prelevata nel tempo.

Altro modo di affrontare il problema suddetto può trovarsi in [16]. L'idea è quella di scrivere una 'funzione' che quantifichi i risultati ottenuti da un simulatore del veicolo (su di un particolare ciclo) al variare delle caratteristiche fisiche del sistema e dei parametri di gestione. La funzione può essere impostata in modo che ad un dimensionamento 'perfetto' corrisponda un suo massimo o un minimo assoluto. Il problema del dimensionamento si traduce così in quello della massimizzazione o minimizzazione di una funzione, scritta come una sommatoria pesata di termini che esprimono lo scarto tra i risultati ottenuti dalla simulazione e quelli richiesti dal progettista.

4 Analisi di fattibilità tecnico-economica accoppiamento batterie-supercondensatori

4.1 Criteri generali

Da quanto emerso dall'analisi sullo stato dell'arte degli studi sull'invecchiamento delle batterie non è attualmente possibile utilizzare un modello di invecchiamento per dimensionare l'insieme batterie-supercondensatori in modo da garantire una maggior durata delle batterie. Tuttavia in [1] è stata proposta un'analisi che può dare un interessante spunto in tal senso. In questo lavoro, infatti, gli autori hanno condotto una serie di prove di durata su diverse batterie utilizzate per la trazione elettrica stradale. Per due di esse, data la loro omogeneità, gli Autori hanno effettuato una analisi dei risultati pervenendo, in conclusione, alla interpolazione di una curva molto interessante. In questa curva, ottenuta partendo dai due punti sperimentali e riportata in Figura 4.1, vengono rapportati al numero di km "percorsi" dal veicolo con la potenza specifica della batteria espressa in W/kg. Questa relazione è stata ottenuta a partire da batterie della stessa tecnologia (VRLA-Valve Regulated Lead-Acid), stressate con cicli diversi (ibrido ed elettrico puro) e quindi dimensionate in modo differente. La potenza specifica risulta più elevata per il pacco ciclato in modalità ibrida perché non gli è richiesta molta autonomia in solo elettrico, che è invece il fattore condizionante per l'altro pacco, e quindi, a parità di potenza richiesta dall'azionamento, la batteria dell'ibrido può essere piccola.

Il risultato è stato di ottenere un maggior numero di cicli e, quindi di km percorsi, con la batteria più grande e meno stressata (primo punto in Figura 4.1) e meno cicli per la batteria più piccola e più stressata.

Tabella 4.1 – Dati sperimentali presentati in [1] a seguito dell'esecuzione di test sulla durata delle batterie in esame.

batteria	km	densità di potenza [W/kg]
AL1	27472	100
EU3	11630	230

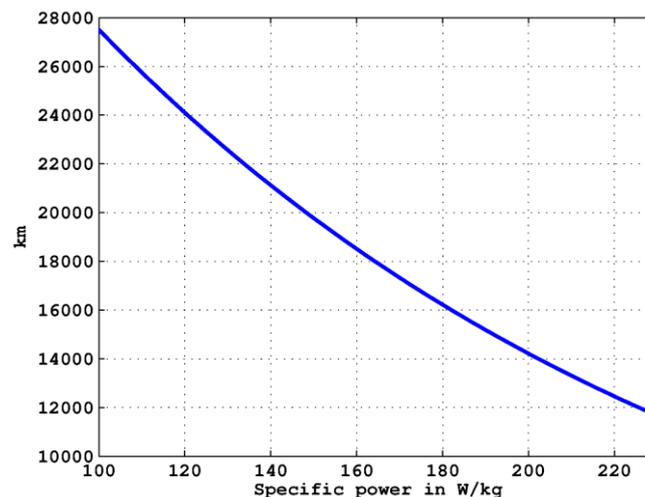


Figura 4.1 – Interpolazione di una curva esponenziale per collegare la densità di potenza al numero totale di km percorribili dal veicolo ibrido esaminato in [1] equipaggiato con batterie al Pb-acido.

Interpolando questi dati con una funzione esponenziale gli Autori hanno ottenuto la curva di equazione

$$y = 53217 \exp(-0.0066x). \quad (4.1)$$

Da una prima analisi potrebbe sembrare che tale interpolazione non sia del tutto corretta, in quanto basata su due soli punti. Tuttavia, altri due punti possono essere aggiunti con considerazioni di natura teorica. Infatti dai diagrammi di Ragone per le batterie al Pb-acido si può considerare che la densità massima di potenza sia intorno ai 500 W/kg. Ciò significa che il terzo punto da utilizzare per l'interpolazione dovrebbe essere il punto di coordinate (500, 0). Il quarto punto si può ipotizzare nel caso di bassissimo utilizzo delle batterie, cioè per valori prossimi all'origine dell'asse x. Il numero di km che la batteria può garantire sarà sì elevato, ma non infinito. Il quarto punto, per pura ipotesi teorica, può essere, quindi, posto alle coordinate (0, 50000). Interpolando questi quattro punti con la medesima funzione esponenziale utilizzata dagli Autori si perviene alla funzione

$$y = 50350 \exp(-0.006366x) \quad (4.2)$$

con valori dei coefficienti del tutto analoghi a quelli di (4.1).

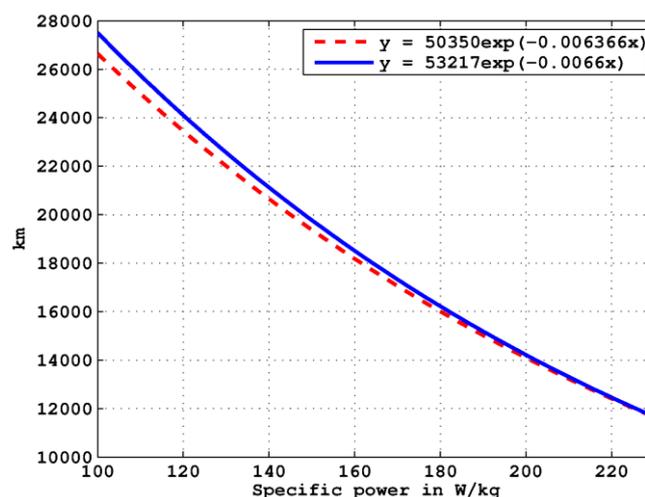


Figura 4.2 – Confronto tra le due interpolazioni: come proposto in [1] (linea continua blu); come proposto nell'equazione (4.2) (linea tratteggiata rossa).

La curva appena descritta può essere molto utile nel dare indicazioni sul dimensionamento e sulla fattibilità economica della realizzazione di un sistema ibrido batterie-supercondensatori per l'alimentazione di un veicolo elettrico.

L'introduzione dei supercondensatori, infatti, potrebbe permettere di abbassare la densità di potenza delle batterie, permettendo così di aumentarne la durata in termini di km percorsi.

Da questa ipotesi è possibile calcolare la condizione limite di profittabilità di questa soluzione. Supposto y_1 il numero di km percorribili con la soluzione a sole batterie e c_1 il costo ad esso associato, la soluzione con i supercondensatori comporterebbe un aumento dei km ($y_1 + \Delta y$) e un aumento dei costi ($c_1 + \Delta c$) dato dalla somma dei costi dei supercondensatori, dell'elettronica di potenza necessaria per il loro interfacciamento al sistema e della manutenzione. La condizione limite di profittabilità è, dunque, data dalla relazione

$$\frac{y_1}{c_1} = \frac{y_1 + \Delta y}{c_1 + \Delta c} \quad (4.3)$$

che conduce alla più semplice relazione

$$\frac{\Delta y}{y_1} = \frac{\Delta c}{c_1} \quad (4.4)$$

Ciò significa che la condizione minima è data dall'uguaglianza tra la variazione percentuale dei costi e l'incremento percentuale dei km percorribili.

4.2 Esempio di analisi di fattibilità

Il criterio appena esposto può essere utilizzato per verificare il limite di fattibilità nel caso di utilizzo di un veicolo elettrico alimentato con batterie al Pb-acido. Prima di procedere nell'analisi è necessario considerare che ad una diminuzione dell'utilizzo delle batterie (cioè ad una diminuzione della potenza specifica nel grafico di Figura 4.1) corrisponde anche un aumento della taglia dei supercondensatori da installare nel sistema. Risulta, quindi, necessario scegliere un ciclo e associare ad ogni variazione della densità specifica delle batterie un valore di energia.

Si è deciso di utilizzare il ciclo NEDC, descritto nel precedente Capitolo. Il picco massimo di richiesta di potenza è pari a circa 22 kW. Ipotizzando, quindi, una soglia di intervento dei supercondensatori variabile da 0 a 20 kW è possibile calcolare l'energia massima netta (facendo, cioè, la differenza tra energia fornita e recuperata) che i supercondensatori devono poter gestire in un ciclo e, di conseguenza, la loro taglia (Figura 4.3).

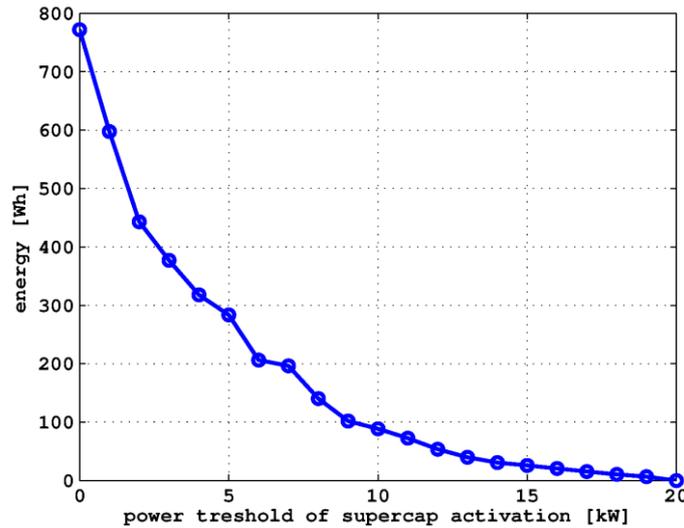


Figura 4.3 – Energia associata alla diminuzione della densità specifica delle batterie. L’asse delle ascisse rappresenta la soglia di intervento dei supercondensatori. Al valore di 0 kW corrisponde un utilizzo dei soli supercondensatori, mentre al valore di 20 kW corrisponde il solo utilizzo delle batterie. Per ogni punto la corrispondente taglia in potenza dei supercondensatori è il complemento a 20 kW del valore in ascissa. La taglia in energia è il valore indicato dai punti sulla curva.

La valutazione della taglia dei supercondensatori è necessaria per poter determinare la variazione di costo. In Tabella 4.2 sono riportati i costi utilizzati per la presente analisi. In particolare è stato previsto un costo dei supercondensatori di 30 €/Wh e un costo del convertitore (per uso *automotive*) di 10 c€/W. Il costo delle batterie al piombo è stato posto pari a 200 €/kWh.

Tabella 4.2 – Riepilogo dei costi utilizzati nell’analisi.

costo supercondensatori	€/Wh	30
costo convertitore	€/W	0.1
costo batterie	€/kWh	200

I costi così calcolati sono riportati in Figura 4.4. Come si può notare alla diminuzione della soglia di intervento corrisponde un costo più elevato, dal momento che la taglia dei supercondensatori aumenta. Tali costi, inoltre, costituiscono il Δc dell’equazione (4.3).

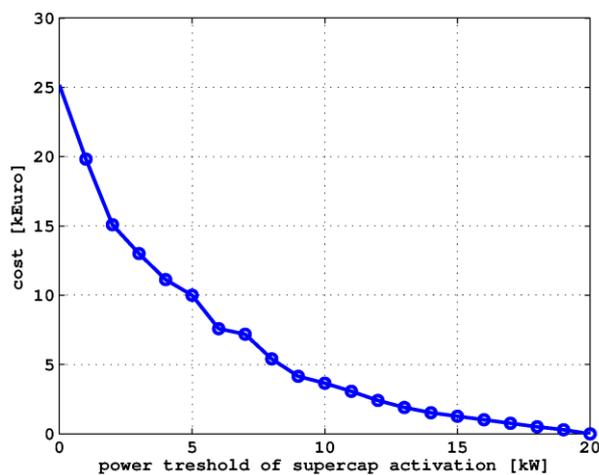


Figura 4.4 – Curva dei costi associati all’installazione dei supercondensatori per taglie compatibili con un intervento dei supercondensatori all’interno del ciclo secondo quanto individuato dai valori in ascissa. Per ogni punto la corrispondente taglia in potenza dei supercondensatori è il complemento a 20 kW del valore in ascissa.

Per poter valutare la fattibilità di un'eventuale integrazione di batterie al Pb-acido con supercondensatori è necessario stimare l'incremento chilometrico che costituisce l'aumento della vita delle batterie. Si ipotizza, in base a quanto esposto nel Paragrafo 3.1, di avere una batteria di 10 kWh e dal peso di circa 333 kg.

La funzione interpolante (4.1) era stata ottenuta in un contesto diverso ma, non possedendo altri dati, è stato ritenuto opportuno utilizzarla, dopo aver effettuato le opportune proporzioni. È stato, dunque, considerato che il valore di 230 W/kg di Figura 4.1 deve essere scalato ai

$\left(20 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \frac{37.3 \text{ Wh/kg}}{10 \cdot 10^3 \text{ Wh}} \right)$ 60 W/kg dell'applicazione attuale. Per trovare il valore equivalente ai

100 W/kg è sufficiente eseguire il calcolo $\left(\frac{60 \cdot 100}{230} = \right)$ 26. Ipotizzando che i valori chilometrici non

cambino (ipotesi necessaria in questo caso, per via della mancanza di dati plausibili) si ottiene la nuova curva interpolante

$$y = 52675 \exp(-0.02268x). \quad (4.5)$$

In particolare, poi, è opportuno notare che nei calcoli seguenti è stato ipotizzato che y_1 , il numero di chilometri che può garantire la batteria da sola, rimanga invariato rispetto a quanto esposto in [1] e riportato in Figura 4.1 e cioè pari a 11630 km.

A partire da funzione (4.5) è stato, dunque, possibile calcolare la variazione percentuale chilometrica $\Delta y / y_1$.

Per quanto concerne la variazione relativa dei costi, $\Delta c / c_1$, si deve considerare la curva di Figura 4.4 e un costo della batteria pari a $200 \text{ €/kWh} \cdot 10 \text{ kWh} = 2000 \text{ €}$.

Si ottengono, così, le due curve di Figura 4.5.

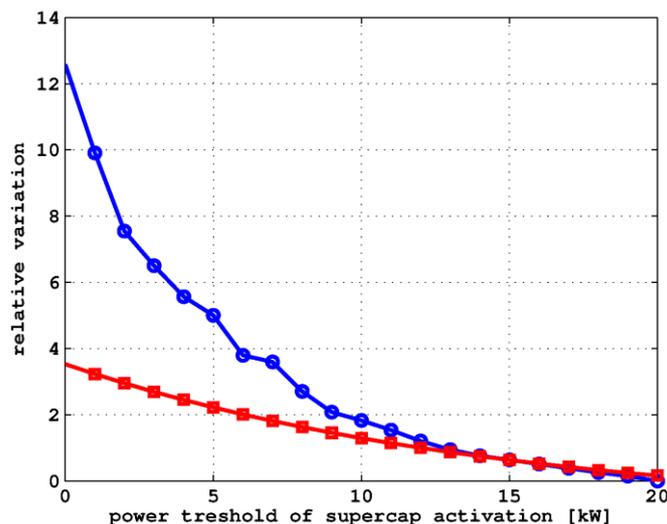


Figura 4.5 – Rappresentazione delle due curve di variazione relativa dei costi (blu, cerchi) e dell'aumento chilometrico (rosso, quadrati). In ascissa sono riportate le soglie potenza di intervento dei supercondensatori. Al valore massimo, quindi, è associato un utilizzo bassissimo, tendente a zero, dei supercondensatori, mentre al valore minimo è associato un utilizzo massimo dei supercondensatori. Per ogni punto la corrispondente taglia in potenza dei supercondensatori è il complemento a 20 kW del valore in ascissa.

Nella valutazione della variazione dei costi non è stato però esplicitamente considerato il beneficio economico derivante da un allungamento della vita della batteria. In effetti, però, se si utilizza la

batteria per un numero maggiore di chilometri, di fatto, se ne ricava un vantaggio direttamente proporzionale al costo al chilometro e all'aumento di vita in termini di chilometri. Con questo tipo di gestione, infatti, si può evitare di sostituire il pacco batterie o, per lo meno, si rimanda nel tempo tale intervento.

Quindi, per una rappresentazione più puntuale dei costi, la variazione di costo Δc deve essere corretta sottraendovi $\Delta y \cdot c_{km}$, dove c_{km} è il costo a chilometro valutato senza l'integrazione con supercondensatori $c_{km} = c_{batt} / y_1$. Così facendo si ottiene una curva di costo più bassa che conduce al grafico di Figura 4.6. In questo grafico sono tracciate in blu la curva della variazione relativa dei costi ed in rosso quella della variazione relativa dei chilometri percorsi. I punti in cui la curva blu eguaglia la (o scende al di sotto della) curva rossa corrispondono a valori di taglie dei supercondensatori che permettono di bilanciare o trarre un ulteriore vantaggio dal maggior costo dovuto all'installazione dei supercondensatori stessi con il miglioramento delle prestazioni in termini di chilometri percorsi.

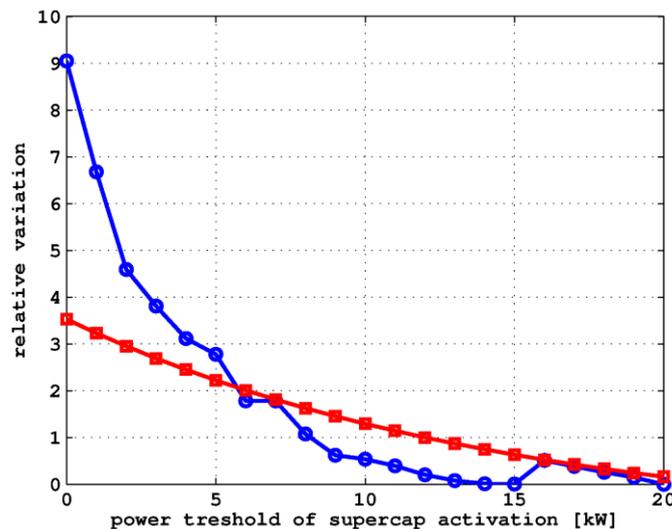


Figura 4.6 – Rappresentazione delle due curve di variazione relativa dei costi (blu, cerchi) e dell'aumento chilometrico (rosso, quadrati) nel caso di variazione dei costi corretta con il costo di sostituzione del pacco batterie. In ascissa sono riportate le soglie potenza di intervento dei supercondensatori. Al valore massimo, quindi, è associato un utilizzo bassissimo, tendente a zero, dei supercondensatori, mentre al valore minimo è associato un utilizzo massimo dei supercondensatori. Per ogni punto la corrispondente taglia in potenza dei supercondensatori è il complemento a 20 kW del valore in ascissa.

Per una migliore comprensione in Figura 4.7 è presentata la curva ottenuta sottraendo la variazione relativa dei costi alla variazione chilometrica (le due curve blu e rossa di Figura 4.6). Il tratto positivo della curva rappresenta la zona di profittabilità dell'investimento in quanto verifica col segno \geq la relazione (4.4), che è un altro modo per descrivere il ragionamento appena proposto. L'individuazione del valore ottimale dipende, ovviamente, dal tipo di applicazione e dalla disponibilità a effettuare investimenti più o meno consistenti.

I valori massimi della curva di Figura 4.7 (quelli compresi tra soglie di attivazione dei supercondensatori pari a 9 kW e 13 kW) corrispondono ad un dimensionamento dei supercondensatori nell'intervallo 100-40 Wh e 11-7 kW, per un costo che va rispettivamente dai 4100 € (100 Wh·30 €/Wh + 11 kW·0.1 €/W) ai 1900 € (40 Wh·30 €/Wh + 7 kW·0.1 €/W).

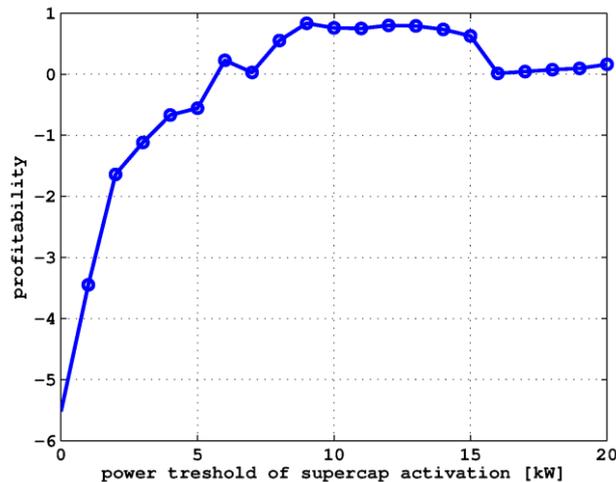


Figura 4.7 – Differenza tra le curve di aumento chilometrico e di variazione percentuale dei costi di Figura 4.7. Per ogni punto la corrispondente taglia in potenza dei supercondensatori è il complemento a 20 kW del valore in ascissa.

La scelta del dimensionamento ottimale può essere effettuata considerando il costo a fine vita dell'intero veicolo. Infatti, se si ipotizza una durata del veicolo pari a 70000 km si possono ottenere i dati di Tabella 4.3, dove sono confrontati tre casi di studio:

1. pacco **batterie** da **10 kWh** + sistema di **supercondensatori** da **40 Wh** e **7 kW**;
2. pacco **batterie** da **10 kWh** + sistema di **supercondensatori** da **100 Wh** e **11 kW**;
3. pacco **batterie** da **10 kWh**.

Tabella 4.3 – Valutazioni economiche sulla profittabilità dell'investimento considerando l'intera vita del veicolo (70000 km).

Taglia supercondensatori	Costo supercondensatori €	Aumento km percorsi Δy km	Totale km percorsi con un pacco batterie $(y_1 + \Delta y)$ km	Sostituzioni pacco batterie in 70000 km	Costo totale batterie in 70000 km €	Costo totale sistema di accumulo €	Costo chilometrico totale €/km
40 Wh – 7 kW	1900	9600	21600	3	6000	7900	0.11
100 Wh – 11 kW	4100	17400	29400	2.4	4800	8900	0.13
Solo pacco batterie 10 kWh (€ 2000)				5.8	11600		0.17

Nei primi due casi l'introduzione dei supercondensatori (il cui costo è indicato nella seconda colonna) conduce ad un aumento di chilometri percorribili dal veicolo con il medesimo pacco batterie. Infatti, nel caso in cui non siano installati i supercondensatori, nel tempo di vita del veicolo il pacco batterie dovrebbe essere sostituito circa 6 volte (cioè ogni 12000 km) per un costo di circa € 11600, mentre nei primi due casi solo 3 volte o meno (cioè ogni 21600 km o 29400 km) conducendo a costi rispettivamente di € 7900 e € 8900. Questo fa sì che, a fronte di un investimento iniziale maggiore, si abbia una convenienza finale del 32% nel primo caso e del 23% nel secondo caso. Un'ipotesi alla base di questo ragionamento è che nel tempo di vita i supercondensatori non debbano essere sostituiti. Tale ipotesi è del tutto ragionevole in quanto il numero di cicli che ad oggi possono sopportare i supercondensatori è dell'ordine del milione ed

inoltre il meccanismo di invecchiamento non è attivato tanto dal numero di cicli quanto dalle condizioni operative di tensione e temperatura che, tuttavia, possono essere correttamente gestite da una accurata fase di progettazione.

Queste considerazioni portano, dunque, a scegliere il dimensionamento dei supercondensatori pari a 40 Wh e 7 kW, cioè la configurazione con il minor costo chilometrico totale, e a ritenere conveniente, dal punto di vista di sistema, l'installazione dei supercondensatori.

5 Conclusioni

L'abbinamento dei supercondensatori alle batterie al piombo nella trazione stradale presenta un duplice interesse.

Da un lato consente un aumento di efficienza dell'intero sistema di accumulo ibrido, dall'altro livellando i picchi di potenza che dovrebbero assorbire od erogare le batterie al piombo nelle fasi di accelerazione e di frenatura ne permette un allungamento della durata.

Lo studio condotto dall'Unità di Ricerca del Dipartimento di Elettrotecnica del Politecnico di Milano propone un approccio metodologico atto ad individuare la taglia delle batterie di supercondensatori idonei a conseguire il voluto allungamento di vita utile delle batterie al piombo al fine di pervenire ad una ottimizzazione economica dell'intero sistema.

L'attività svolta, unitamente ad un'estesa indagine bibliografica sull'argomento, ha posto in evidenza come risulti ancora necessario svolgere ulteriori approfondimenti circa l'individuazione di modelli di invecchiamento dei sistemi di accumulo più adeguati di quelli finora disponibili, in quanto le conoscenze attuali non presentano ancora i necessari livelli di approfondimento per la tipologia di applicazioni analizzate.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Conte, G. Pede, V. Sglavo, D. Gostoli, G. Mantovani and D. Macerata, "High-Power, Lead-Acid Battery for Heavy-Duty Hev, on the Road and Laboratory Performance and Reliability," *SAE 2003 World Congress & Exhibition (SAE International)*, pp. 1-12, 2003.
- [2] D. U. Sauer and H. Wenzl, "Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems—Using lead-acid batteries as example," *J. Power Sources*, vol. 176, pp. 534-546, 2008.
- [3] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev and R. J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 146, pp. 90-96, Aug., 2005.
- [4] U. S. Kim, C. B. Shin, S. M. Chung, S. T. Kim and B. W. Cho, "Modeling of the capacity loss of a 12 V automotive lead-acid battery due to ageing and comparison with measurement data," *J. Power Sources*, vol. 190, pp. 184-188, May, 2009.
- [5] G. Ning and B. N. Popov, "Cycle life modeling of lithium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A1584-A1591, 2004.

- [6] G. Ning, R. E. White and B. N. Popov, "A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 2012-2022, Feb., 2006.
- [7] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M. Chen, S. Chyan, K. Han, W. Sie and S. Wu, "Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells," *J. Power Sources*, vol. 196, pp. 3420-3425, Apr., 2011.
- [8] N. Picciano, "Battery aging, diagnosis, and prognosis of lead-acid batteries for automotive application," 2009.
- [9] L. Serrao, Z. Chehab, Y. Guezennet and G. Rizzoni, "An aging model of ni-MH batteries for hybrid electric vehicles," in *Vehicle Power and Propulsion, 2005 IEEE Conference*, 2005, pp. 1-8.
- [10] T. Christen and M. W. Carlen, "Theory of Ragone plots," *J. Power Sources*, vol. 91, pp. 210-216, Dec., 2000.
- [11] P. Mauracher and E. Karden, "Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification," *J. Power Sources*, vol. 67, pp. 69-84, Aug., 1997.
- [12] H. Andersson, I. Petersson and E. Ahlberg, "Modelling electrochemical impedance data for semi-bipolar lead acid batteries," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, pp. 1-11, 2001.
- [13] N. Moubayed, J. Kouta, A. El-Ali, H. Dernayka and R. Outbib, "Parameter identification of the lead-acid battery model," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08. 33rd IEEE*, 2008, pp. 1-6.
- [14] M. Ceraolo, "New dynamical models of lead-acid batteries," *Power Systems, IEEE Transactions on*, vol. 15, pp. 1184-1190, 2000.
- [15] E. Tironi and V. Musolino, "Supercapacitor characterization in power electronic applications: Proposal of a new model," in *Clean Electrical Power, 2009 International Conference on*, 2009, pp. 376-382.
- [16] F. Parasiliti, M. Pepe, M. Pasquali and G. Pede, "An electric storage system optimization study, based on the "down-hill" method, for a FC hybrid car," in *EVS-21*, Monaco, 2005.

Biografie

Enrico Tironi è nato a Bergamo nel 1946. Ha conseguito la laurea in Ingegneria Elettrotecnica presso il Politecnico di Milano. Attualmente è professore ordinario della Cattedra di Impianti Elettrici del Dipartimento di Elettrotecnica del Politecnico di Milano. Dal 1996 al 2001 ha ricoperto il ruolo di Presidente del Consiglio di Corso di Studi di Ingegneria Elettrica del Politecnico di Milano. Dal novembre del 2002 al dicembre 2008 ha ricoperto la carica di Direttore del Dipartimento di Elettrotecnica. Dal novembre del 2002 è Preside Vicario della Terza Facoltà di Ingegneria del Politecnico di Milano. Ha partecipato in qualità di docente e/o di Direttore, a corsi di formazione sulla Sicurezza Elettrica, sulla Gestione dell'Energia Elettrica, sulla Qualità dell'Energia Elettrica, sui Sistemi Elettronici di Potenza e sugli Impianti di Illuminazione. È membro dei comitati 210/77A, 11/20, vicepresidente del comitato 64A e presidente del SC 311B del Comitato Elettrotecnico Italiano (CEI). È consigliere dell'AEIT (Federazione Italiana di Elettrotecnica, Elettronica, Automazione, Informatica e Telecomunicazioni). È membro del Consiglio Direttivo dei Gruppi tematici Distribuzione e Impianti Elettrici Utilizzatori dell'AEIT. L'attività scientifica, documentata da oltre 140 pubblicazioni, è stata essenzialmente imperniata su problematiche attinenti agli impianti elettrici, alla conversione ed alla regolazione statica dell'energia elettrica, all'impatto dell'elettronica di potenza sulle reti elettriche (disturbi indotti nelle reti e provvedimenti per contenerli), alle applicazioni elettriche, alla sicurezza degli impianti elettrici, allo studio di reti di distribuzione innovative in corrente continua e allo studio di sistemi di accumulo dell'energia elettrica. Attualmente l'attività di ricerca è particolarmente incentrata su tematiche relative alla generazione distribuita, alla qualità del servizio elettrico e al recupero dell'energia di frenatura di azionamenti elettrici in dispositivi di accumulo innovativi. Nell'ambito delle tematiche di ricerca di cui sopra è stato titolare di contratti con enti pubblici e privati tra cui ENEL, A2A (ex AEM), ERSE (Ex CESI Ricerche), MURST, CNR, ANSALDO, CEA, LOGIC. Ha coperto inoltre numerosi incarichi in qualità di consulente tecnico d'ufficio e di parte in cause relative all'impiantistica elettrica e alla qualità della fornitura di energia elettrica.

Luigi Piegari si è laureato nel febbraio del 1999 in Ingegneria Elettrica presso l'Università di Napoli Federico II dove ha conseguito il titolo di Dottorato in Ingegneria Elettrica nel febbraio del 2003. È stato assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Elettrica del medesimo ateneo dal 2003 al 2008. Dal dicembre del 2009 è ricercatore presso il Politecnico di Milano. Negli anni 2000 – 2001 ha partecipato al progetto Atena (Ambiente Traffico TElematica NApoli) cui hanno preso parte, oltre all'Università di Napoli Federico II il Comune di Napoli, FIAT, ELASIS, Centro Ricerche Fiat e CNR Istituto Motori ed ha partecipato ad alcuni PRIN finanziati dal ministero dell'Università e della Ricerca. Ha partecipato al comitato di organizzazione di diverse conferenze internazionali (RTS 2001, SPEEDAM 2006, SPEEDAM 2008, SPEEDAM 2010) ed è stato conference secretary per tre conferenze internazionali (SPRTS 2005, ICCEP 2007, ICCEP 2009, ICCEP 2011). È attualmente revisore per molte delle conferenze internazionali del suo settore oltre che per le riviste: "IEEE

Transactions on Power Electronics”, “IEEE Transactions on Industrial Electronics”, “Elsevier - Electric Power Systems Research”, “Electrical Engineering Research Report”.

Vincenzo Musolino si è laureato nel dicembre 2007 in Ingegneria Elettrica presso il Politecnico di Milano. Attualmente è dottorando in Ingegneria Elettrica presso la stessa Università. I suoi ambiti di ricerca riguardano lo studio e la caratterizzazione dei sistemi di accumulo a supercondensatori e batterie elettrochimiche e l’integrazione a livello di sistema delle diverse forme di accumulo tramite convertitori di interfaccia. Da gennaio 2008 svolge attività di consulenza presso l’azienda Dimac Red specializzata in attività di distribuzione e progettazione di sottostemi.

Samuele Grillo si è laureato in Ingegneria Elettronica nel 2004 presso l’Università degli Studi di Genova, dove ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettrica nell’aprile 2008. È stato assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Elettrica del medesimo Ateneo dal 2008 al 2010. Da luglio 2010 è ricercatore a tempo determinato presso il Dipartimento di Elettrotecnica del Politecnico di Milano. I suoi ambiti di ricerca riguardano le smart grids, tecniche di ottimizzazione e controllo (anche basate su metodologie di intelligenza artificiale) e le loro applicazioni ai sistemi elettrici come, ad esempio, valutazione della sicurezza, previsione dei carichi elettrici, gestione di impianti di produzione dell’energia elettrica distribuiti e di piccola/media taglia, gestione coordinata di sistemi ibridi di accumulo dell’energia elettrica.