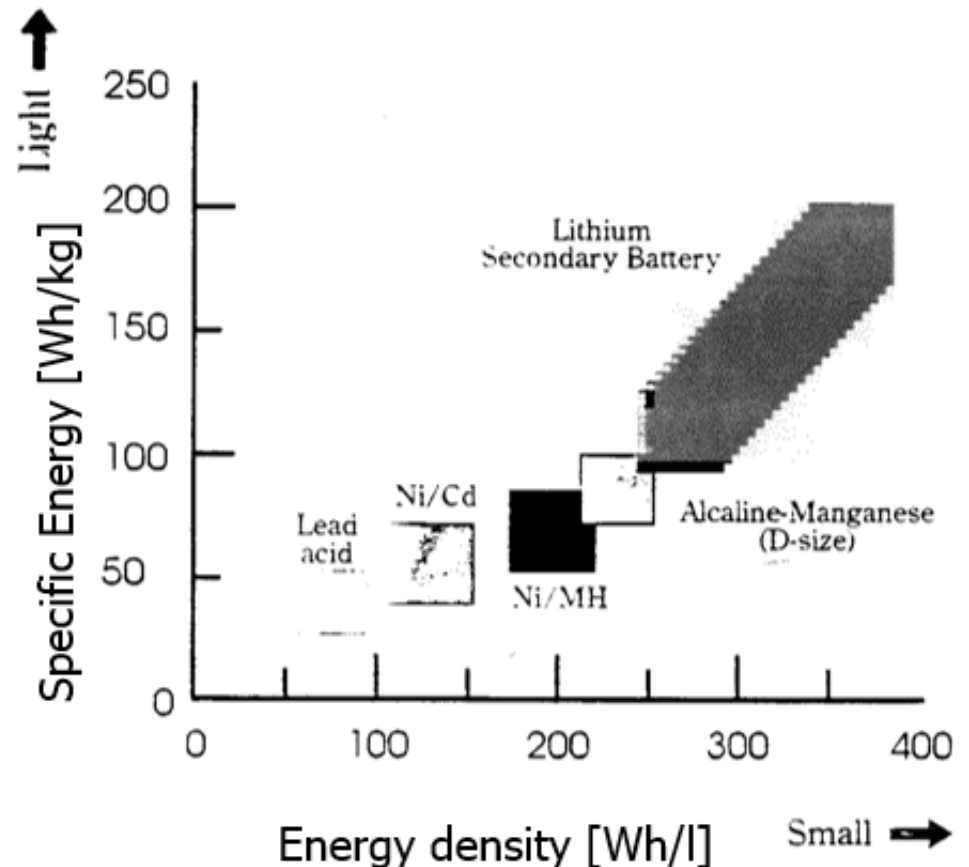


Le Batterie Innovative

Si descrivono in dettaglio alcune soluzioni per le batterie agli ioni di litio:

- Evoluzione delle batterie Nichel/Idrati Metallici (già discussi)
- Batterie Zinco/Aria
- Tecnologia del Sodio
- Tecnologia del Litio
- Tecnologie del Futuro
- Applicazioni per Veicoli Elettrici

Diagramma di Ragone:
Confronto ingombri-energie
specifiche batterie



Le Batterie Zinco/Aria

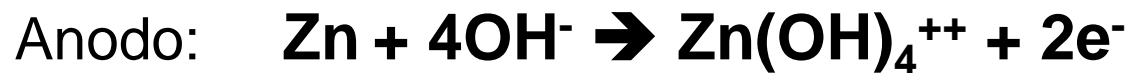
Anodo: zinco che libera elettroni una volta ossidato e permette elevate densità di energia

Catodo: struttura porosa di carbonio o altre griglie di metallo immerse in ossigeno atmosferico che cede elettroni (riduzione)

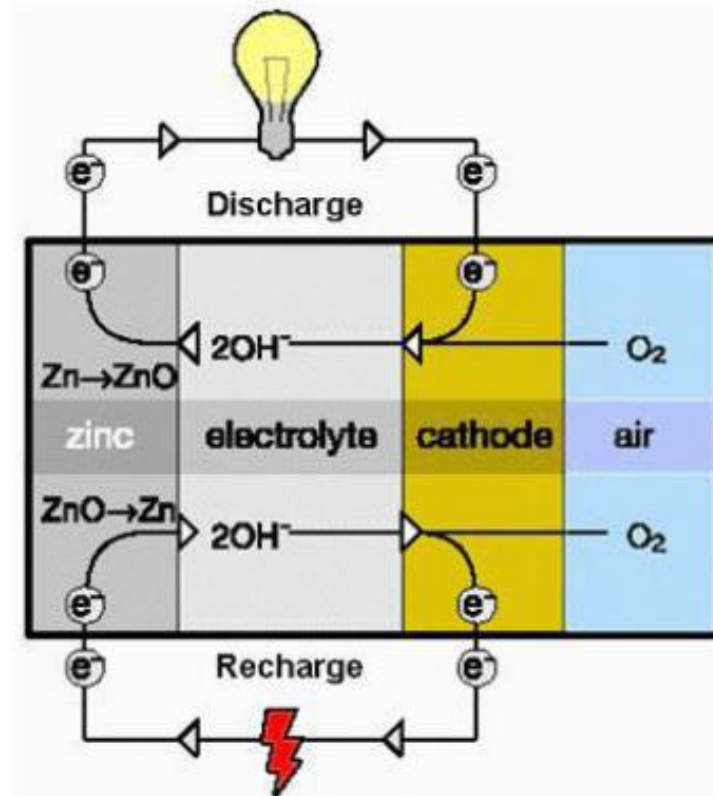
Elettrolita: Idrossido di potassio in forma liquida o impregnante di una membrana polimerica solida saturata

Il movimento di elettroni genera quindi una ddp $V_0=1.65V$

Le reazioni chimiche sono:



Reazione globale:



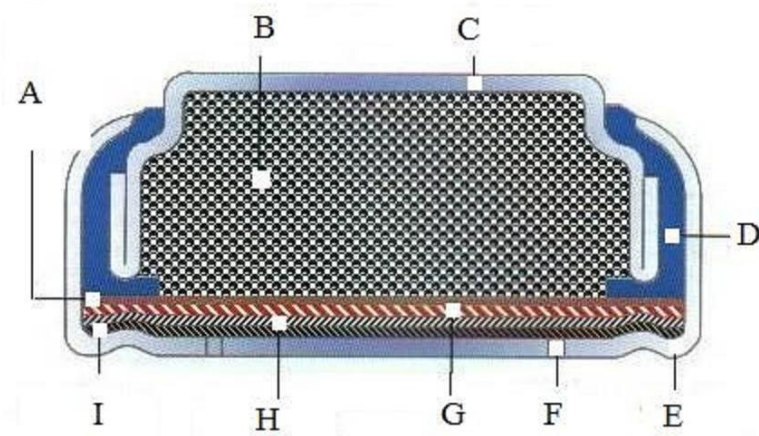
Le Batterie Zinco/Aria

Sono in grado di accumulare una **elevata energia specifica** ($> 200 \text{ Wh/kg}$, 7-10 volte quella di accumulatori al piombo. Si stima un potenziale di 1000 Wh/kg)

Vantaggi:

- **Vs NiCd:** lievi vantaggi nel rapporto carica/peso, assenza di metalli tossici, assenza dell'effetto memoria
- **Vs Li-ione:** maggiore durata, non si incendia se danneggiata
- **Vs Pb-acido:** maggior rapporto carica/peso, minor costo del metallo, assenza di metalli da smaltire
- Non vengono liberati acidi se si apre la batteria

Sono state pensate per la trazione elettrica



A: separatore

B: anodo in polvere di zinco e elettrolita

C: rivestimento del comparto anodico

D: isolante

E: rivestimento del compartimento catodico

F: orifizio per l'aria

G: collettore di corrente e catalizzatore catodico

H: distributore dell'aria

I: membrana semipermeabile

Le Batterie Zinco/Aria

Svantaggi:

- Risentono molto della **bassa temperatura** e **dell'umidità** che portano ad una riduzione della reattività dell'ossigeno atmosferico
- **In quota**, il calo della pressione riduce la potenza massima erogabile e la durata
- Pur essendo ricaricabile, la procedura di **ricarica è complessa** e può essere effettuata in centri specializzati (non adatta al recupero di energia). Richiede la sostituzione fisica degli elettrodi per la ricarica della batteria. Questo creerebbe la necessità di sviluppare una catena logistica comprendente la raccolta, la rigenerazione e la redistribuzione degli elettrodi, senza considerare che l'efficienza della rigenerazione è piuttosto limitata.
- Necessita di **catalizzatori** per favorire le reazioni

Le alte pressioni dell'**ossigeno**, la presenza di **ozono**, e **l'alta temperatura**, sembrano aumentare le prestazioni sia di picco di potenza che di capacità di erogazione totale di potenza della batteria zinco-aria (aggiunta di una bombola di O₂ e dosatore)

La Tecnologia del Sodio

Anodo: Sodio

Elettrolita: separatore ceramico che permette il passaggio degli ioni Sodio (**β -allumina**)

Catodi: 2 tipi: **Zolfo** o **Cloruro di Nichel e Zolfo** (batterie tipo Zebra: Zero Emission Battery Research Activity)

Vantaggi:

- **Sicurezza** soprattutto vs le batterie a Li-ioni
- Elementi costituenti gli elettrodi **abbondanti, poco costosi, facilmente riciclabili**

Svantaggi:

- **Temperature di esercizio elevate.** La conducibilità aumenta con la temperatura (la β -allumina lavora bene tra i 280°C ed i 350°C)
- Il separatore ceramico tende a **fratturarsi** con conseguente cortocircuito della cella e reazione fortemente esotermica (incendio del sodio)

Le Batterie Sodio-Zolfo (Na/S)

Anodo: Sodio allo stato fuso

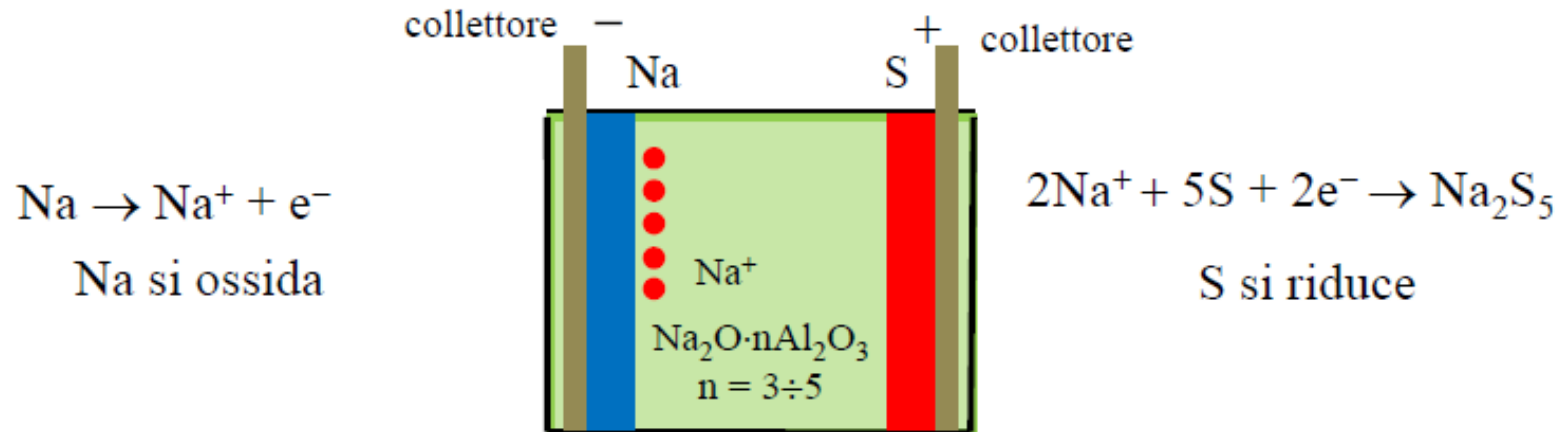
Catodo: Zolfo allo stato fuso

Elettrolita: β -allumina drogata con diversi ossidi metallici

Tensione a vuoto: $V_0=2.08V$

Criterio di fine vita: $V_g=1.8V$

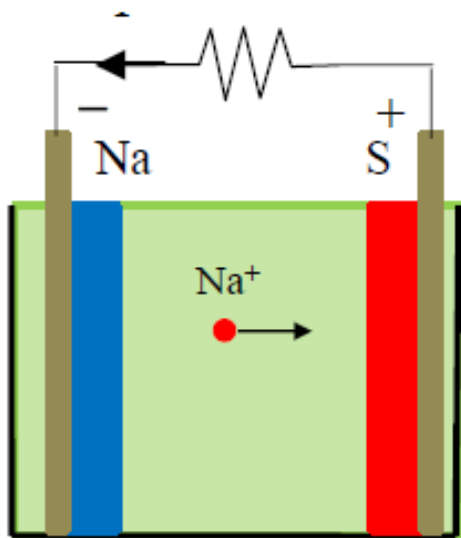
Il regime di carica-scarica è solitamente caratterizzato da bassi valori di corrente e solitamente si adopera un criterio **C/8**



La cella è ermetica in modo da sigillare i materiali attivi e garantire che il sodio resti allo stato fuso L'involucro esterno è composto da alluminio

Le Batterie Sodio-Zolfo (Na/S)

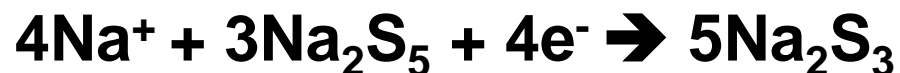
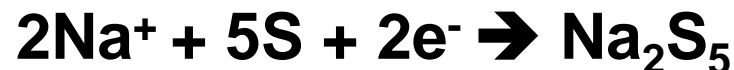
Scarica:



Anodo (El.-): **Na** si ossida liberando elettroni



Catodo (El.+): **S** si riduce



Reazione completa:

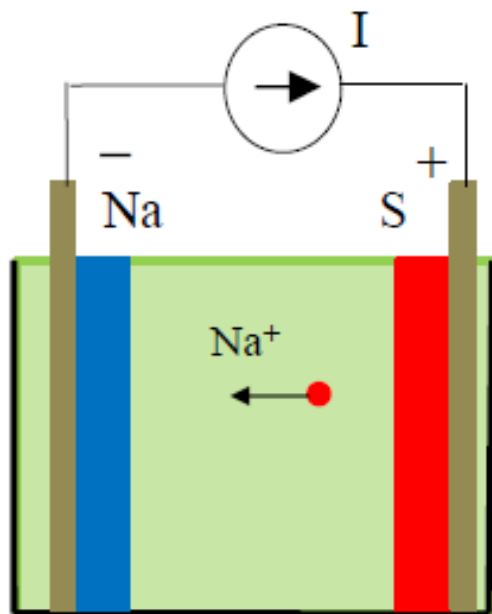


Gli ioni sodio formati migrano attraverso l'elettrolita verso il comparto catodico ed in tal modo avviene la reazione reversibile di formazione di **polisolfuri di sodio**

La scarica termina quando tutto lo zolfo si è ridotto, senza raggiungere la riduzione completa (Na_2S_2), in quanto il **bisolfito** di sodio sarebbe in fase solida e renderebbe la **reazione irreversibile**

Le Batterie Sodio-Zolfo (Na/S)

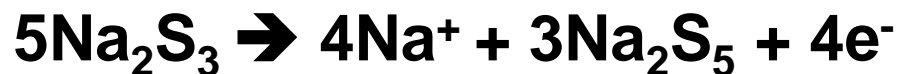
Carica:



Catodo (El.-): **Na** si riduce



Anodo (El.+): **S** si ossida



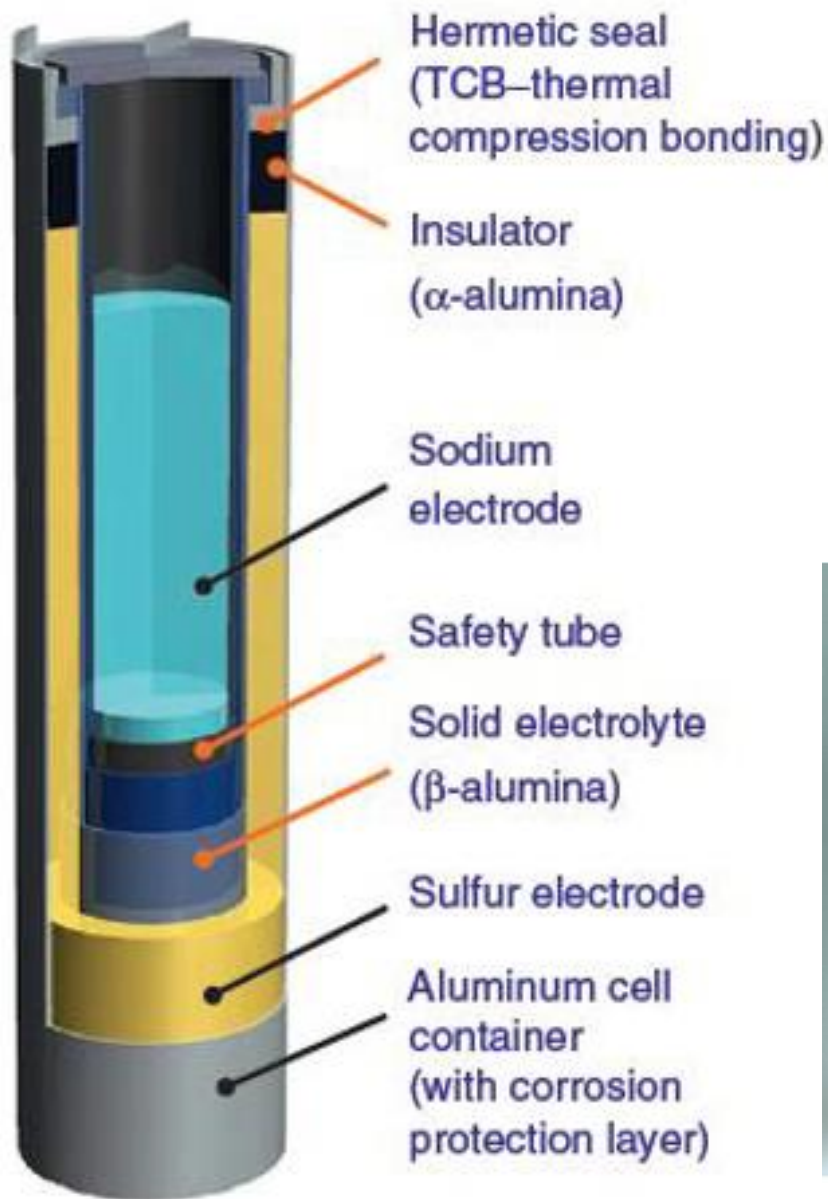
Reazione completa:



La carica termina quando tutto il sodio si è ossidato (non sono presenti i solfiti)

L'elettrolita permette il trasferimento degli ioni durante i processi di carica e scarica ma **non viene degradato** durante i cicli di lavoro (la concentrazione rimane costante).

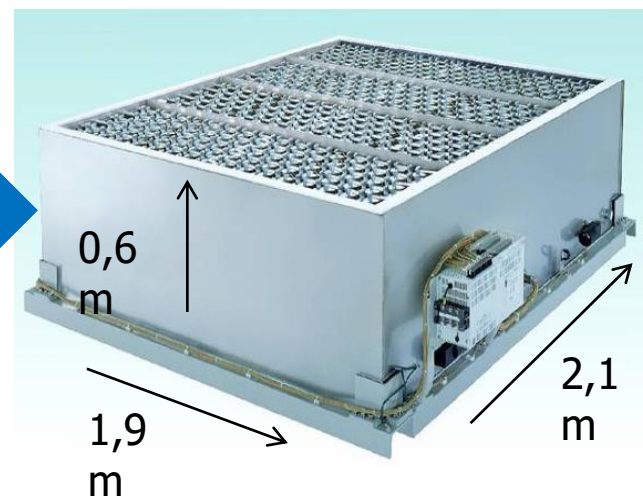
Le Batterie Sodio-Zolfo (Na/S)



OCV	2,08 V
V_{fs}	1,82 V
Tipico regime di scarica	C/8
Rendimento	89%
Energia specifica	248 Wh/kg
NO Autoscarica	
NO Effetto memoria	



cella



modulo

L'elevata energia specifica, vicina ai 250 Wh/kg, e l'assenza sia di effetto memoria che di autoscarica rendono tali celle molto interessanti

Le Batterie Sodio-Cloruro di Nichel (Na/NiCl₂)

Variante della cella Sodio/Zolfo (Zero Emission Battery Research Activities, ZEBRA)

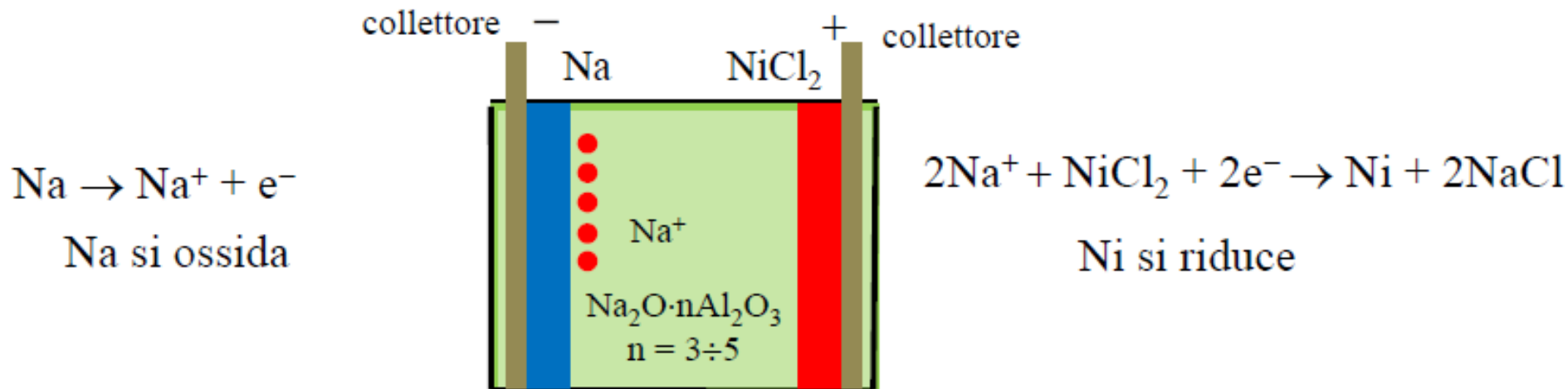
Anodo: Sodio allo stato fuso

Catodo: Cloruro di Nichel allo stato fuso

Elettrolita: β -allumina drogata con diversi ossidi metallici (cataoliti tipo tetracloroalluminato NaAlCl₄)

Tensione a vuoto: $V_0=2.6V$

Criterio di fine vita: $V_g=1.8-1.9V$



Le Batterie Sodio-Cloruro di Nichel (Na/NiCl₂)

Le alte temperature (270°C) provocano perdite termiche ma offrono più importanti vantaggi come:

- durata di vita e prestazioni pressoché indipendenti dalla temperatura dell'ambiente
- raffreddamento non necessario
- non necessitano di manutenzione
- elevato numero di cicli di carica-scarica
- nessuna emissione nociva
- no effetto memoria
- no autoscarica
- rendimento elevato (circa 90%)
- buona energia specifica (circa 140 Wh/kg)

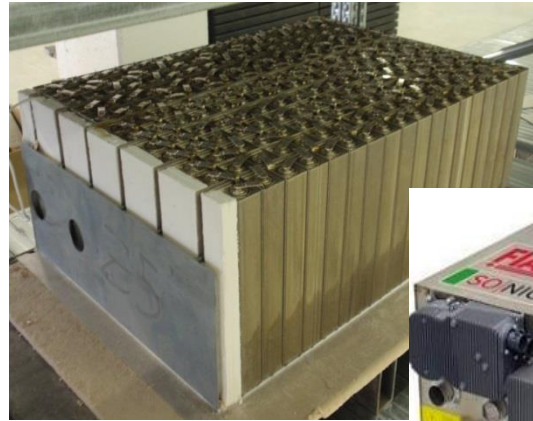
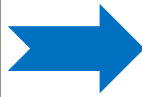
OCV	2,58 V
V_{fs}	1,9 V
Tipico regime di scarica	C/3
Rendimento	90%
Energia specifica	140 Wh/kg
Temperatura di esercizio	275°C
NO Autoscarica	
NO Effetto memoria	

Le Batterie Sodio-Cloruro di Nichel (Na/NiCl₂)

Le batterie ZEBRA della FIAMM



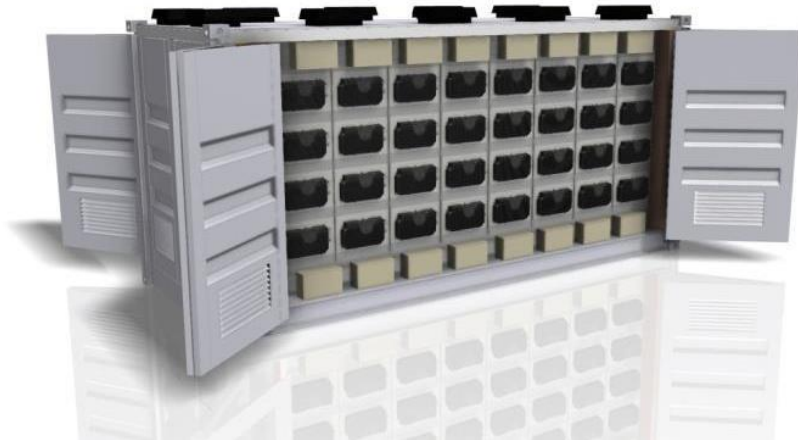
cella



modulo



256 kg



64 moduli da 240 celle ciascuno



La tecnologia del Litio

Esistono molti tipi diversi di batterie al litio che differiscono per materiali elettrodici e/o elettrolitici

L'unico elemento che unisce queste batterie è lo ione portatore della carica elettrica (ione Litio, Li^+).

Il litio ha un potenziale di estrazione ($V_0 = -3.045\text{V}$) che accoppiato ad un altro elemento, fornisce una elevata ddp ed energia

Il litio è un metallo alcalino, terzo della scala periodica, un modesto peso atomico e notevole reattività (adatto per gli accumulatori)

La sua reattività richiede una manipolazione avviene in ambiente controllato (no umidità, contaminanti o agenti fisici. Es., $\text{H}_2\text{O} + \text{Li} \rightarrow$ reazione esotermica)

Adatto in applicazioni dove sono richieste elevate energie, poco peso, elevato N. di cicli

Costo e la sicurezza sono fattori limitanti

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

Litio metallico

Litio-ione

Le Batterie al Litio metallico

Il litio metallico è usato nelle batterie primarie commerciali, ma non in quelle secondarie per motivi di sicurezza e di riciclabilità

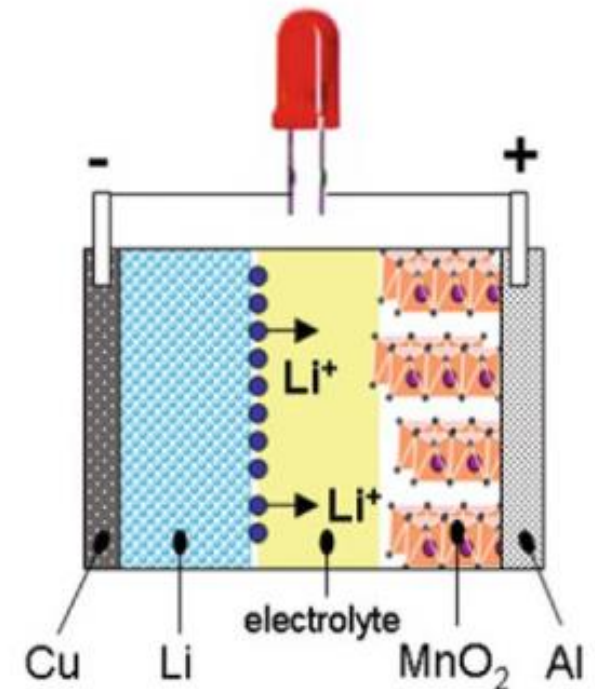
Anodo: Litio metallico (+rame)

Catodo: Biossido di manganese (+Alluminio)

Elettrolita: fase liquida di natura organica (non-acqua), più raramente solido (ceramiche, vetro, polimeri)

Liquidi:

- Sali di Litio sciolti in carbonati organici (etilen-carbonato, dimetil-carbonato)
- Carbonati organici, solvatano i Sali di Li ad alte concentrazioni, buoni conduttori ionici
- Problemi: perdite, chiusure, non -flessibilità delle celle reazioni imprevedibili con gli elettrodi carichi



Le Batterie al Litio metallico

Solidi:

- Matrice cristallina o vetrosa. Gli ioni si muovono attraverso siti vacanti/interstiziali
- Cristallini: fosfati a reticolo e ossidi a struttura regolare
- Vetri: ossidi o solfuri
- Vantaggi: no perdite, ampio intervallo operativo in temperatura, miglior profilo di scarica carica, scarsa autoscarica

Polimerici:

- Sali di Li in matrice polimerica (polietilene ossido)
- Pro->facilità di fabbricazione, flessibilità, leggerezza, senza perdite
- Contro->bassa conducibilità a T ambiente (si usano plastificanti o gel)

Tensione a vuoto: $V_0=3V$

Criterio di fine vita: $V_g=1.8-1.9V$

Le Batterie al Litio metallico

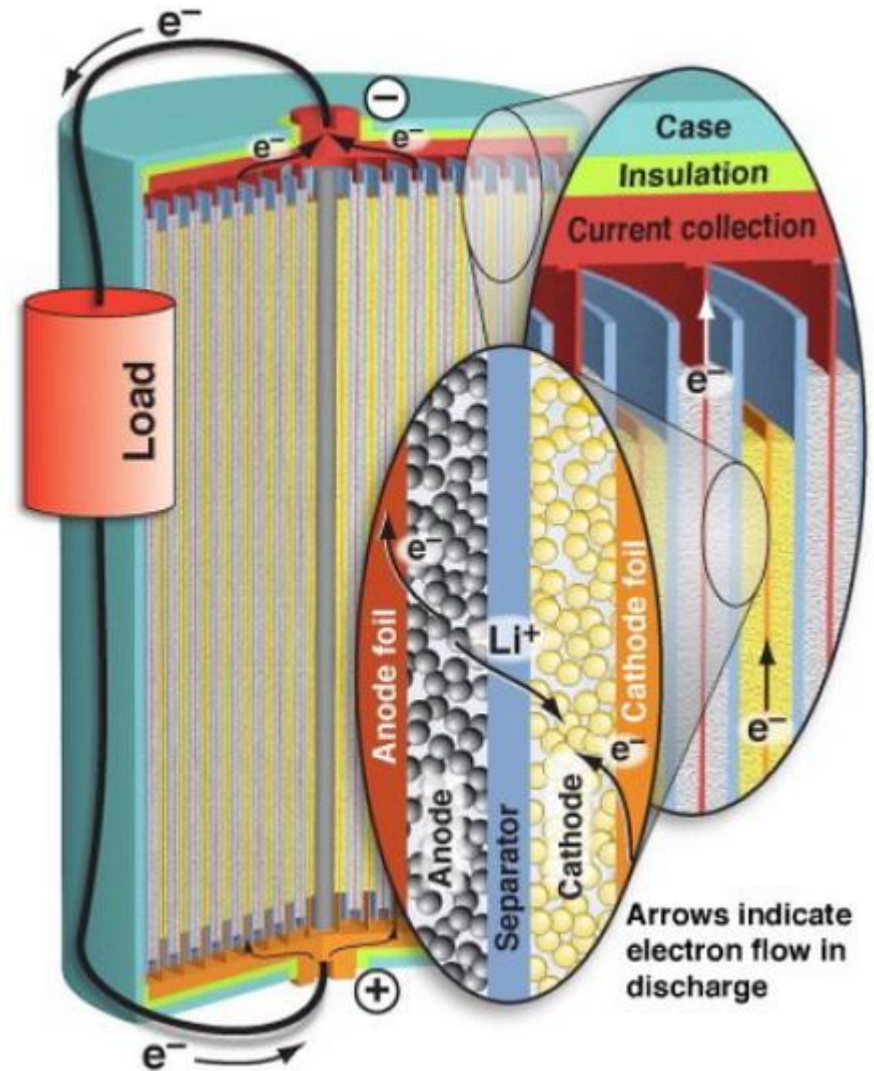
Anodo in Li metallico:

Vantaggi:

- Flessibile
- Senza binder additivi carboniosi per incrementare la conducibilità elettronica e collettori di corrente
- Si possono abbinare a catodi non litiati (minor costo e + sicuri)
- Sottili (spessori 20micro)
- Capacità specifica teorica di circa 3850 mAh/g

Svantaggi:

- ❖ Correnti massime C/3 altrimenti problemi
- ❖ Alle correnti + elevate e cariche/scariche veloci, si ha la formazione di **dendriti**



Le Batterie al Litio metallico

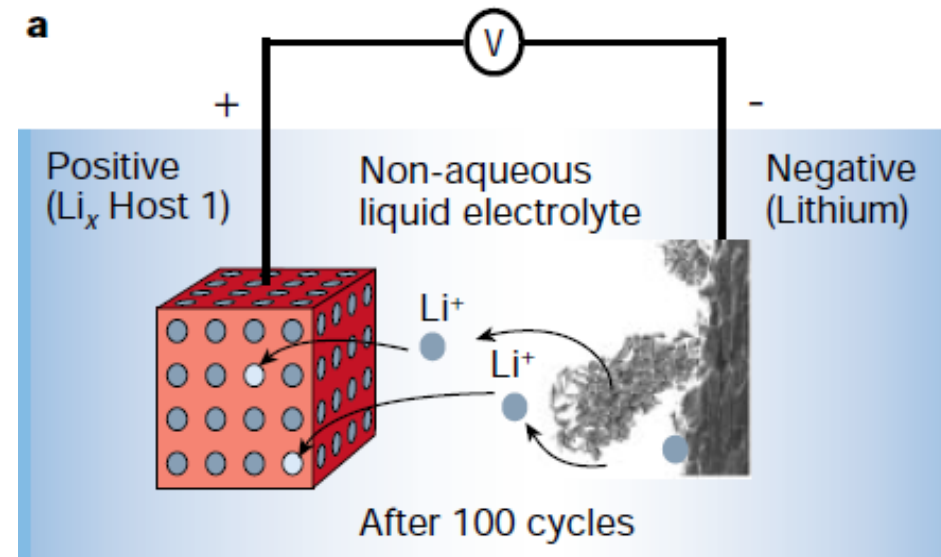
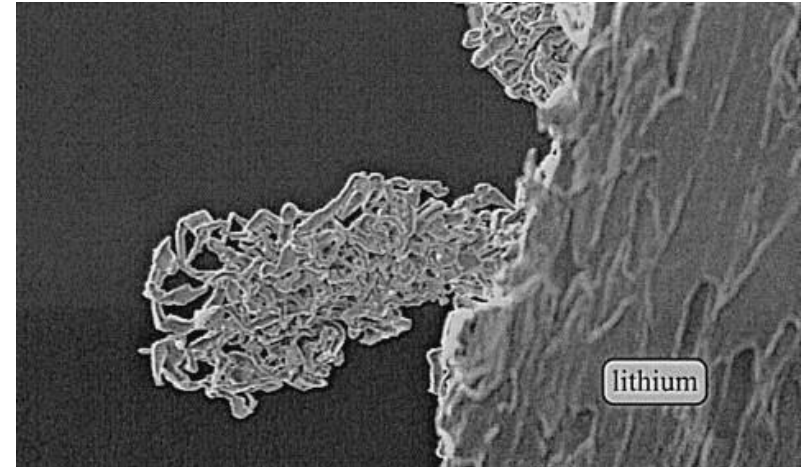
Nella carica il Litio si deposita soprattutto nei punti dove incontra una minore resistenza al trasferimento e non su tutta la superficie disponibile

All'aumentare dei cicli carica/scarica, i dendriti aumentano e quando raggiungono il catodo provocano un cortocircuito

Essi sono dovuti alla disomogeneità dello strato passivante (SEI) all'interfase litio/elettrolita che comporta la formazione di cammini preferenziali per il passaggio dello ione litio

Svantaggi (segue)

- Severi limiti di sicurezza a causa dell'estrema reattività del litio metallico



Le Batterie al Litio metallico

- La rottura del separatore può comportare il corto-circuito degli elettrodi. Si mantiene il regime di carica-scarica non superiore a C/3 (limitazione nelle applicazioni di potenza)
- La reversibilità (cicli carica/scarica) non è adeguata
- L'aggressività del Li rende la batteria poco riciclabile
- Sono stati aggiunti additivi al fine di migliorare l'interfaccia e la ciclabilità; i risultati raggiunti non sono stati però sufficienti per ottenere un sistema completamente affidabile

Per ovviare alle problematiche legate alla sicurezza del litio metallico (accrescimento dendritico) sono state intraprese due strade:

1. Sostituzione dell'elettrolita liquido con elettrolita polimerico
2. Sostituzione del Litio metallico con materiali carboniosi ad intercalazione di litio

La prima soluzione tecnologica ha portato alla realizzazione delle batterie al litio metallico polimeriche; la seconda alle batterie litio-ione

Batterie al Litio metallico polimeriche

L'elettrolita è basato su un polimero (tipo polietilene ossido - PEO) contenente sali di Litio

Vantaggi:

Maggiore resistenza meccanica ed efficace contro le perforazioni dovute ai dendriti

Svantaggi:

A temperatura ambiente, offre valori di conducibilità ionica molto bassi (minori di 10^{-4} S/m) a causa della struttura semi-cristallina del polimero. La conduzione ionica avviene prettamente ad opera della fase amorfa del polimero

Il PEO inizia a garantire conducibilità ioniche adeguate per l'applicazione in batterie oltre i 60°C (ottimo tra 80°C – 90°C)

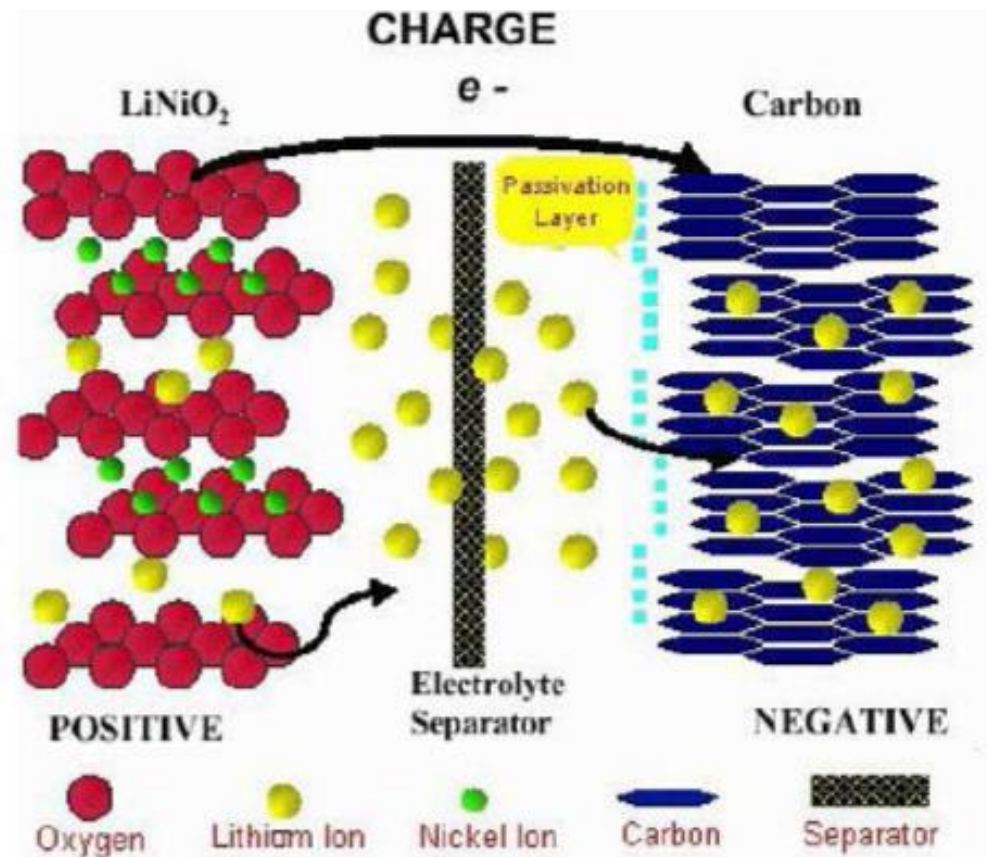
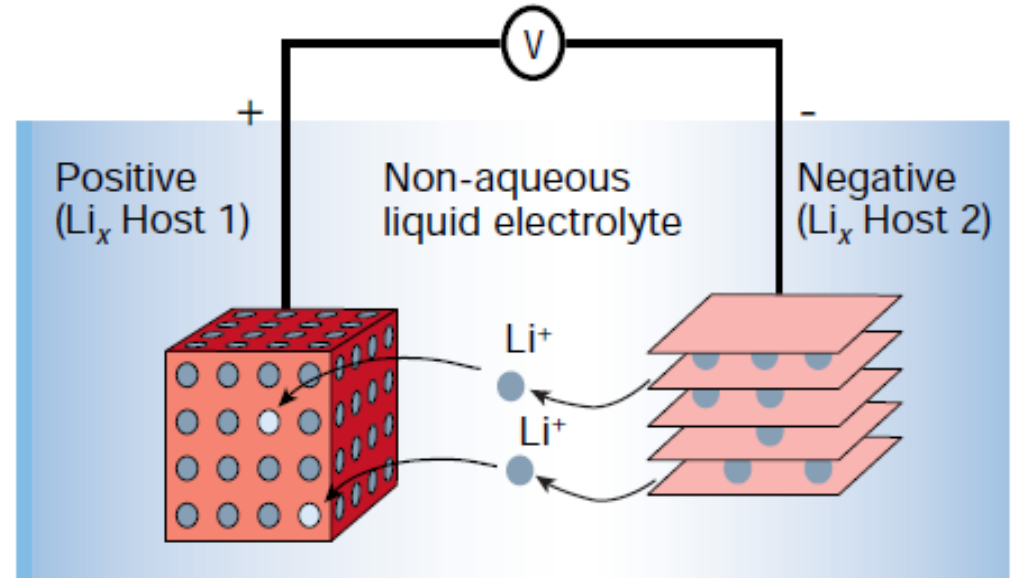
L'uso di additivi che esaltano la fase amorfa o anioni plasticizzanti tende a migliorare le prestazioni a temperature più basse (non quelle ottenibili con le batterie Li-ione)

Le Batterie Litio-ione

Vengono usati materiali elettrodici ad **intercalazione**, che possono accumulare e rilasciare ioni di litio in maniera reversibile

Tali materiali danno luogo a reazioni di tipo **host-guest**, ossia le strutture elettrodiche accettano temporaneamente ioni Litio al proprio interno, per poi cederli al ciclo successivo all'altro elettrodo

Inoltre tali materiali devono essere al contempo buoni conduttori ionici ed elettronici



Le Batterie Litio-ione

L'anodo ha **prestazioni inferiori** a quelle del litio metallico in termini di capacità specifica dell'elettrodo essendo meno reattivo, offre maggiore stabilità e sicurezza durante il suo utilizzo

Mancando il litio metallico è necessario adoperare **catodi litiati** (ossidi di metalli di transizione)

Nella batteria litio-ione l'elettrodo negativo **non si consuma** in fase di scarica poiché funge da 'ospite' per gli ioni litio

Nella successiva fase di ricarica, quindi, gli ioni litio ritornano all'elettrodo originario posizionandosi tra gli strati dell'elettrodo stesso, senza che vengano a formarsi strutture dendritiche.

La scelta dei materiali anodici e catodici e dell'elettrolita determina la tensione di lavoro e ha effetto sull'energia specifica della singola cella

Il contatto Litio e l'acqua è **pericoloso**: non si usano elettroliti acquosi

Si adoperano **solventi organici** (anidri), con potenziali di stabilità elevati in modo da non degradarsi alle elevate d.d.p. generate da una cella agli ioni di Litio

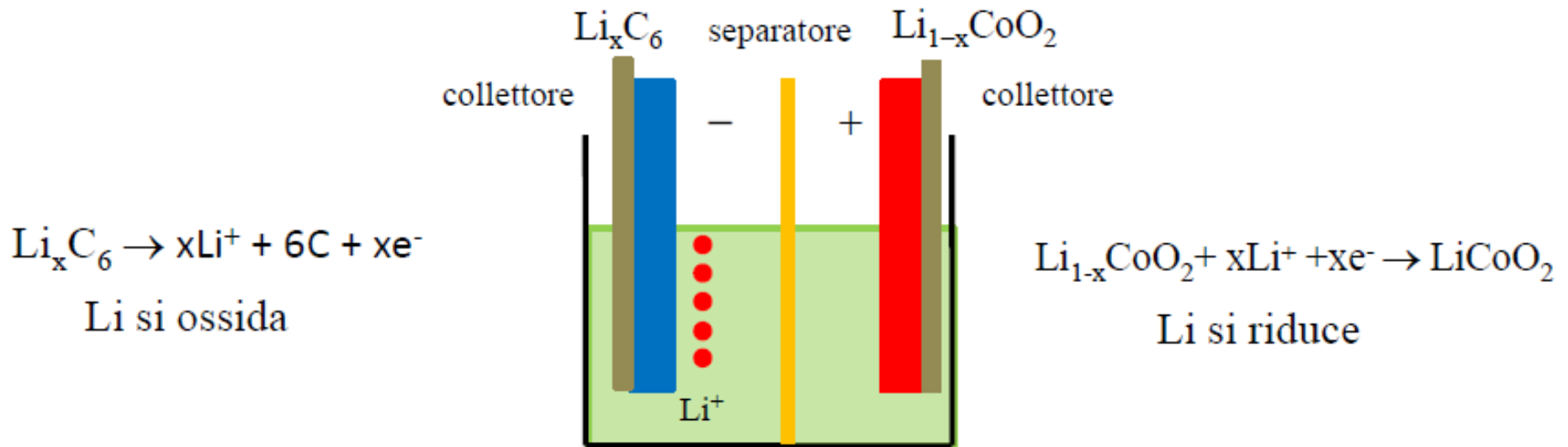
Le Batterie Litio-ione

Anodo: grafite allo stato litiato, Li_xC_6 ($0 < x < 1$)

Catodo: ossido litiato di un metallo di transizione ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$, $0 < x < 1$)

Elettrolita: sali di litio (LiPF_6), disciolti in una miscela di solventi organici (carbonato di dimetile e di etilene)

Membrana separatrice: polietilene o polipropilene



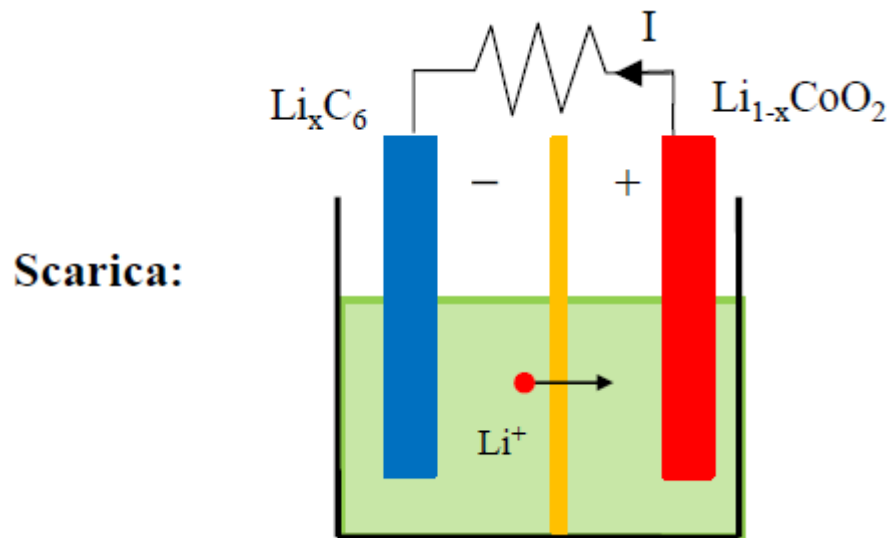
I collettori di corrente sono costituiti da metalli che non devono reagire con l'elettrolita: rame per l'anodo e alluminio per il catodo

La tensione di questo tipo di cella, a vuoto è di $V_0=3.6 \text{ V}$

Le Batterie Litio-ione

Negli elettroliti **polimerici**, l'elettrolita liquido viene fuso in una matrice polimerica ospitante per formare un gel, garantendo le medesime prestazioni dell'elettrolita liquido ma con un maggiore grado di sicurezza intrinseca

Durante la **scarica**, gli Li-ioni annidati tra gli strati di grafite, si trasferiscono dall'anodo al catodo



Anodo (El.-): Li si ossida liberando elettroni e ioni+



Catodo (El.+): Li si riduce



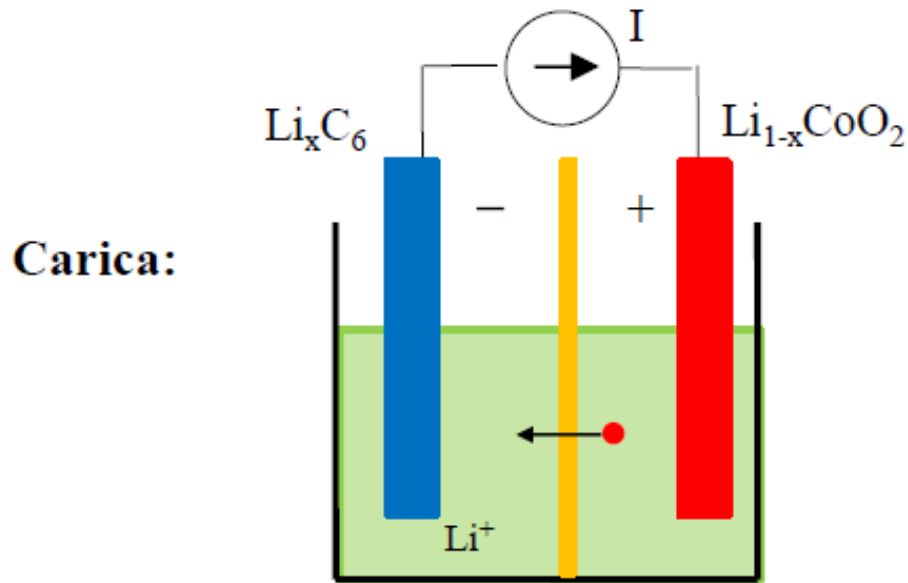
Reazione completa:



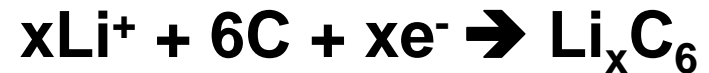
La scarica termina quando si esauriscono il Li-ioni intercalato nella grafite

Le Batterie Litio-Ione

In carica, il litio si trasferisce, sotto forma ionica, sull'elettrodo negativo, passando dunque dal catodo (+) all'anodo (-). Il



Catodo (El.-): Li si riduce



Anodo (El.+): Li si ossida



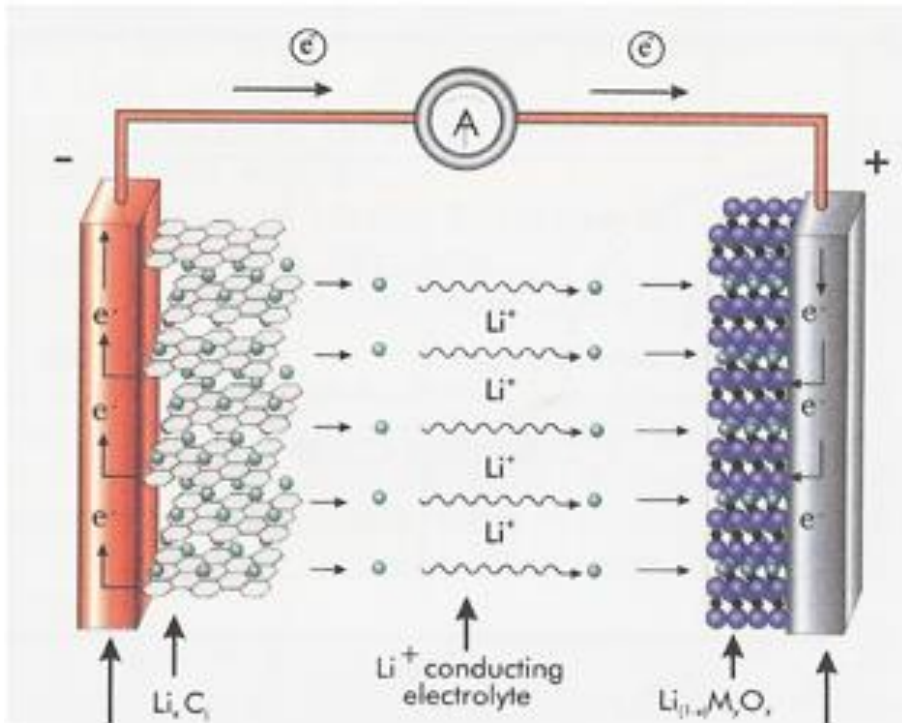
Reazione completa:



La carica termina quando non è più presente Li intercalato nell'ossido di Cobalto (Cobaltite)

L'elettrolita permette il trasferimento degli ioni durante i processi carica/scarica ma non viene degradato durante i cicli di lavoro (la **concentrazione** rimane **costante**)

Le Batterie Litio-Ione



⌘ Grafite

- ⊟ Minor capacità specifica (372 vs 3860 mAh/g), ma no dendriti!
- ⊟ Potenziale simile al litio metallico (100 mV meno) -> energia specifica tripla rispetto nichel/cadmio convenzionali
- ⊟ Variazione volume 10%

Per intercalare Li^+ serve energia per vincere le forze di Van der Waals fra due strati ed allargarne la distanza ed ulteriore energia per vincere l'interazione repulsiva fra i guest (Li^+)

L'elettrodo negativo non si consuma in fase di scarica poiché funge da 'ospite' per gli ioni litio

Nella fase di ricarica gli ioni litio ritornano all'elettrodo originario posizionandosi tra gli strati dell'elettrodo stesso

Le Batterie Litio-ione

I sistemi Litio-ione più promettenti (coppie anodo-catodo), in parte commercializzati o prossimi all'industrializzazione, sono riportati in Tabella (elettronica di consumo e trazione elettrica)

Sistema	NCA Grafite	LFP Grafite	MS TiO	MNS TiO	MN Grafite
Elettrodi Positivo Negativo	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ Grafite	LiFePO_4 Grafite	LiMn_2O_4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ Grafite
Capacità, mAh/g Positivo Negativo	155 290	162 290	100 170	130 170	275 290
Tensione, V a 50% SOC	3,6	3,35	2,52	3,14	3,9
Sicurezza	Discreta	Buona	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Potenziale vita	Buono	Buono	Eccellente	Sconosciuto	Sconosciuto
Costo	Moderato	Moderato	Basso	Moderato	Moderato
Stato dell'arte	Scala pilota	Scala pilota	Sviluppo	Ricerca	Ricerca

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

Le Batterie Litio-ione

La molteplicità di materiali utilizzabili come elettrodi offre una notevole flessibilità di scelta per funzioni diversificate e specializzate

- Batterie al litio con **potenza specifica elevata** (potenza per unità di peso, come quelle con ossido di titanio nel materiale anodico) che forniscono molta corrente in tempi brevi
- Batterie al litio con **elevata energia specifica** che forniscono energia accumulata in tempi lunghi, non compatibili con prestazioni di potenza

Le batterie al Li-ione ha prestazioni e costi variabili con i materiali prescelti

Non esiste un tipo di **batteria ideale**, valido per tutte le applicazioni (ricerche in corso)

Le Batterie Litio-ione

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

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

Le Batterie Litio-lone

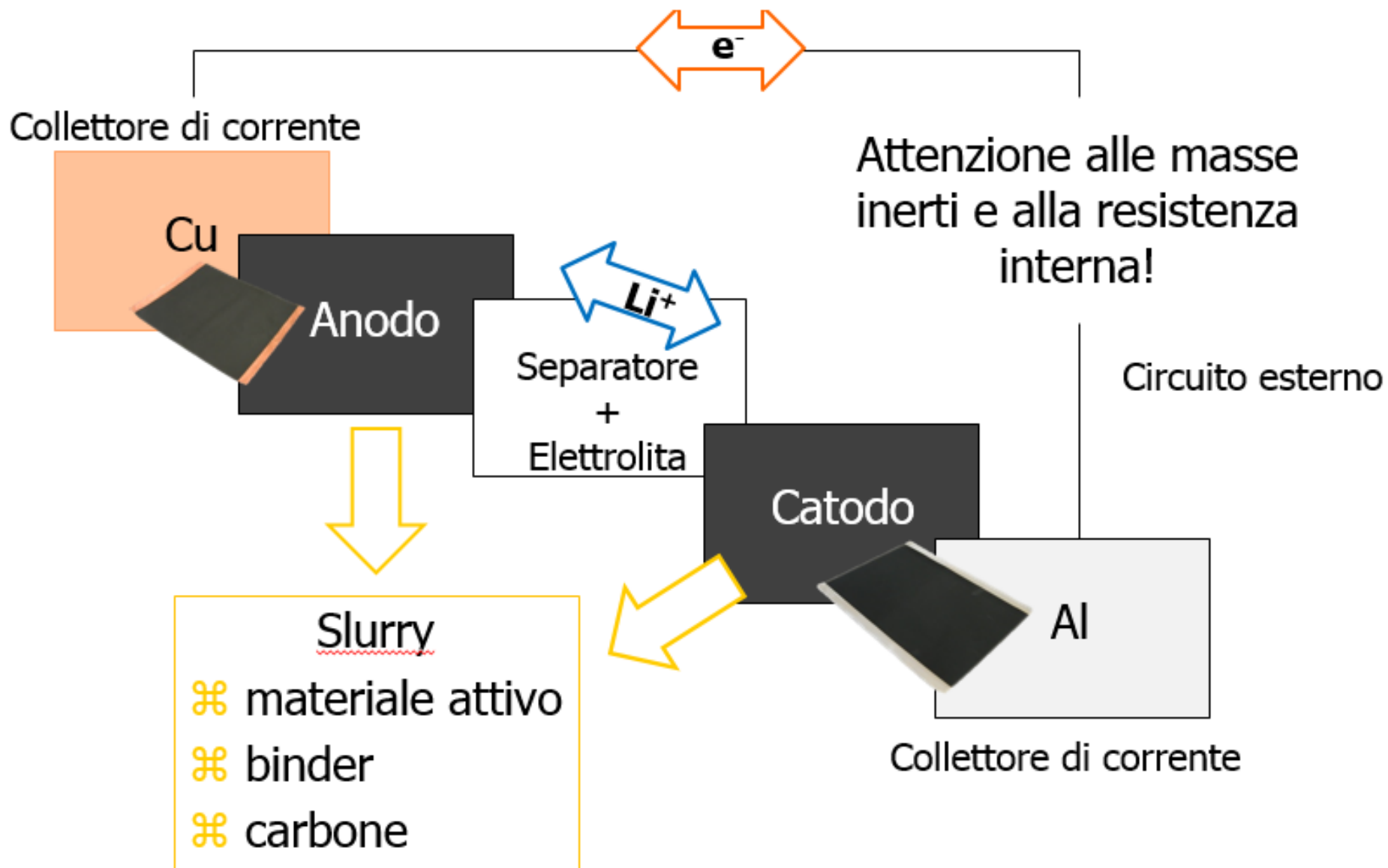
Svantaggi

- Potenzialmente pericolose, necessitano di un microchip per evitare sovraccariche e sovrascariche
- Tempi di ricarica spesso troppo lunghi
- Costi ancora elevati rispetto agli altri accumulatori
- Necessità di controllo delle batterie (bilanciamento se più di 3 in serie)
- Invecchiamento crescente con il tempo di stoccaggio, la temperatura e lo stato di carica
- Preparazione condotta in ambiente controllato
- Temperatura di utilizzo compresa tra -20 e $+40^{\circ}\text{C}$ e solo occasionalmente superiore a $+55^{\circ}\text{C}$

Vengono forniti ulteriori dettagli sui materiali con cui vengono realizzati gli elettrodi e l'elettrolita, così come il separatore ed il film di passivazione

Le Batterie Litio-ione

Architettura



Le Batterie Litio-ione

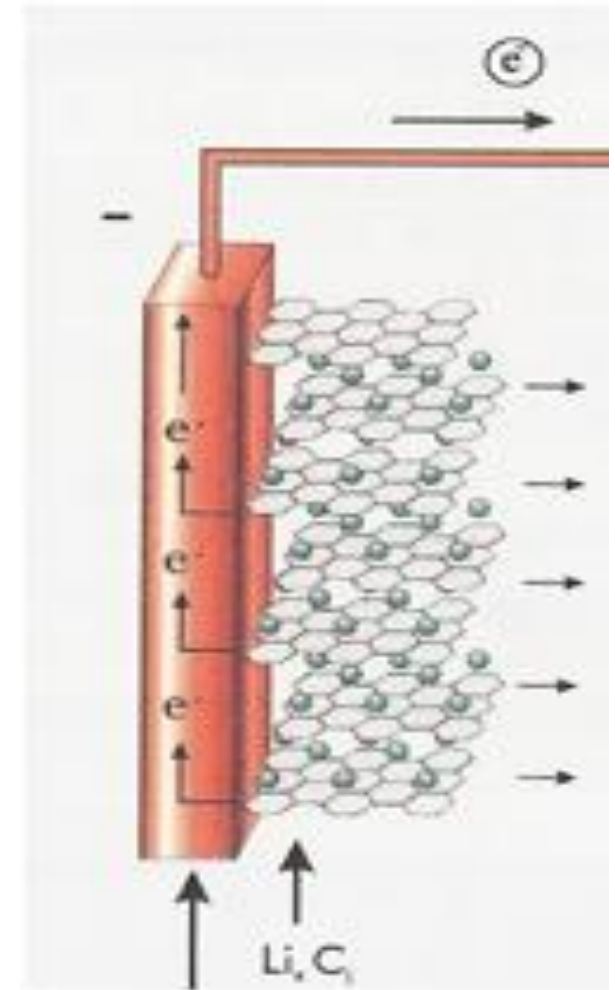
Elettrodo negativo

L'elettrodo negativo (l'anodo nella scarica) è in genere composto da composti a struttura planare ed accettano Li-ioni tra gli strati (intercalazione):

Grafite o carbone coke vengono utilizzati per il

- basso costo
- capacità di intercalare ioni litio fino a un rapporto massimo di 1 ione Li^+ per 6 atomi di Carbonio
- potenziali prossimi a quelli del Litio metallico (300-370 Ah/kg)

Problema: intercalazione porta ad un rigonfiamento, anche del 10-15% in volume, che può portare con il ciclaggio ad una riduzione della capacità, causato da una perdita di contatto tra le particelle (problema più sentito sull'elettrodo+)



Le Batterie Litio-ione

Problema: Durante il primo ciclo di carica di una Litio-ione si ha una perdita di capacità irreversibile dovuta alla formazione del film di passivazione (verrà descritto in seguito) e pertanto deve essere previsto un leggero eccesso di materiale anodico per compensarla

Anodo al Titanato di Litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$):

- Bassa capacità (175 mAh/g) e una bassa tensione, circa $V_0=1.5$ V
- Elevato numero di cicli (3000) senza variazioni di volume
- Grande stabilità termica
- Tempi brevi di ricarica
- Potenza elevata ed elevate correnti (automotive)

Elettrolita e Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Per avere maggiore conducibilità ionica, l'elettrolita liquido è composto da **più solventi organici** (almeno 2) e da **più sali di litio** (uno con elevata costante dielettrica, l'altro con modesta viscosità)

Le Batterie Litio-lone

- Il sale di litio è di solito caratterizzato da anione molto grande per massimizzare la corrente trasportata dal catione Li^+
- il più utilizzato è LiPF_6 (attenzione all' H_2O !!!); elevata conducibilità ionica e stabilità elettrochimica con EC (buon SEI sulla grafite)
- Il solvente deve essere polare per sciogliere il sale di litio
- deve essere stabile (non decomporre) in tutto l'intervallo di tensione e corrente utilizzato

Il solvente appartiene a una delle tre famiglie di prodotti organici, quali i carbonati alchilici, gli esteri e gli eteri.

Il SEI (Solid Electrolyte Interface)

Durante la prima carica, l'elettrolita si decompone formando un film di passivazione all'interfase anodo/elettrolita

Il film passivante è **conduttivo** per gli Li-ioni che intercalano nell'elettrodo ma è **isolante** per gli elettroni che non finiscono in soluzione e non decompongono ulteriormente i sali di Li con formazione di **Li-metallico e dendriti**

Le Batterie Litio-Ione

Il SEI è in genere costituita da una miscela di composti (prevalentemente a base di Litio, quali carbonato di Litio, ossido e alcossidi di Litio, idrossido e fluoruri di Litio, oltre al carbonato di litio alchilato, ecc.)

I composti del SEI dipendono chiaramente dai componenti utilizzati nell'elettrolita, dalla temperatura e dalla tensione

I prodotti di decomposizione sono quasi tutti insolubili nella soluzione elettrolitica e precipitano all'interfase

Vengono studiati **additivi**, da aggiungere all'elettrolita, che formino un'interfase solida omogenea, con conducibilità ionica ottimale e flessibile, tale da assorbire variazioni di volume degli elettrodi a intercalazione

E' proprio un SEI omogeneo che permette di evitare la formazione di dendriti di Litio.

La formazione del SEI viene effettuata in fabbrica con un ciclo di carica/scarica controllato

Le Batterie Litio-Ione

E' possibile che i SEI si danneggi durante la vita della batteria, ad opera di elevate correnti, temperature e potenziali

L'autoripristino del layer passivante avviene tuttavia a discapito di un consumo di Litio, comportando una perdita di capacità della cella

I solventi comunemente usati sono:

□ **Etilen Carbonato (EC):** è essenziale il suo impiego con anodi di grafite, perché tende a proteggerla con lo strato di passivazione. Non viene mai utilizzato da solo (è un solido basso fondente)

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

Altri solventi molto usati sono: DiMetossi Etano (DME), EtilMetil Carbonato (EMC) e DiMetil Etere (DME)

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

Le Batterie Litio-ione

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

- **LiPF₆ (Litio esafluoro fosfato):** è il sale più usato per l'elevata conducibilità ionica e stabilità elettrochimica con l'EC. Tende a decomporsi reagendo con l'acqua, formando acido Fluoridrico, estremamente corrosivo. E' molto sensibile anche alla temperatura
- **LiClO₄ (Litio perclorato):** può essere pericoloso dando luogo ad esplosioni (non usato commercialmente). E' meno sensibile dell'LiPF₆ all'umidità e per questo viene molto usato su scala di laboratorio
- **LiBF₄ (Litio tetrafluoroborato):** usato soprattutto per applicazioni a relativamente alte temperature
- **LiAsF₆ (Litio esafluoroarseniato):** usato soprattutto a livello di laboratorio poichè tossico
- **LiN(SO₂F)₂ (Litio FSI):** adatto soprattutto a basse temperature, abbastanza corrosivo
- **LiN(SO₂CF₃)₂ (Litio TFSI):** è stabile fino a 4 V, ma è abbastanza corrosivo

Le Batterie Litio-lone

□ **LiCF_3SO_3 (Litio Triflato o Litio trifluorometansulfonato):**
abbastanza usato ma corrosivo

Il sale di litio è caratterizzato da un **anione molto grande** al fine di incrementare la frazione di corrente trasportata dal catione Li^+ .

Nell'elettrolita sono presenti vari tipi di additivi, aventi ciascuno una specifica funzione

- additivi che favoriscono la formazione del SEI
- Additivi che stabilizzano il sale evitando la sua decomposizione
- Additivi che in caso di aumento eccessivo di temperatura polimerizzano bloccando la conducibilità ionica e agendo da sicurezza intrinseca
- Ci sono anche additivi che impediscono la corrosione dei collettori di corrente e la precipitazione dello ione litio

Le Batterie Litio-ione

Il Separatore

Ha il ruolo essenziale di separare fisicamente l'anodo ed il catodo evitando il corto tra elettrodi

Viene scelto in base alla composizione dei materiali utilizzati:

- **Resistente ai solventi**
- **Stabile in temperatura**
- **Elevata conduzione ionica e bassissima elettronica**

Nelle batterie al Li-ione vengono utilizzate membrane di **polietilene** (spessore da 10 a 30 μm) e con buona resistenza meccanica (necessaria in fabbricazione)

Solo alla fine viene aggiunta la soluzione elettrolitica che penetra all'interno dei materiali (non solo nel separatore), per assicurare una adeguata conducibilità ionica



Le Batterie Litio-lone

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

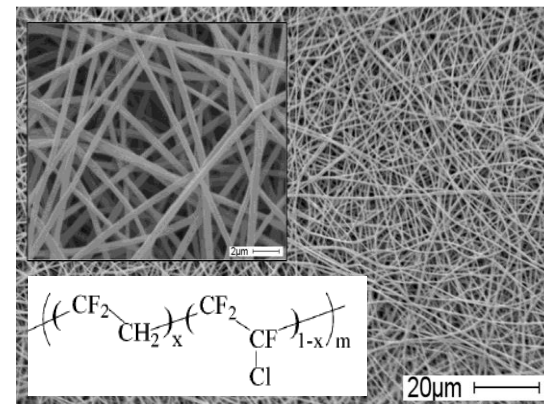
Molto usata è la configurazione a **tre-strati** dove il separatore è composto da un sandwich di polipropilene (PP), con all'interno uno strato di polietilene (PE)

In caso di aumento incontrollato di temperatura nella cella (*thermal runaway*) la temperatura di fusione del PE, minore di quella del PP, fa sì che si chiudano i pori della membrana di PE e dunque si arresti la conducibilità ionica, pur garantendo la separazione fisica degli elettrodi, grazie alla integrità fisica del PP



Commercial polyolefine separator

VS



PVdF-based nanofibrous membrane

Le Batterie Litio-lone

Dispositivi di sicurezza attivi e passivi (battery management system, valvole)

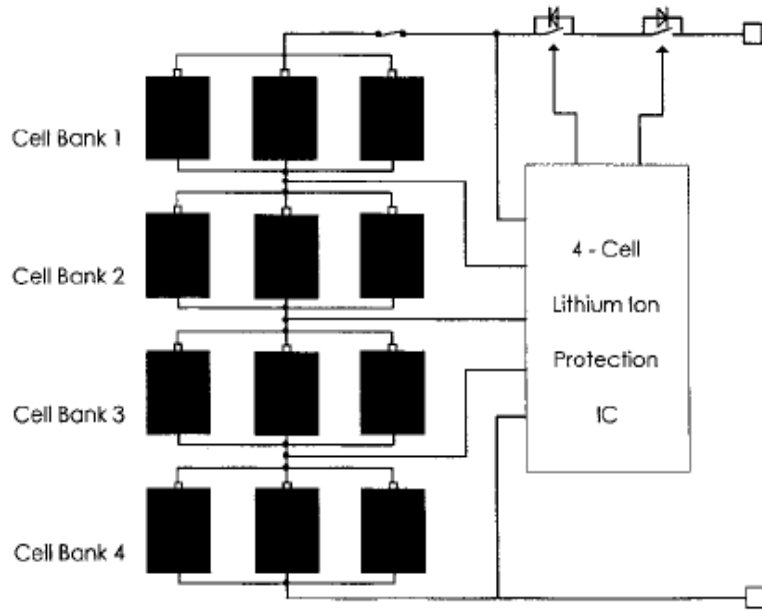


Diagramma circuitale di una batteria agli ioni di litio multi-cella con 4 gruppi in serie di tre celle in parallelo ciascuno

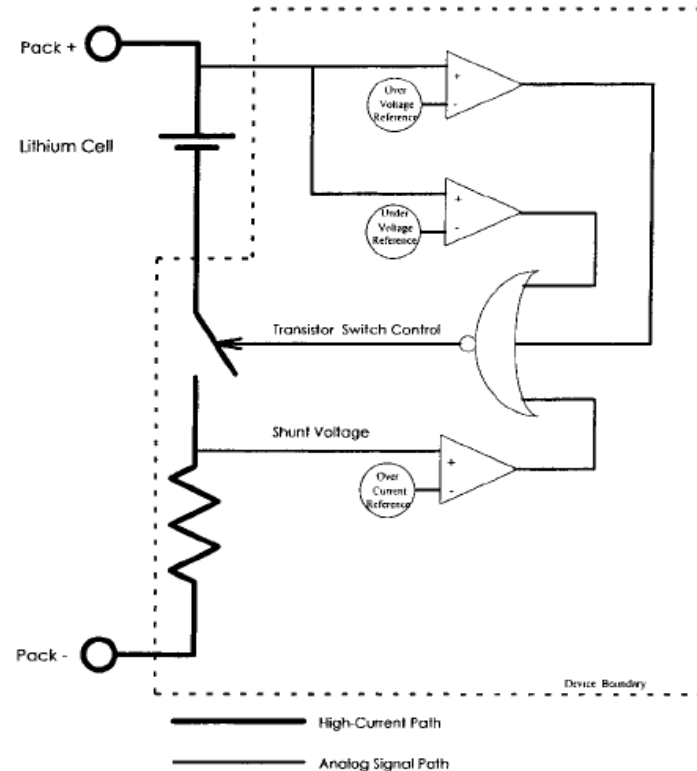


Diagramma circuitale dell'elettronica di controllo e sorveglianza di una batteria agli ioni di litio multi-cella

Le Batterie Litio-Ione

Elettrodo positivo

L'elettrodo positivo (il catodo in scarica) è il fattore limitante per la sua ridotta capacità in rapporto con gli altri componenti della batteria

I materiali utilizzati nell'elettrodo + sono in grado di intercalare all'interno della propria struttura gli ioni litio in maniera reversibile

La struttura la possiamo immaginare formata da tanti microscopici **grani** entro cui si annidano ioni Litio

In queste batterie, il Litio è presente nella cella insieme al materiale attivo catodico (composti litiati) e nel sale

Tuttavia non hanno una conducibilità ionica sufficiente e gli ioni Litio, una volta arrivati all'interfaccia, possono solo raggiungere ed entrare all'interno di quei grani che si affacciano su di essa

Per arrivare a quelli posti all'interno dell'elettrodo c'è quindi bisogno che nel catodo sia presente anche l'elettrolita, per assicurare una buona conducibilità

La struttura catodica deve quindi essere **porosa**

Le Batterie Litio-Ione

Anche gli elettroni devono raggiungere tutti i grani e per questo deve essere creato un cammino continuo di materiale conduttivo il più possibile leggero (**additivi carbonacei**)

Il catodo è solitamente composto da:

- polveri molto fini di materiale attivo litiato (ad es. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , ecc.)
- miscelate con circa il 5% di carbone
- ed un altro 5% di legante, solitamente un polimero come PVdF (polivinilidene fluoruro) o PTFE (teflon)
- La miscelatura avviene utilizzando un opportuno solvente che poi viene fatto evaporare
- L'elettrodo+ viene quindi realizzato per *solvent casting*, pressatura o altro, viene formato l'elettrodo positivo avente una buona porosità
- L'elettrodo viene seccato in ambiente controllato e viene accoppiato ad un separatore e all'elettrodo negativo
- e dopo aver fatto il vuoto nella cella si immette l'elettrolita che penetra negli elettrodi e nel separatore

Le Batterie Litio-ione

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

In genere come materiali catodici sono utilizzati **ossidi di metalli di transizione e solfuri opportunamente litiati**

Sono stati sintetizzati per l'uso in accumulatori litio-ione moltissimi materiali catodici litiati

Materiale catodico	Tensione	Cap. Spec. Teorica	Cap. vol. Teorica	N° Cicli	Densità Energia	En. Spec.
	V	Ah/kg	Ah/l		Wh/l	Wh/kg
LiMnO ₂	3.0					
LiMn ₂ O ₄	3.6	148	634		270	120
LiCoO ₂	3.7	137	706	1000	220-350	90-140
LiNiO ₂	3.6	192	919			
LiFePO ₄	3.5	170		1000		
V ₂ O ₅	3.0			100		

Le Batterie Litio-lone

LiCoO₂ (Cobaltite)

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

Gli accumulatori con questo materiale catodico generalmente vengono ciclati tra 4.2 e 3.0 V

Il Cobalto è un materiale tossico e viene considerato strategico, in quanto è indispensabile per molte leghe usate per scopi aerospaziali ed aereonautici

E' abbastanza raro e le riserve stimate non soddisfano le potenziali richieste

LiNiO₂ (Diossido di Nichel e Litio)

Ha un potenziale e una capacità specifica molto più alta della cobaltite

Ha molti problemi di sicurezza. Infatti è molto meno stabile poiché la struttura tende a collassare quando il Litio, durante la carica, viene estratto

Le Batterie Litio-Ione

La tensione di cella scende intorno a 3.6 V e può essere stabilizzata con aggiunta di Co (5%) ed Al (15%) formando il composto LiNiCoAlO_2 (NCA) stabile per essere usato in accumulatori

Molte altre miscele di materiali attivi sono state investigate come NMC ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) dove la struttura è molto più stabile dei singoli componenti e si può ciclare il sistema fino a 4.4V (disponendo di un elettrolita adeguato)

LiMn_2O_4 ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$)

Ha prestazioni inferiori alla cobaltite

Può fornire una maggiore potenza grazie alla migliore velocità di inserzione dello ione Litio nella struttura

Rispetto al Cobalto ed al Nichel, il Manganese **non è tossico**, costa poco, ma presenta una inferiore ciclabilità

Il Manganese può dissolversi nell'elettrolita. Si è ovviato a questo problema con molti additivi come Co, F, Al, ottenendo risultati soddisfacenti

Le Batterie Litio-ione

LiFePO₄ (litioFerroFosfato)

Ha una tensione inferiore ai sopracitati materiali (3.3 – 3.5 V), bassi costi, componenti non tossici ed una capacità di circa 170 mAh/g

Ha un lunga vita ciclica e sopporta bene le alte temperature

Altre classi di materiale attivo per l'elettrodo positivo utilizzate sono LiV₂O₅ o strutture come M_xVO_y, dove M è Calcio, Potassio o Rame

Numerose miscele di questi composti sono state utilizzate in differenti proporzioni con notevoli vantaggi sia in termini di aumento dei cicli (rapportato alla stabilizzazione della struttura) che di densità di energia e di capacità specifica

Materiali elettrodi innovativi

Anodi di Stagno e Silicio sarebbero molto appetibili al fine di incrementare la capacità delle batterie Litio-ione (capacità specifica teorica di 790 mAh/g e di 2000 mAh/g, rispettivamente)

Tali elettrodi soffrono di enormi variazioni volumetriche durante l'intercalazione degli ioni Litio mettendo fuori uso la batteria in pochi cicli

Le Batterie Litio-lone

Sono molto studiate diverse composizioni dei cosiddetti LNMO (LiNiMnO)

La presenza del Nichel permette di ottenere potenziali di cella di quasi 5 V

L'ottimizzazione del sistema solventi-elettrolita per la stabilizzare dei i composti a potenziali elevati è difficoltosa e complessa

Tecnologie al Litio futuribili

Le batterie Litio-Zolfo hanno una elevata densità di energia

La conducibilità dello Zolfo è bassa a temperatura ambiente e vanno scaldate

La bassa solubilità dei composti dello Zolfo nell'elettrolita rende difficoltoso il ciclaggio

Anche lo zolfo mostra deformazioni volumetriche (circa 80%) in fase di intercalazione

Le Batterie Litio-lone

Le batterie **Litio-aria** sono recenti e sono promettenti

La capacità teorica di queste batterie è di 5200 Wh/kg, valore enormemente superiore a quello ad oggi ottenibile con le Litio-ione tradizionali (confrontabile con il gasolio)

Una volta maturata, questa tecnologia potrebbe avvicinare i veicoli elettrici a quelli a combustione interna

Queste celle usano anodi Litio metallico (dendriti)

Presentano difficoltà di ricarica legata alla solubilizzazione dei perossidi di Litio ed alla presenza di numerose reazioni secondarie

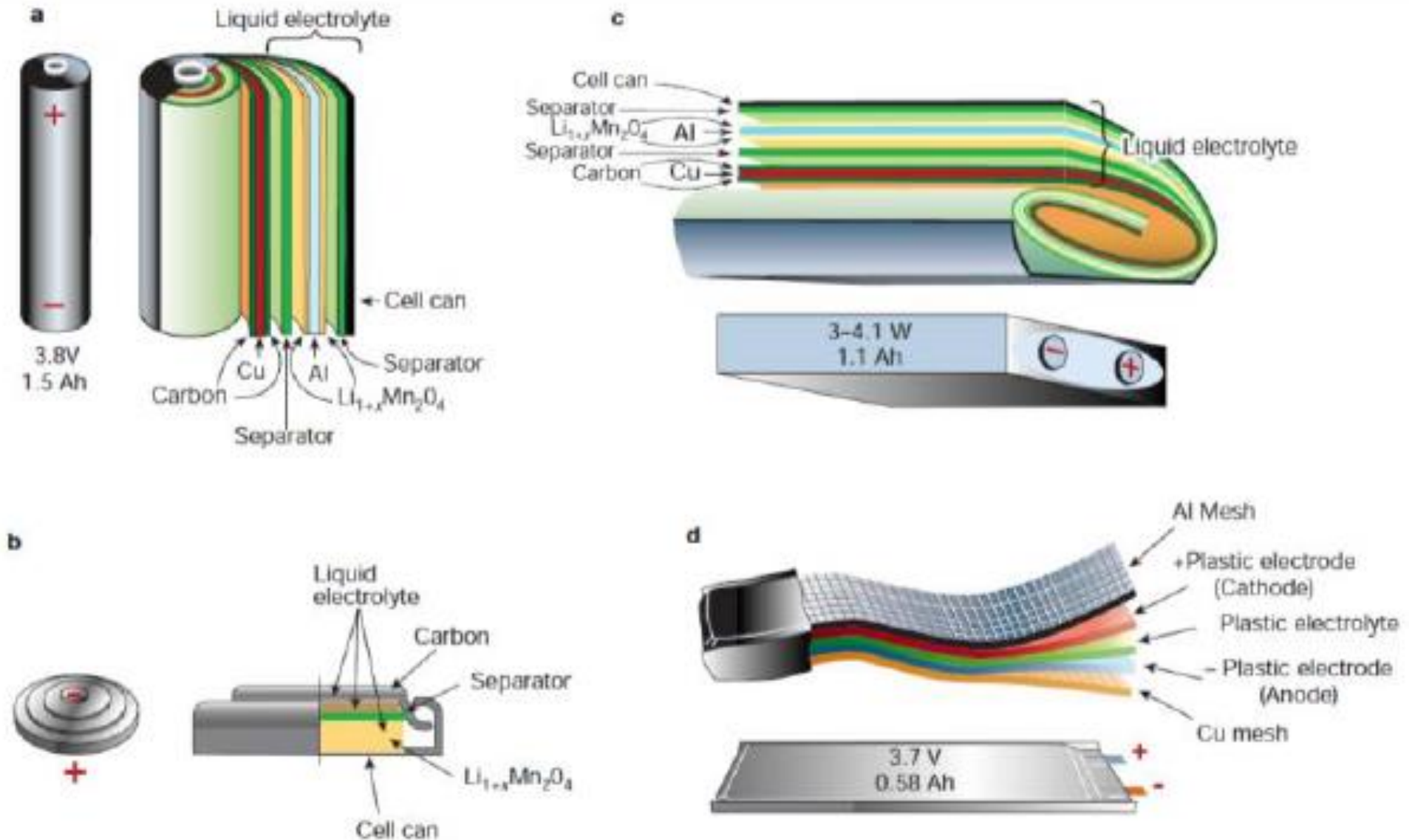
Configurazioni di cella

Per massimizzare le capacità tali batterie sono realizzati in *sandwich* sottili di elevata lunghezza che vengono arrotolati su se stessi per realizzare

- strutture cilindriche
- a bottone
- prismatiche

Le Batterie Litio-lone

Tipi di batterie



Le Batterie Litio-ione

Batterie Litio-ione polimero

Due tipi in base all'elettrolita: **gelificato, polimerico**

Elettrolita gelificato in matrice polimerica (PVdF)

Simili alle tradizionali batterie Litio-ione, hanno le stesse prestazioni e sono afflitte dagli stessi problemi delle Litio-ione

Un vantaggio risiede nella diminuzione di spessore e di peso di queste celle

Matrice polimerica contenente Sali di Litio

Livello di sicurezza intrinseca molto maggiore

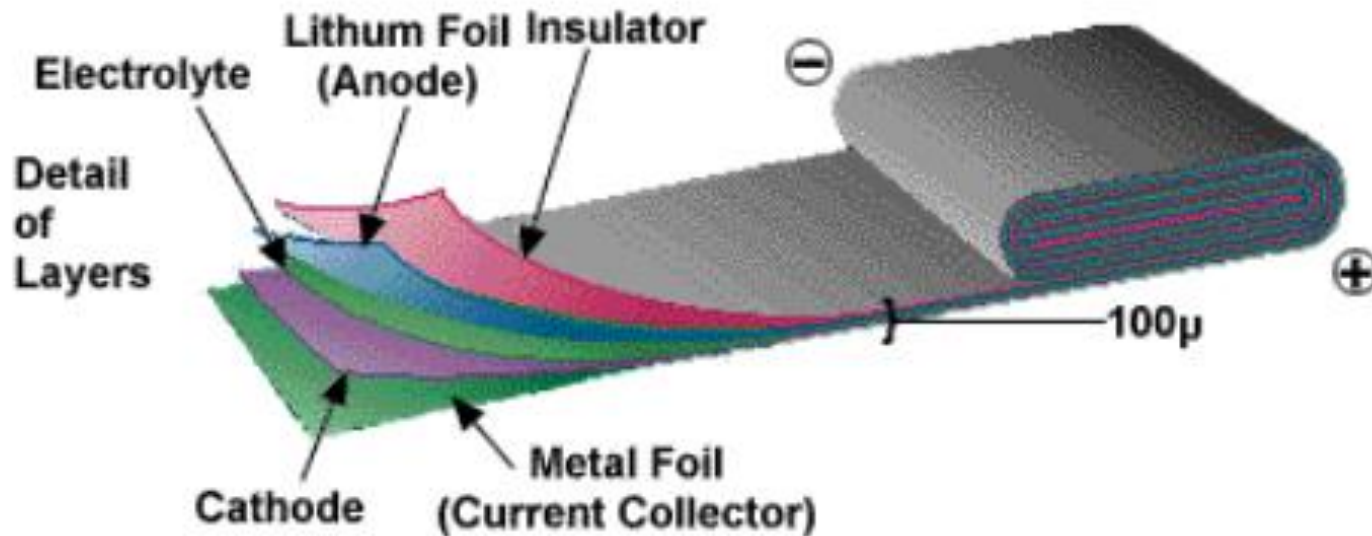
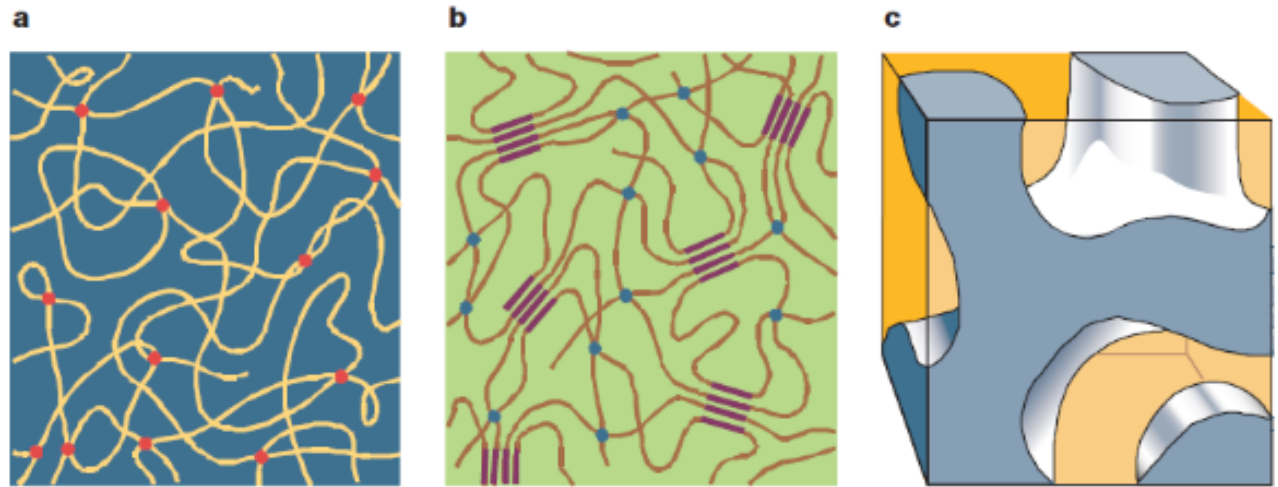
L'elettrolita può essere laminato a spessori molto sottili (30-50 μ m) e sagomati nel modo più opportuno

Le conducibilità sono però inferiori rispetto agli elettroliti liquidi

L'elettrolita va aggiunto agli elettrodi prima della formatura e non dopo l'assemblaggio come gli elettroliti liquidi

Le Batterie Litio-ione

Figure 3 Schematic representations of polymer electrolyte networks. **a**, Pure (dry) polymer consisting of entangled chains, through which the Li ions (red points) move assisted by the motion of polymer chains. **b**, A hybrid (gel) network consisting of a semicrystalline polymer, whose amorphous regions are swollen in a liquid electrolyte, while the crystalline regions enhance the mechanical stability. **c**, A poly-olefin membrane (Celgard for instance) in which the liquid electrolyte is held by capillaries.



Le Batterie Litio-ione

Le batterie con elettrolita polimerico sono completamente a secco e non contengono elettroliti liquidi

Vantaggi:

- il polimero solido non è infiammabile (a differenza del solvente organico delle Li – Ion) queste batterie sono perciò molto meno pericolose, anche nel caso in cui vengano danneggiate
- le celle polimeriche hanno una struttura a fogli flessibili, spesso pieghevoli (laminato polimerico) e contengono ancora un solvente organico (zona elettrodica)
- i "fogli" dell'elettrodo ed i "fogli" del separatore (dielettrico) sono laminati ciascuno sull'altro e non è richiesta la loro pressatura
- Le celle in Litio-ione sono contenute in minuscoli contenitori rigidi in metallo cilindrici o prismatici (a nido d'ape) che rigidi che pressano reciprocamente gli elettrodi ed il separatore

Le Batterie Litio-lone

Come elettrodo positivo si usa grafite naturale

Come elettrolita è stato studiato prevalentemente PEO (polietilene ossido) insieme a sali come LiCF_3SO_3 (non stabile oltre i 4 Volt)

Come materiale catodico ci si è orientati verso il Litio-Ferro-Fosfato (LiFePO_4) che ha un potenziale di 3.4 V verso Li/Li^+

Sono in corso studi per stabilizzare l'interfaccia tra elettrolita polimerico e catodo creando uno strato protettivo (coating) che prevenga l'ossidazione del PEO e permetta di utilizzare materiali catodici come cobaltiti e nicheliti

La conducibilità dell'elettrolita a temperatura ambiente risulta piuttosto bassa (scarso successo commerciale).

Le Batterie Litio-lone

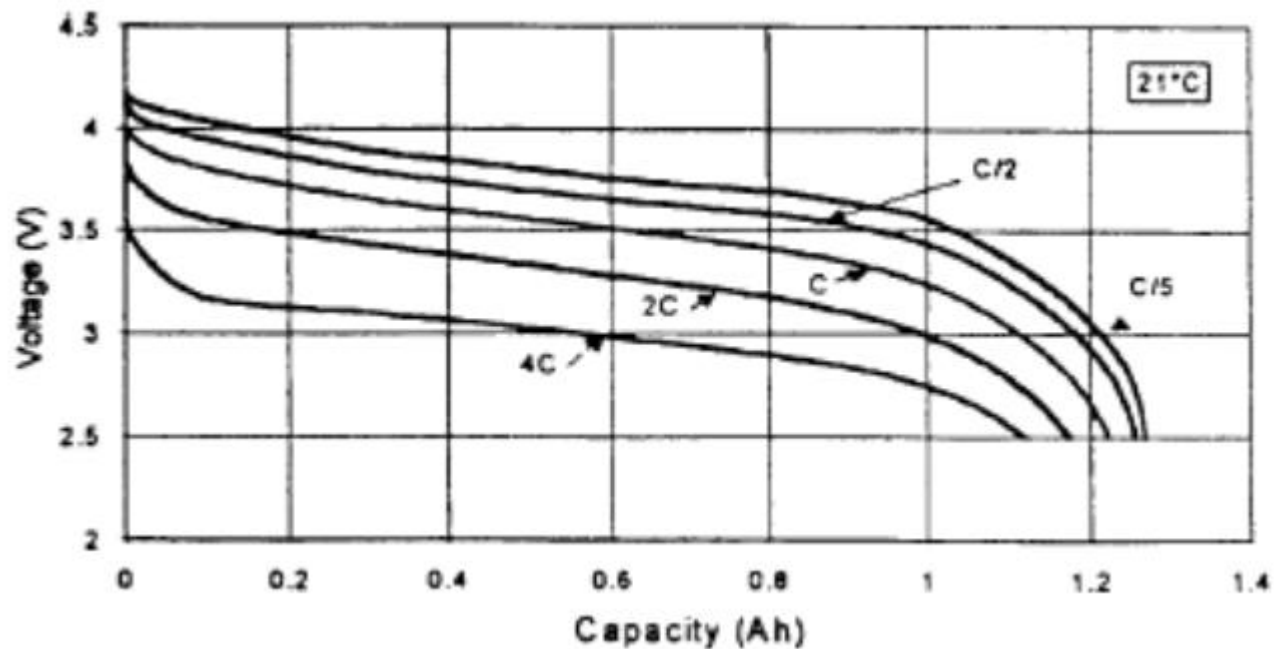
Caratteristiche elettriche delle batterie al litio ione

L'energia specifica (Wh/kg) di questo sistema e la sua densità di energia (Wh/L) sono notevolmente più elevate dei tradizionali sistemi NiCd o nickel/metallo idrato

Se utilizzate in dispositivi portatili. Possono operare per tempi molti più lunghi

Tipiche curve di scarica delle batterie al litio-ion

per vari carichi, da una scarica in 15-min a una in 5-h della capacità nominale

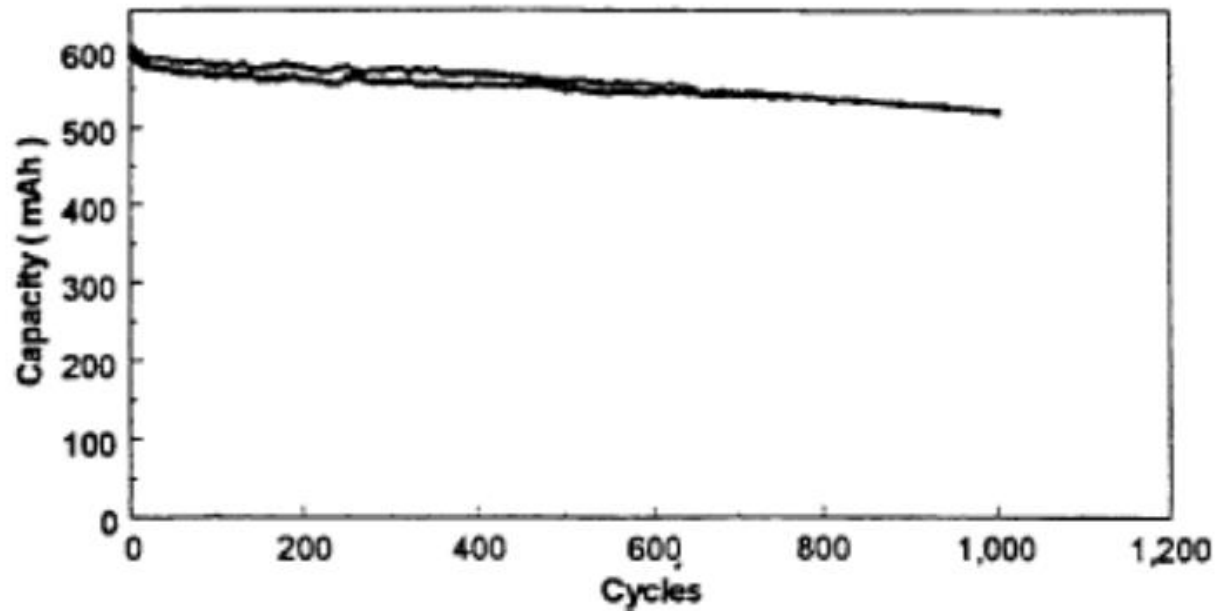
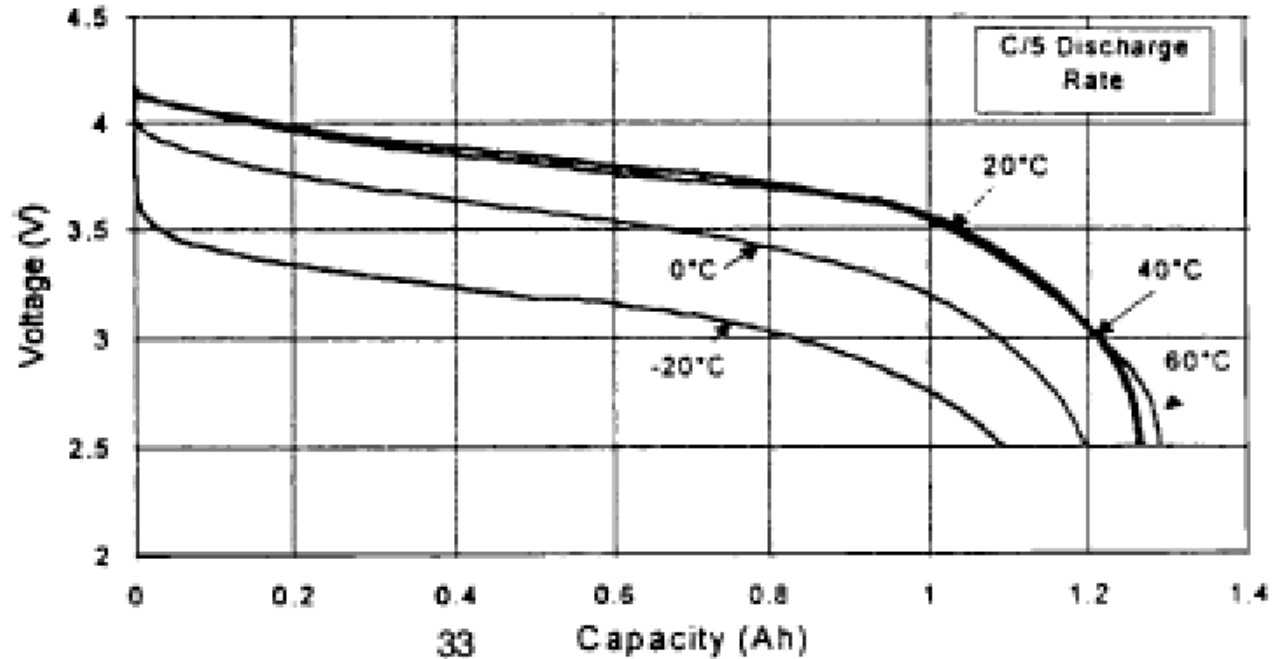


Le Batterie Litio-Ione

e a temperatura ambiente, ridotta o aumentati da $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si può qui osservare una buona capacità di scarica sia a basse che ad alte temperature e una caratteristica di scarica piuttosto piatta.

Con cariche controllate, gli accumulatori al litio mostrano una buona ciclabilità.

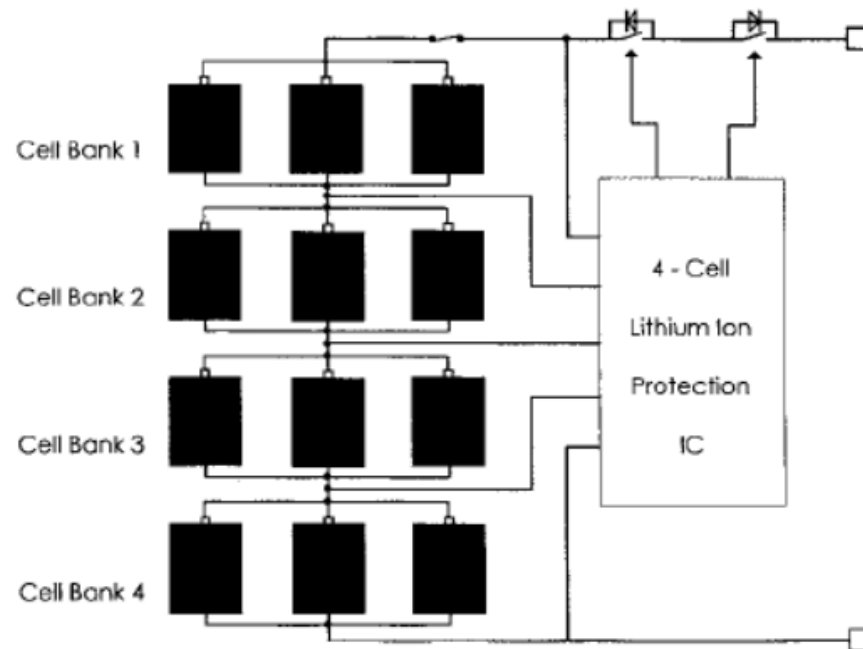
La Fig mostra il tasso di degradazione a 1000 cicli ('80% della capacità iniziale)



Le Batterie Litio-lone

La chimica delle batterie Li-Ion non è sicura come le altre: una batteria Li-Ion può esplodere se surriscaldata o caricata eccessivamente (sistemi di sicurezza)

Le batterie assemblate con un numero elevato di celle singole in Figura sono equipaggiate con un dispositivo elettronico per il controllo delle correnti di carica/scarica troppo elevate, da scariche troppo profonde e assiste la ricarica dopo una auto-scarica profonda dovuta ad un lungo periodo di inattività

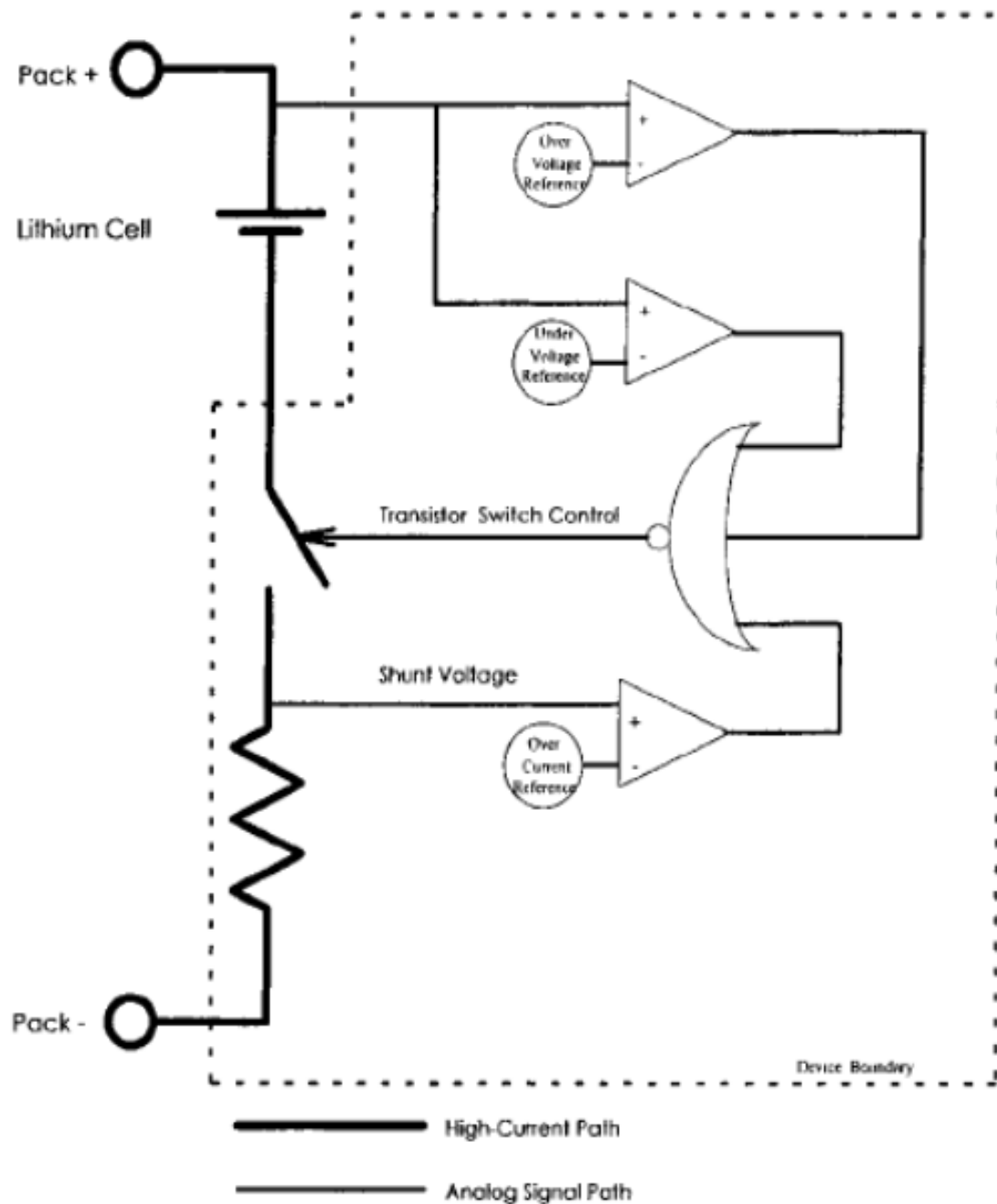


Le Batterie Litio-lone

La Fig. mostra uno schema circuitale di tale dispositivo

- Un relè termico (Polyswitch, PTC)
- un fusibile
- una valvola di sfiato
- una termocoppia (NTC)

sono i principali elementi di sicurezza presenti oltre ai componenti di sicurezza di ogni singola cella.



Le Batterie Litio-Ione

Le batterie agli ioni di litio non soffrono dell'effetto memoria e quindi andrebbero caricate presto e spesso e mai "ciclate profondamente" come quelle al Nichel-Cadmio.

Una scarica completa, fino a valori di tensione molto bassi, può rovinare irrimediabilmente il film di passivazione, cosicché la successiva ricarica può essere molto pericolosa

Qualora la tensione di scarica scendesse al di sotto di una ben determinata soglia, un circuito interno di sicurezza si aprirà per impedire la ricarica e la batteria sarà completamente inutilizzabile

Le Batterie Litio-Ione

Parametro	Valore Tipico	Commento
Capacità delle celle [Ah]	0,1 ÷ 10.000	Le celle in commercio coprono un ampio range di capacità, ma le celle maggiormente diffuse hanno una capacità tipica dell'ordine dei 10 Ah
Potenza specifica [W/kg]	200 ÷ 3.000	Questi parametri sono influenzati dai materiali elettrodici oltre che dalla realizzazione della cella, che può essere in potenza o in energia
Energia specifica [Wh/kg]	40 ÷ 180	
Efficienza energetica [%]	80 ÷ 95	
Efficienza amperometrica [%]	100	
Regime di scarica tipico [C rate]	C/3 ÷ 2 C	Le celle possono essere realizzate per applicazioni in potenza o in energia, e presentano valori di corrente differenti
Massima corrente in scarica e in carica [C rate]	1C ÷ 100 C in scarica C/2 ÷ 10 C in carica	
Autoscarica mensile [%]	< 1	
Vita attesa DoD 80% [cicli]	1.500 ÷ 5.000	Dipende dalla tipologia di cella
Range di temperatura di lavoro	-30 ÷ 60 °C in scarica 0 ÷ 60 °C in carica	Le celle con elettrodi in grafite non permettono la carica a temperature inferiori a 0 °C , mentre l'anodo in titanato di litio garantisce un intervallo di temperatura in carica più ampio (fino a -30 °C)
Ausiliari necessari	Sistema di bilanciamento BMS	Il sistema di condizionamento della temperatura è opzionale per queste celle, anche se la presenza di tale dispositivo risulta molto utile

Fonte: RSEview, "L'accumulo di energia elettrica", 2011

Le Batterie Litio-Ione

Invecchiamento

- Modificazioni nella struttura cristallina del catodo ad ogni ciclo -> diverse proprietà elettrochimiche
- Maggior difficoltà di estrazione ioni litio dall'anodo -> minor reversibilità
- Variazioni volumetriche comportano rottura e distacco di materiale attivo dal collettore per fatica -> perdita capacità & ossidazione del collettore al catodo
- Scariche profonde dissolvono il SEI nell'elettrolita
- Distruzione parziale SEI -> consumo litio per ripristino; se aumenta spessore -> barriera alla conducibilità
- Alta T favorisce reazioni secondarie (LiPF_6)

Confronto Batterie

Table 6: Status of development of major electrochemical storage systems for grid applications.

Status	Energy Storage Technology
Mature	Lead-acid, Ni-Cd (nickel cadmium), NiMH (Nickel-metal hydride)
Commercial	Li-ion, Lead-acid, NaS (sodium-sulphur) and NaNiCl ₂ (Zebra), Li-ion capacitors, ZnBr (zinc bromine), Va (vanadium) flow batteries, Zinc-air, Li-polymer
Demonstration	Advanced lead-acid, Li-ion, Na-ion, HBr (hydrogen bromine) flow batteries, LiS
Prototype	FeCr (iron chromium), Li-ion capacitors
Laboratory	Advanced Li-ion, new electrochemical couples (other Li-based), liquid metal batteries, Mg-based batteries, Li-air and other Metal-air batteries, Al batteries, nonaqueous flow batteries, solid-state batteries, batteries with organic electrodes
Idea, concept	Solid electrolyte Li-ion batteries, rechargeable Me-air batteries (Mg-air, Al-air and Li-air)

⁶⁹ US Department of Energy: Global Energy Storage Database, 2016. http://www.energystorageexchange.org/projects/data_visualization

Storage Segment	Storage Type	Storage Duration ¹	Lead-acid	Ni-Cd	Li-ion	NaS	NaNiCl ₂	Flow
Fast-acting storage	Power quality	<1 min	😊	😞	😊	😞	😞	😊
	Power system stability	1 – 15 min	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Power storage		15 – 60 min	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Energy storage	Daily	6 h	😊	😞	😊	😊	😊	😊
	Weekly	30 – 40 h	😞	😞	😞	😊	😊	😊
	Monthly	168-720 h	😞	😞	😞	😞	😞	😞

¹: This refers to the length of the service provision.

Fonte: Joint EASE/EERA recommendations for European Energy Storage Technology Development Roadmap. 2017 update

EASE = European Association for Storage of Energy (associazione fra i produttori di dispositivi di accumulo); EERA = European Energy Research Alliance (associazione fra centri di ricerca pubblici ed università)

😊	Very suitable
😞	Less suitable
😞	Unsuitable

Dati Batterie

Sistemi di accumulo collegati alla rete:

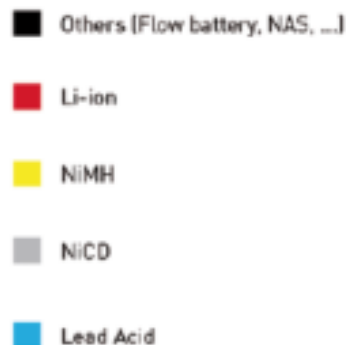
Potenza installata nel mondo (2016): 171060 MW

Potenza installata in impianti con batterie: 1639 MW

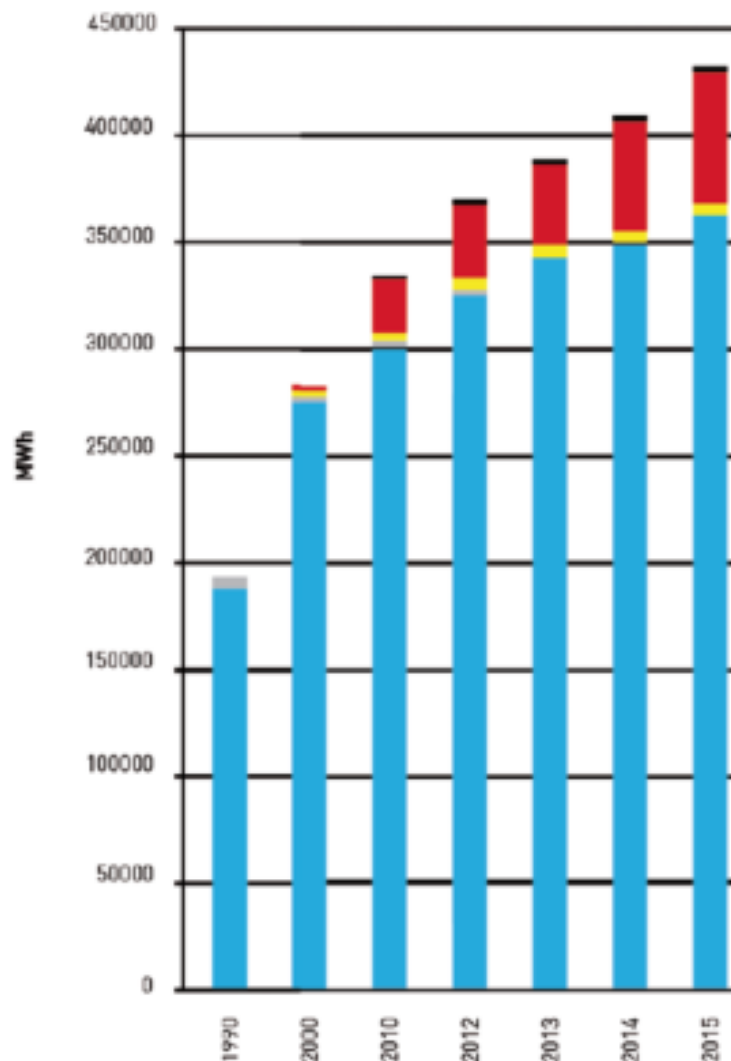
- Litio/ioni: 1134 MW
- Batterie ad alta temperatura: 206 MW
- Batterie a circolazione di elettrolita: 74 MW
- Batterie piombo/acido: 110 MW
- Batterie al Nichel 30 MW

Esiste un database dei progetti relativi ai sistemi di accumulo connessi alla rete, disponibile al sito

<http://www.energystorageexchange.org/>, dove sono riportate informazioni su impianti pilota sia in fase di sviluppo, sia già funzionanti e sulle attività di ricerca nel settore.



Mercato delle batterie nel 2016



Fonte: Joint EASE/EERA recommendations for European Energy Storage Technology Development Roadmap. 2017 update

Caratteristiche delle Batterie per Veicoli Elettrici

Tecnologia	Energia specifica (Wh/kg)	Potenza specifica (W/kg)	Cicli (numero)	Campo di temperatura ottimale (°C)	Efficienza (%)	Auto-scarica	Man.	Sistema di gestione
Pb - acido (VRLA)	40	250	500	20 - 40	80 - 85	bassa	no	consigliata
Ni - Cd	60	200	1350	0 - 40	70 - 75	bassa	si	consigliata
NiMH	70	350	1350	0 - 40	70	alta	no	consigliata
Ni - Zn	75	200	n.d.	0 - 40	70	n.d.	no	consigliata
ZEBRA	125	200	1000	n.d.	90 - 95	alta	no	integrante
Litio	125	400	1000	0 - 40	90	bassa	no	essenziale
Zn - aria	200	70	n.d.	20 - 40	n.d.	n.d.	si	consigliata

Tabella 1: Caratteristiche tecniche delle batterie per *BEV*

Tecnologia	Energia specifica (Wh/kg)	Potenza specifica (W/kg)	Cicli (numero relativo)
Pb - acido	25	350	1
Ni - Cd	30	500	3
NiMH	55	1500	3
Li - Ion	70	2000	3

Tabella 2: Caratteristiche tecniche delle batterie per *HEV*

Caratteristiche delle Batterie per Veicoli Elettrici

Requisiti delle Batterie per Veicoli Elettrici

Parameter	Electric van	High-performance passenger car
Energy, kWh	40	14
Power, kW	60	85
Weight, kg	650	410
Size, l x w x h, in cm	191 x 79 x 25	250 x 20 x 33
Voltage		
Maximum	260	415
Minimum	140	320
Maximum current, A	430	340
Power/energy ratio	1.5	6.1

Criteri per i Requisiti


Parameter	Mid-term criteria	Long-term criteria
Specific energy, Wh/kg	80(100) ^a	200
Specific power, W/kg ^b	150(200) ^a	400
Energy density, Wh/L	150	300
Power density, W/L ^b	300	600
Cycle life, cycles	600	1000
Calendar life, years	5	10
Recharge time, h	6	3-6
Selling price, \$/kWh	150	100

^a Desired mid-term performance levels in parentheses.

^b 30-seconds peak power at 80% depth of discharge (DOD).

Caratteristiche delle Batterie per Veicoli Elettrici

L'Autonomia Oggi

TECNOLOGIA	STIMA AUTONOMIA	
• Piombo Acido	65 km	Per percorrere 100 km necessita di
• Ni-MH	100 km	circa 18 kWh -> 400 km con 72 kWh
• Li-ion	210 km	0,2 kWh/kg (target) :
• Zn-air	300 km	1 kg = 72 kWh : x kg
		x = 360 kg  Veicolo ibrido...?

Sfide per lo sviluppo di batterie per EV

Ricerca materiali poco costosi e non tossici con:

- Alta potenza specifica (accelerazioni) ed energia specifica (autonomia)
- Utilizzare elettroliti non acquosi ad alta conducibilità ($> 10^{-3} \text{ S/cm}$) per $40 < T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$ e stabili per $V_{oc} > 4\text{V}$
- Rapidi cicli di carica/scarica ad alta capacità reversibile

La ricarica dei Veicoli Elettrici

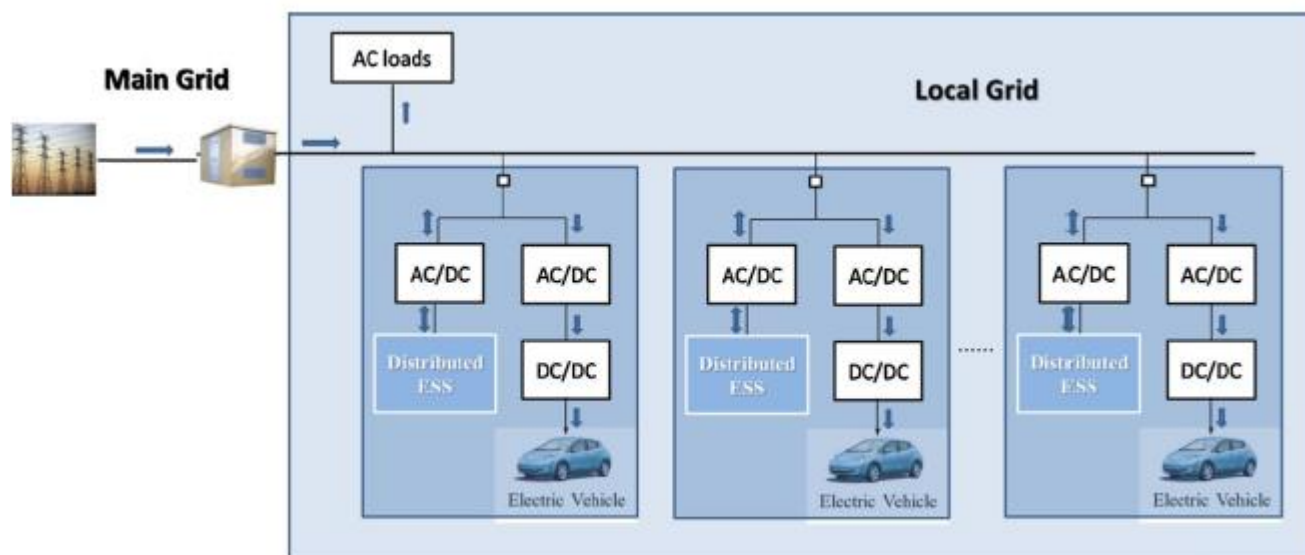
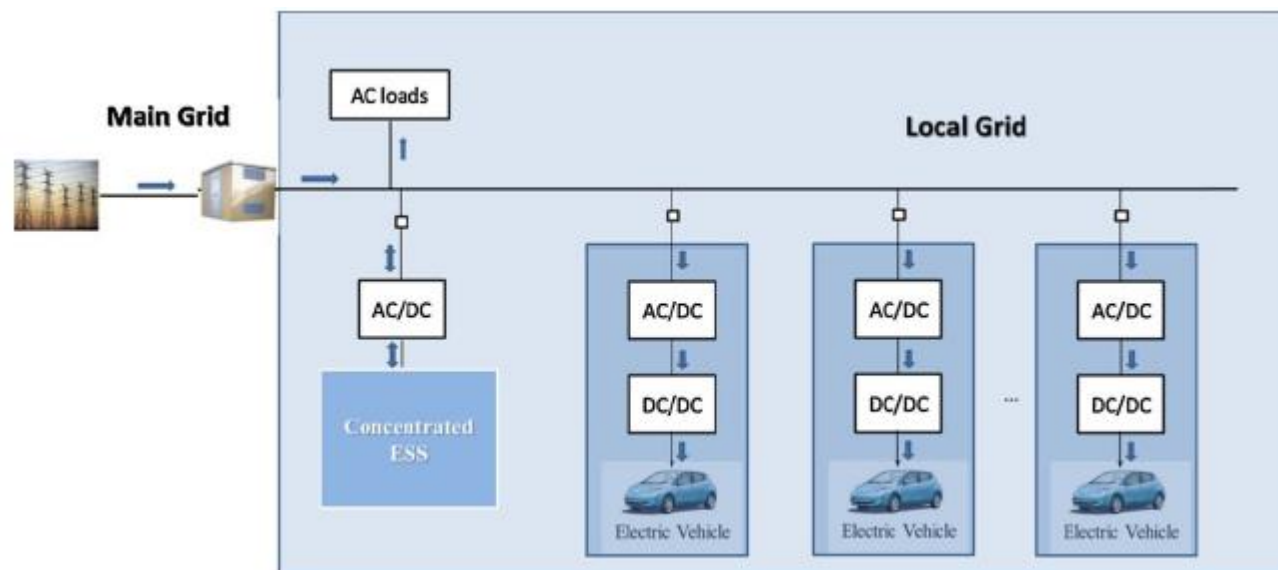
- Le batterie maggiormente utilizzate nei veicoli elettrici sono le batterie agli ioni di litio con energia accumulate variabile da 5 kWh a 53 kWh
- La carica della batteria può essere fatta a diversi valori della corrente (potenza) a cui corrispondono diversi valori della durata della carica
- In ambiente domestico, potendo disporre di potenze ridotte (3-5 kW) la carica della batteria del veicolo elettrico può richiedere alcune ore
- Per lo sviluppo dei veicoli elettrici è importante disporre

Charge method	Mains connection	Power (kW)	Max current (A)	Location
Normal power	1-phase AC connection	3.7	10 - 16	Domestic
Medium power	1 or 3-phase AC connection	3.7 - 22	16 - 32	Semi-public
High power	3-phase AC connection	> 22	> 32	Public
High power	DC connection	> 22	> 32	Public

La ricarica dei Veicoli Elettrici

Se un gran numero di veicoli elettrici vengono caricati allo stesso tempo la potenza richiesta potrebbe provocare disturbi sulla rete (armoniche, fluttuazione o calo della tensione)

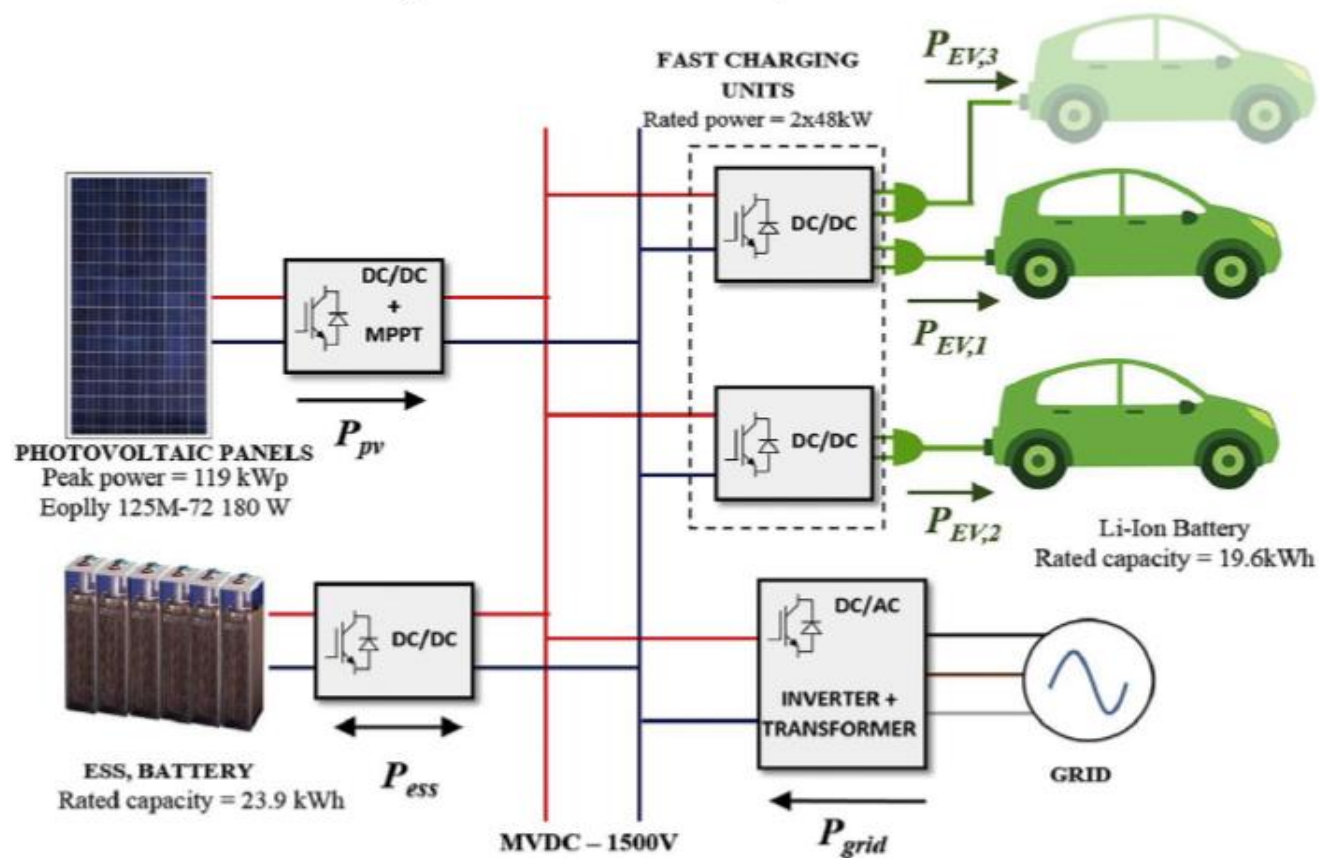
Serve un sistema di accumulo con funzioni di peak sheaving che può essere centralizzato o distribuito



La ricarica dei Veicoli Elettrici

L'energia elettrica utilizzata per la ricarica delle batterie dei veicoli può essere prodotta con fonti rinnovabili

La tecnologia fotovoltaica che produce energia in corrente continua può essere utilizzata, insieme ad un sistema di accumulo nelle stazioni di ricarica rapida



Fonte: Pablo García-Trivino et A., "Control and operation of power sources in a medium-voltage direct current microgrid for an electric vehicle fast charging station with a photovoltaic and a battery energy storage system", Energy 115 (2016)

Caratteristiche delle Batterie per Veicoli Elettrici

Tecnologie Future

Litio-Zolfo

- problema delle variazioni in volume (80%)
- bassa conducibilità zolfo -> alta temperatura
- difficile solubilità dei composti dello zolfo in elettrolita

Litio-aria

- capacità teorica concorrenziale col gasolio -> potenzialmente ottima per veicolo elettrico (energia specifica = autonomia)
- tecnologia neonata e in fase di ricerca (primi risultati interessanti 2010); $V_{oc}=3\text{ V}$
- problematiche legate al litio metallico
- formazione di perossidi difficilmente solubilizzabili -> difficile la ricarica
- side reactions
- instabilità elettrolitica che porta a prodotti di decomposizione