

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

**DIPARTIMENTO di
INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E DELL'INFORMAZIONE
"Guglielmo Marconi"
DEI**

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRICA

TESI DI LAUREA

in

TECNOLOGIE INNOVATIVE M

SUPERCONDENSATORI: TECNOLOGIE E APPLICAZIONI

CANDIDATO
Francesco Bazzani

RELATORE:
Chiar.mo Prof. Davide Fabiani

Anno Accademico
2013/14
Sessione
II

Indice:

- **Parte prima:** I supercapacitors
- **Parte Seconda:** Introduzione ai condensatori
- **Parte Terza:** Doppio Strato Elettrico
- 3.1 Termodinamica elettrochimica

- 3.2 Processi di separazione di una membrana a scambio di ioni
- 3.3 Modalità costruttive dei Super Condensatori
- 3.4 Super Condensatori Double-layer
- 3.5 Super Condensatori a Pseudo Capacità
- 3.6 Super Condensatori ibridi
- **Parte Quarta: Modelli fisici dell'Electric Double Layer**
- 4.1 Modello di Helmholtz
- 4.2 Modello di Gouy Chapman
- 4.3 Modello di Stern
- **Parte quinta: Modello dei SC**
- 5.1 Modello a due Rami
- **Parte sesta: Produzione e stato della ricerca**
- 6.1 SC Double Layer con elettrodi in Carbone
- 6.2 SC Pseudo Capacitivi
- 6.3 SC a polimeri conduttori
- 6.4 SC Ibridi
- 6.5 Modalità Costruttive e Problemi Tecnologici
- 6.6 Configurazione delle celle, Packaging e purezza dei materiali
- 6.7 Costi dei Materiali
- **Parte settima: Applicazioni**
- 7.1 Modello per massimizzare la durata delle batterie per uso portatile
 - 7.1.1 Circuito elettrico equivalente del sistema SC-batteria
 - 7.1.2 Connessione diretta SC-batteria
 - 7.1.3 Connessione batteria-induttore-SC
 - 7.1.4 SC e batteria connessi attraverso un convertitore DC-DC
- 7.2 Conclusioni

Parte Prima: I supercapacitors

Nelle applicazioni tecnologiche moderne spesso c'è bisogno di sistemi in grado di immagazzinare energia e renderla disponibile nel momento del bisogno. I gruppi UPS svolgono questo lavoro, in settori nei quali è richiesta una particolarmente elevata qualità dell'energia elettrica e dove ci sia necessità di una particolare continuità di servizio, come, ad esempio, il campo delle telecomunicazioni. I parametri più importanti per questi accumulatori sono l'energia immagazzinata [Wh], la massima potenza erogabile [W], l'energia specifica [Wh/Kg], le dimensioni, il peso

e la vita prevista. Spesso molte applicazioni richiedono specifiche molto restrittive in molti dei parametri sopracitati.

Per far fronte a repentini cambi della potenza richiesta dal carico vengono usati banchi di condensatori, in grado di sopperire velocemente al rapido ed elevato assorbimento di corrente. Per questo motivo, tali condensatori, vengono ripetutamente caricati usando le unità primarie di immagazzinamento dell'energia – le batterie –.

Nel caso di applicazioni nelle quali questa repentina richiesta di potenza sia particolarmente gravosa, i comuni condensatori non sono spesso in grado di garantire le specifiche in termini di energia specifica – spesso infatti bisogna fornire grandi picchi di corrente con dispositivi di dimensioni contenute –.

Ad oggi il sistema più comune per l'accumulo dell'energia è la batteria. Queste hanno rappresentato per molto tempo l'unica scelta possibile, grazie al loro peso e alle dimensioni contenute – quindi densità di energia abbastanza elevate –.

I loro problemi più grandi sono l'elevato tempo di ricarica e la vita non particolarmente lunga; ci si è però dovuti adattare a questi problemi, vista la mancanza di una reale alternativa.

Negli ultimi anni poi si è riscontrato un gravoso aumento dell'energia specifica richiesta dalle batterie, acuendo quindi i loro problemi ulteriormente.

I super condensatori – da qui indicati come SC – sono stati sviluppati proprio per fornire un'alternativa a queste batterie, nei casi siano necessarie erogazioni di corrente intermittenti.

L'uso principale dei SC è appunto lo stoccaggio di energia e la proprietà che rende il SC interessante è la sua dinamicità nel restituire energia elettrica se necessaria, ma soprattutto la velocità di immagazzinarla se è sovrabbondante.

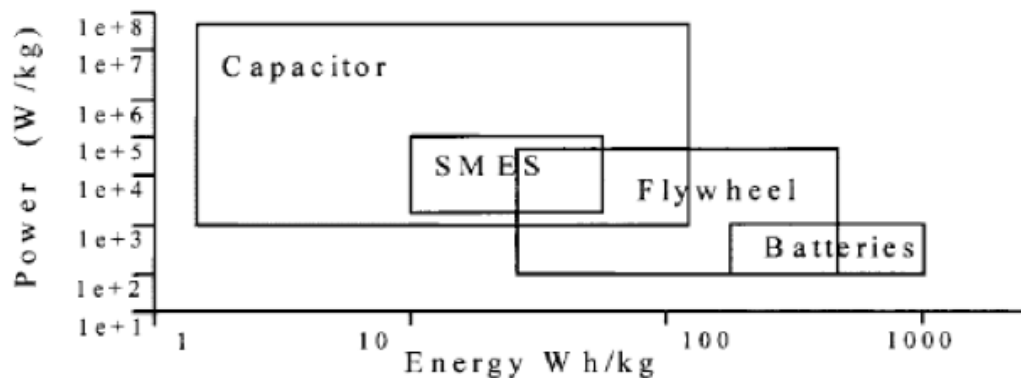


Figura 1.1
Diagramma di Ragone

In figura 1.1 è riportato il diagramma di Ragone, che mette in relazione la Potenza specifica e l'energia specifica dei vari dispositivi utilizzati oggi. Dal grafico si capisce che i SC sono dispositivi in grado di fornire elevati picchi di potenza, avendo però una densità di energia più bassa che le batterie convenzionali. Inoltre i SC sopportano milioni di cicli di scarica/carica, senza avere decadimenti nelle loro prestazioni.

Ultracapacitor device	Capacity [F]	Voltage [V]	Ah	Weight [kg]	Resistance [$m\Omega$]	Energy Density [Wh/kg]	Power Density [EF=0,95] [W/kg]	Power Density (matched impedance discharge)
Maxwell	2700	3	2,25	0,85	0,5	4,0	593	5294
	1000	3	0,83	0,39	1,5	3,1	430	3846
Panasonic	800	3	0,67	0,32	2,0	3,1	392	3505
	2000	3	1,67	0,57	3,5	4,4	127	1128
Superfarad	250	50	3,4	16	20	5,4	219	1953
SAFT	144	3	0,12	0,030	24	6,0	350	3125
	132	3	0,11	0,025	13	6,8	775	6923
Power Stor	10	3	0,0083	0,015	10	833	1680	15000

Batteries	Type	Voltage [V]	Ah	Weight [kg]	Resistance [$m\Omega$]	Energy Density [Wh/kg]	Power Density [EF=0,95] [W/kg]	Power Density (matched impedance discharge)
Panasonic	N_{IHD}	7,2	6,5	1,1	18	42	124	655
		12,0	98	17,2	8,7	68	46	240
Ovonic	N_{IHD}	13,2	88	17,0	10,6	70	46	245
	N_{IHD}	12,0	60	12,2	8,5	65	80	420
	N_{IHD}	12,0	20	5,2	11,0	46	120	628
	N_{IHD}	7,2	3,1	0,522	60	43	79	414
Varta	N_{IHD}	1,2	4	0,18	3,5	29	109	571
	N_{IHD}	1,2	17	0,58	1,5	38	79	414
Sanyo	L_{ion}	3,6	1,3	0,039	150	121	105	553
Hawker	$P_b acid$	2,1	36	2,67	0,83	27,0	95	498
	$P_b acid$	12	13	4,89	15	29,0	93	490
Optima	$P_b acid$	6	15	3,2	4,4	28	121	635
Horizon	$P_b acid$	2,1	85	3,63	0,5	46	115	607
Bolder	$P_b acid$	2,1	1,05	0,083	5,7	25	442	2330

Tabella 1.2
Comparazione prestazioni batterie/SC

In tabella 1.2 sono riportate le caratteristiche di alcuni SC e di alcune batterie ad impulso. In modo particolare, viene riportata la densità di potenza, calcolata tramite due diversi approcci. Il primo consiste nel calcolare la potenza erogata chiudendo il SC o la batteria su una impedenza di ugual valore a quella interna al componente. Come si sa dall'elettrotecnica, in questo caso la potenza erogata risulta la massima possibile. Infatti:

$$P_R = Ri^2 = R \frac{v^2}{(R+R_{eq})^2} \Rightarrow \frac{dp_R}{dR} = \frac{v^2}{(R+R_{eq})^2} - 2R \frac{v^2}{(R+R_{eq})^3} = 0 \Rightarrow R = R_{eq} \quad (1)$$

E si ricava quindi la massima potenza disponibile:

$$P_{mi} = \left(\frac{V_{oc}}{2} \right)^2 \frac{1}{R} = \frac{V_{oc}^2}{4R_b} \quad (2)$$

dove v è la tensione a vuoto, R_{eq} è la resistenza equivalente interna.

Il rendimento di scarica che si ottiene in questo caso è il 50%. In molte applicazioni intermittenti, il rendimento del ciclo di carica/scarica è molto rilevante sul rendimento totale del sistema. In questi casi diviene necessario massimizzare il rendimento. La potenza di carica e scarica di una batteria, in funzione del suo rendimento, è data da una espressione del tipo:

$$P_{ef} = EF(1 - EF) \frac{V_{oc}^2}{R_b} \quad (3)$$

nella quale EF è il rendimento nelle applicazioni che prevedono un tempo intermittente.

Per valori di $EF = 95\%$ si ottengono valori di

$$\frac{P_{ef}}{P_{mi}} = 0,95 * 0,05 * 4 = 0,19 \quad (4)$$

cioè un rendimento, riferito alla massima potenza disponibile, del 19%, un valore non molto elevato. Si capisce quindi che, nei casi nei quali massimizzare il rendimento EF è di primario interesse, la potenza utile della batteria è molto minore di quella di picco P_{mi} dichiarata dal costruttore.

Nel caso invece di SC, il picco di potenza, calcolato nel passaggio tra la tensione nominale V_0 a $\frac{V_0}{2}$ è dato dall'espressione:

$$P_{uc} = \frac{9}{16}(1 - EF)\frac{V_0^2}{R_{uc}} \quad (5)$$

nella quale V_0 è la tensione nominale del dispositivo, mentre R_{uc} è la resistenza interna del SC.

Dal grafico di figura 1.1 e dai valori riportati, si capisce quindi che la densità di potenza dei SC sia molto maggiore, rispetto alle batterie convenzionali.

In entrambe le casistiche, per calcolare la potenza utile dai dispositivi è, di primario interesse, conoscere il valore della resistenza interna del dispositivo.

I SC presentano inoltre un grande vantaggio, rispetto alle batterie tradizionali; infatti presentano una vita molto più lunga rispetto agli accumulatori elettrochimici. Infatti le batterie elettrochimiche, se lasciate inutilizzate per parecchi mesi, presentano il fenomeno dell'auto scarica, che degrada i loro componenti interni. Anche i SC presentano il fenomeno dell'auto scarica, però esso non è distruttivo come nel caso precedente; infatti prove di laboratorio hanno dimostrato che i SC possono rimanere inutilizzati per molti anni, mantenendo inalterate le loro caratteristiche di progetto.

Durante la loro vita la variazione della capacità dei SC è mantenuta tra il 10-20%, facendo subire al SC cicli di carica/scarica molto veloci, dell'ordine del secondo.

L'unico svantaggio, in accordo col grafico di figura 1.1, è la ridotta densità di energia di un SC, che ne limita l'utilizzo ad applicazioni che necessitano una richiesta di energia contenuta.

Parte Seconda:

Introduzione ai condensatori.

Il condensatore è un componente elettrico che immagazzina energia in un campo elettrostatico. Un condensatore è generalmente costituito da una coppia di conduttori, chiamati "armature", separate da un materiale isolante, chiamato

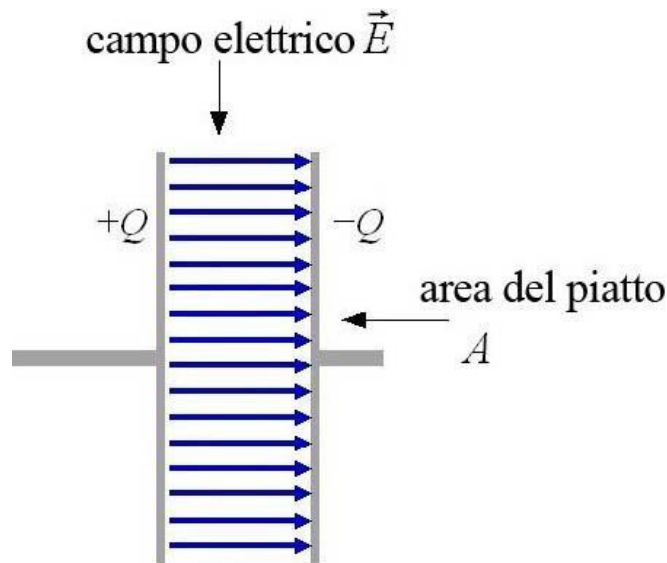
“dielettrico”. In un condensatore la carica è immagazzinata sulla superficie delle armature, le quali sono a contatto con il materiale dielettrico. Si può considerare la carica uniformemente distribuita sulla armatura, con una densità di carica superficiale

$$\sigma = \frac{Q}{A} \quad (6)$$

dove Q è il valore in Coulomb della carica immagazzinata sull’armatura, mentre A è la superficie dell’armatura.

Il campo elettrico prodotto da una superficie uniformemente carica , se la si considera indefinitamente estesa, è dato dall’espressione:

$$E = \frac{\sigma}{2\varepsilon} \quad (7)$$



*Figura 2.1
Andamento del campo elettrico all'interno del condensatore.*

Dati i segni delle cariche sulle armature, il campo elettrico sarà presente solo all'interno del condensatore, mentre all'esterno le due distribuzioni di carica creeranno due campi elettrici di segno opposto, che quindi si elideranno a vicenda.

Considerando il campo elettrico costante all'interno del condensatore, si ha che:

$$E = \frac{V}{d} = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{Q}{A\epsilon} \Rightarrow C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (8)$$

La capacità è definita come il rapporto della carica immagazzinata sulle armature fratto la differenza di potenziale al quale sono sottoposte. – bisogna sottolineare che la massima tensione applicabile alle armature dipende dal tipo di materiale interposto tra di esse – .

Dall'espressione appena ricavata si deduce però che la capacità dipende solamente dalle caratteristiche geometriche del condensatore.

L'energia immagazzinata in un condensatore è pari al lavoro fatto per caricarlo. Si può cioè scrivere:

$$dW = Vdq = \frac{q}{C} dq \Rightarrow W = \int \frac{q}{C} dq = \frac{q^2}{2C} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (9)$$

È quindi facile capire che aumentando la capacità del condensatore, esso sarà in grado di immagazzinare più energia elettrostatica.

La differenza sostanziale tra un condensatore e un super condensatore – indicato da qui in avanti con SC – è il valore elevato di capacità raggiunto dai SC, anche dell'ordine dei 1000 F, mentre per i condensatori valori tipici della capacità sono dell'ordine del μF .

Parte Terza:

Doppio Strato Elettrico

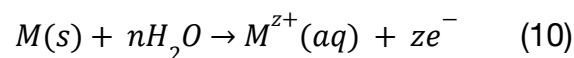
Il funzionamento dei Super Condensatori si basa sul fenomeno del doppio strato elettrico, il quale si basa su fenomeni termodinamici e elettrochimici.

3.1 Termodinamica elettrochimica

Una cella chimica reversibile¹ è costituita da due semi elementi: nel suo funzionamento un semi elemento compie il processo di ossidazione, il quale libera elettroni, mentre l'altro semi elemento compie il processo di riduzione, che li utilizza. Ogni semi elemento è formato da un elettrodo immerso in un liquido elettrolitico.

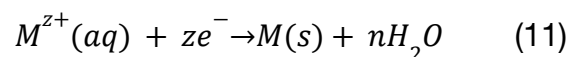
Immergendo il generico metallo M nel liquido elettrolitico, nel quale supporremo presenti gli ioni del metallo M, alcuni atomi superficiali, appartenenti al reticolo cristallino del metallo, si svincolano da esso, entrando in soluzione con il liquido elettrolitico. Gli ioni M_{z+} del metallo liberatisi dal reticolo lasciano, sul reticolo stesso, i loro elettroni di valenza – cioè gli elettroni del guscio atomico più esterno – rendendo il metallo carico negativamente.

L'equazione di bilancio di questa reazione chimica è:



A controbilanciare ciò, alcuni ioni del metallo, facenti parti della soluzione, si depositano sulla barretta, legandosi quindi agli atomi del reticolo metallico.

L'equazione di questa reazione è dunque



Si suppone la velocità del processo (10) maggiore rispetto alla velocità del processo (11): dunque è maggiore il numero di atomi del metallo a passare in soluzione, come

¹ Una cella chimica reversibile è una cella modellizzabile come un sistema che subisce una trasformazione reversibile, cioè un sistema che può essere riportato allo stato originario senza che questo causi un cambiamento nel sistema stesso e nell'ambiente esterno.

ioni idratati, rispetto al numero di ioni, appartenenti alla soluzione elettrolitica, che si depositano sul reticolo metallico.

Dopo un certo tempo si raggiungerà uno stato di equilibrio, caratterizzato da un eccesso di elettroni sulla barretta e un eccesso di ioni positivi nella soluzione, nelle immediate vicinanze della superficie del metallo stesso.

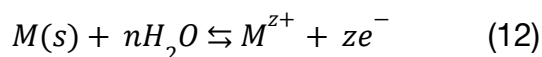
Infatti, più la barretta cede ioni positivi, e più si carica di elettroni di valenza – quindi negativamente – e ciò rallenta la separazione degli ioni positivi dal reticolo metallico.

Ne risulta quindi che la velocità del processo (10) decresce col passare del tempo.

Invece, a mano a mano che gli atomi del metallo passano in soluzione come ioni positivi, essi tenderanno a essere sempre più attratti dalla barretta metallica, e ciò causa un aumento della velocità del processo (11) al passare del tempo.

Si giungerà quindi a uno stato di equilibrio, nel quale per ogni atomo che abbandonerà il reticolo metallico, uno ione vi si depositerà.

L'equazione di bilancio diventerà quindi:



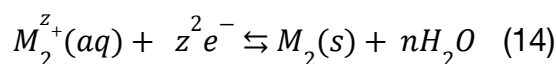
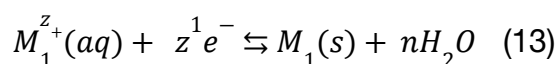
Si arriverà quindi a un doppio strato elettrico, che avrà il polo negativo sul metallo, e il polo positivo sulla soluzione, con associata una differenza di potenziale dovuta al doppio strato, che dipende però da quale dei due versi dell'equazione (12) prevale.

Nel caso citato in precedenza l'equazione a prevalere inizialmente era la (10), e quindi era maggiore la tendenza degli atomi metallici a lasciare il metallo che quella degli ioni metallici, appartenenti alla soluzione, a collocarsi sulla superficie del metallo. In caso contrario, cioè se inizialmente fosse maggiore la velocità del processo (11) rispetto a quella del processo (10), si avrebbe il metallo carico positivamente, con la soluzione carica negativamente. Si avrebbe ancora un doppio strato elettrico, ma invertito rispetto al caso citato precedentemente.

In ogni caso, la ddp, a equilibrio raggiunto, si mantiene costante, in quanto i due processi si bilanciano.

Inizialmente avevamo supposto presenti all'interno del liquido elettrolitico gli ioni del metallo; ciò non è indispensabile, perché il doppio strato elettrico si sarebbe formato in ogni caso. Infatti possono passare in soluzione degli atomi del metallo sotto forma di ioni – per far iniziare il processo – e inoltre il metallo può assorbire dalla soluzione una specie ionica a preferenza di un'altra, assumendone quindi la carica, e facendo in modo che, nella parte di soluzione subito a ridosso dell'elettrodo, si formi una eccedenza di ioni di carica opposta.

Ora consideriamo due diversi semi elementi, uno formato da un metallo M_1 e la soluzione elettrolitica, e l'altro formato da un metallo diverso M_2 e la soluzione elettrolitica. Per semplicità supponiamo presente all'interno della soluzione gli ioni di entrambi i metalli, tanto, come detto prima, il processo di ossido riduzione avverrebbe in ogni caso. Le equazioni che regolano gli equilibri sono:



Naturalmente ogni semi elemento sarà caratterizzato dal proprio doppio strato elettrico, che seguirà le equazioni di bilancio (8) e (9). Il verso della ddp – cioè quale diverrà il polo negativo tra il metallo e la soluzione – dipenderà dal tipo del metallo e della soluzione acquosa, in modo particolare dalla concentrazione degli ioni $M_1^{z_1+}$ e $M_2^{z_2+}$.

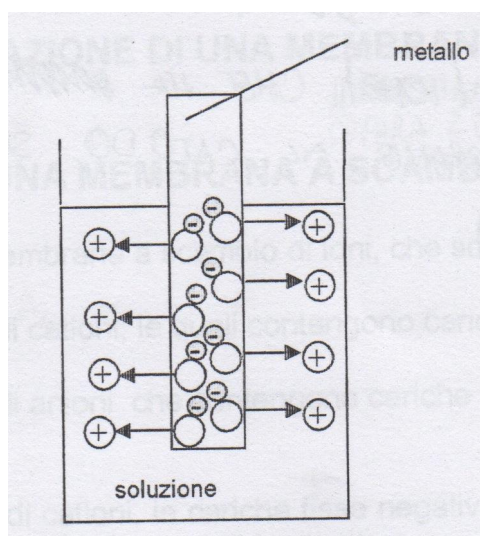


Figura 3.1
Reazione tra elettrodo e elettrolita

La figura 3.1 schematizza cosa accade quando due semi elementi vengono messi a contatto; si suppone cioè di mettere a contatto le due soluzioni elettrolitiche – in ognuna delle quali è immersa una barretta metallica – ottenendo così una cella chimica. Ognuno dei due elettrodi è caratterizzato da una diversa posizione di equilibrio (13) o (14) – in modo che un elettrodo risulti più carico dell'altro, nel caso in cui sugli elettrodi siano presenti cariche dello stesso segno - oppure perché portatori di cariche differenti.

Se sugli elettrodi sono presenti cariche di segno opposto, l'elettrodo che compie la semi reazione di ossidazione – quindi perde elettroni, divenendo positivo – viene chiamato anodo, mentre l'elettrodo che riduce – cioè l'elettrodo nel quale si riversano le cariche negative, che diventa quindi negativo – viene chiamato catodo.

3.2 Processi di separazione di una membrana a scambio di ioni

Struttura:

Una membrana a scambio di ioni è formata da una matrice polimerica, nella quale sono intrappolati ioni, disponibili per lo scambio ionico.

Vista la sua definizione esistono due tipi di membrane a scambio ionico:

- Membrane a scambio di cationi
- Membrane a scambio di anioni

Ricordo che un anione è una specie chimica che ha acquisito uno o più elettroni, e che quindi tenderà a migrare verso l'anodo alla presenza di campo elettrico, mentre un catione è una specie chimica che ha perso uno o più elettroni, che tenderà quindi a migrare al catodo sotto l'effetto di un campo elettrico.

In una membrana a scambio di cationi, le cariche fisse negative all'interstizio del polimero sono in equilibrio con le cariche mobili, i cationi.

In una membrana a scambio di cationi esistono però anche anioni mobili, che sono esclusi dalla matrice polimerica, perché la loro carica elettrica è identica a quella degli ioni fissi. Naturalmente la membrana a scambio di cationi permette solo lo scambio di cationi; le membrane a scambio di anioni funzionano in modo analogo. Le proprietà delle matrici citate in precedenza dipendono da numerosi fattori, quali la densità della rete polimerica, la concentrazione di cariche nel polimero, e la morfologia della membrana stessa.

Solitamente a una membrana a scambio ionico si richiede:

- Bassa resistenza elettrica
- Buona stabilità meccanica – per stabilità meccanica si intende l'attitudine di un materiale di resistere alle forze e ai momenti applicati esternamente a esso -
- Alta stabilità chimica e termica – per stabilità chimica di un materiale si intende l'attitudine di un materiale a non reagire con nessun elemento, mentre per stabilità termica si intende l'attitudine di un materiale a mantenere le proprie caratteristiche al variare della sua temperatura -

Le prestazioni dei processi di separazione di una membrana a scambio ionico sono determinate dalla velocità di trasporto delle specie chimiche intrappolate nella

membrana e dalla soluzione elettrolita adiacente. La velocità di trasporto di una specie chimica è governata dalla sua mobilità².

La mobilità e la concentrazione di un elemento sono determinati dalla sua interazione con altri componenti esterni.

In una soluzione elettrolita l'interazione tra gli elementi è definita su un grande volume, sul quale agiscono forze di natura elettrostatica. Su scala macroscopica prevale la neutralità della materia, e quindi in un certo volume le cariche positive devono essere controbilanciate dalle cariche negative. La natura dei potenziali che agiscono in una soluzione elettrolita è di tipo chimico, elettrico o elettrochimico.

Per applicare un potenziale a una soluzione elettrolitica occorrono delle celle elettrochimiche.

In una cella elettrochimica, all'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita i meccanismi che regolano il passaggio di carica cambiano; infatti si passa da un conduttore di prima specie, cioè l'elettrodo, a un conduttore di seconda specie, cioè l'elettrolita^{2.1}; si innescano quindi dei processi di separazione a membrana a scambio di ioni, regolati da parametri elettrochimici, termodinamici e cinetici.

Il trasporto di ioni tra gli elettrodi risulta essere un trasporto di cariche elettriche, quindi può essere descritto allo stesso modo di un trasporto di elettroni all'interno di un conduttore metallico; in questo modo noi associamo ad un passaggio di ioni una corrente elettrica, e quindi possiamo descrivere il tutto tramite la legge di ohm.

$$V = RI \quad (15)$$

² La mobilità elettrica di una particella carica è la sua capacità di muoversi, attraverso un solvente, sotto l'azione di un campo elettrico esterno e dalla sua concentrazione in un dato spazio, oltre che dalle forze che agiscono sulla specie in questione.

^{2.1} In un conduttore di prima specie il flusso di corrente è dovuto al libero passaggio di elettroni, mentre in un conduttore di seconda specie esso è dovuto al moto degli ioni.

Le cariche fisse sulla superficie di una membrana a scambio di ioni genereranno un campo elettrico, che tenderà ad attrarre gli ioni caricati in modo opposto. Gli ioni, attratti dal campo elettrico, si addenseranno in uno strato a una certa distanza dalla superficie della membrana e generano un campo elettrico che neutralizzerà quello prodotto dalla cariche fisse sulla superficie della membrana a scambio di ioni. Si ha quindi la formazione di un doppio strato elettrico. Il doppio strato elettrico può essere modellizzato in vari modi: il più semplice è il modello di Helmholtz, anche se esistono altri modelli più raffinati, quali il modello di Gouy Chapman e il modello di Stern.

3.3 Modalità costruttive dei Super Condensatori

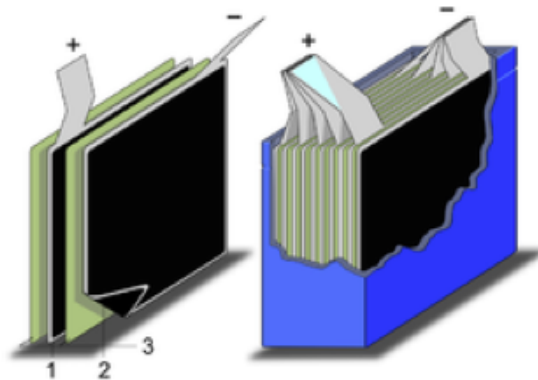


Figura 3.2

Schema di un SC. In figura si ha: 1)Elettrodo positivo 2)Elettrodo negativo 3)Separatori elettrico

I SC vengono considerati dei condensatori di tipo elettrochimico, infatti la loro struttura assomiglia molto più a quella di una batteria, che a quella di un classico condensatore. Come si vede in figura 3.2, i SC sono costituiti da due elettrodi immersi in un elettrolita, tenuti lontani da un separatori intermedio.

Gli elettrodi vengono costruiti in modo da massimizzare la superficie affacciata; ciò si ottiene utilizzando materiali porosi, i quali possiedono pori del diametro dell'ordine dei nm. In questo modo si ottengono superfici d'interfaccia molto elevate, arrivando a valori compresi tra $500 \div 2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Il calcolo della capacità di un SC non è però immediato, dato che bisogna analizzare i fenomeni complessi che hanno luogo nei micro pori degli elettrodi. Nei prossimi paragrafi verranno analizzati separatamente il meccanismo di accumulo di carica nei SC, secondo due modelli: la teoria del doppio strato – double layer – e la teoria di pseudo capacità. Il tipo di SC dipenderà fortemente dall'effetto dominante sugli elettrodi, cioè se si avrà a che fare con elettrodi in carbone attivo, nel quale l'effetto dominante è l'EDL, o se si utilizzeranno ossidi di metalli di transizione per l'elettrodo, nei quali l'effetto dominante è lo pseudo-capacitivo.

3.4 Super Condensatori Double-layer

Nei condensatori double layer, l'energia è accumulata tramite la separazione di carica che si forma nell'interfaccia tra l'elettrodo solido e l'elettrolita liquido. Gli ioni, liberati nella formazione del double layer, sono trasferiti tra gli elettrodi, e diffusi nell'elettrolita. La capacità dipende fortemente dalle caratteristiche fisiche dell'elettrodo, cioè dalla sua area superficiale e quindi dalla sua porosità. La capacità specifica di un materiale che compone l'elettrodo può essere scomposta come segue:

$$\frac{C}{m} = \left(\frac{C}{S}\right)_{act} \left(\frac{S}{m}\right)_{act} \quad (16)$$

nella quale C è la capacità, S è la superficie, e m è la massa dell'elettrodo – nelle espressioni precedenti, il pedice act indica “attivo” – .

Il primo termine può anche essere scritto come:

$$\left(\frac{C}{S}\right)_{act} = \left(\frac{\varepsilon}{d}\right)_{eff} \quad (17)$$

lo spessore che si ottiene, nella formazione del double layer, è molto sottile, dell'ordine del nm. Questo determina valori di capacità specifica molto elevati, tra i $15 \div 30 \frac{\mu F}{cm^2}$. Per superfici di $1000 m^2/g$ si ha quindi una potenziale capacità specifica compresa tra $150 \div 300 \frac{F}{g}$.

Materiali	Densità [$\frac{g}{cm^3}$]	Elettrolita	Capacità specifica [$\frac{F}{g}$]	Capacità UDV [$\frac{F}{cm^3}$]
Carbon cloth	0,35	KOH	200	70
		organic	100	35
Carbon black	1,0	KOH	95	95
Aerogel carbon	0,6	KOH	140	84
Particulate from SiC	0,7	KOH	175	126
		organic	100	72
Particulate from TiC	0,5	KOH	220	110
		organic	120	60
Anhydrous RuO ₂	2,7	H ₂ SO ₄	150	405
Hydrous RuO ₂	2,0	H ₂ SO ₄	650	1300
Doped conducting polymers	0,7	organic	450	315

Tabella 3.3
Capacità specifica degli elettrodi dei materiali selezionati

Come indicato in tabella 3.3 , la capacità specifica misurata su materiali a base di carbone – i materiali più usati per la realizzazione dei SC – è però inferiore, compresa tra $75 \div 175 \frac{F}{g}$, utilizzando elettroliti acquosi, e tra $40 \div 100 \frac{F}{g}$ utilizzando elettroliti organici. Tutto ciò è dovuto alla non accessibilità, di tutti i pori, del materiale a base di carbone, da parte degli ioni dell'elettrolita.

Questo fenomeno è ancor più accentuato per i materiali organici, i quali possiedono ioni di dimensione molto maggiore di quelli degli elettroliti acquosi.

Il carbone utilizzato per la realizzazione dei SC deve avere dei pori di dimensione compresa tra $1 \div 5 nm$. Materiali con pori più piccoli di $1 nm$ presentano una forte diminuzione della capacità per correnti di scarica superiori a $500 \frac{mA}{cm^2}$, specialmente con elettroliti organici. Per materiali con pori più grandi, invece, è possibile supportare correnti di scarica superiori a $500 \frac{mA}{cm^2}$, con diminuzione minima della capacità. La tensione delle celle dei SC dipende dall'elettrolita usato; per elettroliti acquosi i valori tipici sono dell'ordine di $1 V$, mentre per gli elettroliti organici i valori tipici sono compresi tra $3 \div 3,5 V$.

3.5 Super Condensatori a Pseudo Capacità

In questo tipo di SC, gran parte della carica è trasferita alla superficie dell'elettrodo solido, o nella porzione di volume immediatamente a ridosso.

Le interazioni tra il materiale solido e l'elettrolita generano un trasferimento di carica eterogeneo sulla superficie dell'elettrodo – in accordo con le due leggi di Faraday sull'elettrolisi –. Il numero di cariche coinvolte è dipendente dalla tensione, con il risultato che, negli pseudo condensatori, la capacità

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (18)$$

risulta, a sua volta, dipendente dalla tensione. I processi elettrochimici, alla base dello sviluppo dei SC, sono tre.

1. Processo di assorbimento superficiale di ioni dell'elettrolita
2. Reazioni di ossido riduzione nell'elettrolita
3. Fenomeni di Doping e Undoping dei materiali polimerici che compongono l'elettrodo.

I primi due processi sono principalmente meccanismi superficiali, e quindi sono fortemente dipendenti dall'area superficiale di interfaccia e dal materiale elettrolitico. Il terzo processo coinvolge i materiali polimerici conduttivi, ed è quindi un processo legato al volume del sistema; si intuisce che, per quest'ultimo processo, l'area

superficiale non influenzi troppo la capacità specifica del materiale. Bisogna però sottolineare che un numero elevato di micro pori è indispensabile per ottenere una buona diffusione degli ioni dagli elettrodi della cella. Inoltre, gli elettrodi devono avere una alta conducibilità, al fine di distribuire e raccogliere le correnti elettroniche.

Una stima del meccanismo di trasferimento di carica viene data dalla misura della capacità $C(V)$. Per misurare le caratteristiche del SC è conveniente utilizzare il valore medio della capacità C_{av} , tramite l'espressione:

$$C_{av} = \frac{Q_{tot}}{V_{tot}} \quad (19)$$

dove Q_{tot} e V_{tot} sono la tensione e la carica totali, scambiate nei processi di carica e scarica. Una volta determinato il valore medio della capacità è poi possibile determinare la capacità specifica, dividendo il valore medio della capacità per la sua massa. Come si vede in tabella 6.2, le capacità specifiche dei materiali pseudo capacitivi sono molto maggiori di quelle dei materiali carbonici; ci si aspetta quindi che la densità di energia, per materiali pseudo capacitivi, sia molto più alta.

3.6 Super Condensatori ibridi

I SC ibridi sono nati utilizzando entrambi i tipi di materiale appena citati. Si sono così costruiti SC con un elettrodo di materiale double layer e con l'altro di materiale pseudo capacitivo. Questo tipo di SC viene definito ibrido. La maggior parte dei SC ibridi usa l'ossido di Nickel come materiale pseudo capacitivo per l'elettrodo positivo. La densità di questi apparecchi può essere sensibilmente maggiore di quella dei SC double layer.

Al posto dell'ossido di nickel possono essere utilizzati due ossidi di metalli simili, o materiali polimerici conduttivi drogati.

Parte Quarta:

Modelli fisici dell'Electric Double Layer

4.1 Modello di Helmholtz

Helmholtz modellò l'electric double layer – da qui in avanti EDL – tramite due distribuzioni di carica piane, la prima di natura elettronica dal lato dell'elettrodo, l'altra di natura ionica dal lato dell'elettrolita, come mostrato in figura 4.1. La capacità superficiale C^* dell'EDL è data da:

$$C^* = \frac{\epsilon}{d} \quad (20)$$

dove ϵ è la permittività dielettrica della soluzione.

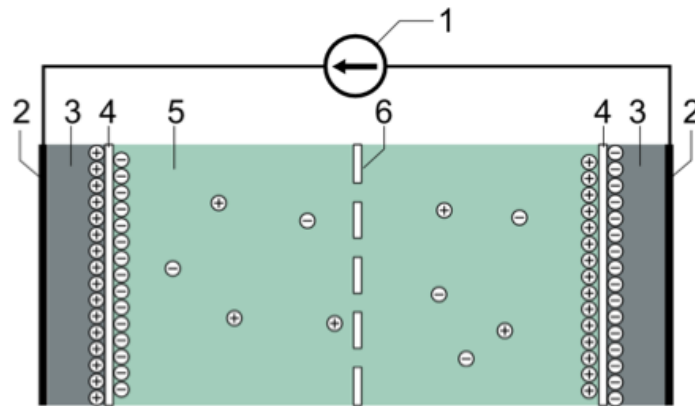


Figura 4.1

La figura 4.1 mostra i vari elementi di una cella secondo il modello di Helmholtz; nell'immagine sono indicati: generatore di tensione (1), connessione elettrica (2), elettrodi (3), superficie di reazione (4), liquido elettrolitico (5), separatore tra i semi elementi (6).

Se si suppone $\epsilon_r = 0,78$, una $d = 0,2$ nm si ottiene una capacità specifica di $C^* = 340 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Il modello di Helmholtz non tiene però conto del fatto che

$$C = C(V) \quad (21)$$

cioè del fatto che la capacità è funzione della ddp di potenziale creata dal EDL, e quindi risulta sperimentalmente che la stima, data da questo modello, sovrastimi la capacità di almeno un ordine di grandezza; si misurano valori di C^* compresi tra $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Questa discrepanza è dovuta alla bassa conducibilità elettrica dell'elettrolita, che ostacola la formazione della distribuzione di carica su quel lato.

4.2 Modello di Gouy Chapman

Per descrivere la dipendenza della capacità dalla tensione assunta dall'EDL si mise appunto questo modello. S'introdusse quindi il principio del movimento termico casuale, che portò a considerare una distribuzione di ioni nell'elettrolita diversa, chiamata diffused layer.

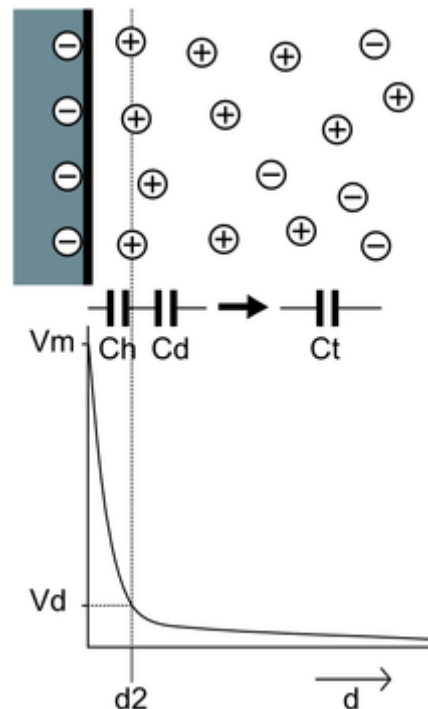


Figura 4.2

Andamento della distribuzione di carica e di potenziale nell'EDL.

La figura 4.2 rappresenta proprio la distribuzione di carica nell'EDL e l'andamento del potenziale assunto dall'EDL; in questo modello si suppone un andamento di tipo esponenziale del potenziale elettrico, a cui è quindi associato uno spessore più pronunciato dell'EDL.

La formulazione matematica è basata sulla equazione di Poisson Boltzmann³

– l'equazione di Poisson, per il campo elettrico è $\Delta\psi = -\frac{\rho}{\epsilon}$ (13) –, la quale descrive la distribuzione di campo elettrico, nella soluzione elettrolitica, in direzione normale alla distribuzione di carica.

³ L'equazione di Poisson, per il campo elettrico è $\Delta\psi = -\frac{\rho}{\epsilon}$ (23).

Nel caso descritto, la capacità di interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita è data da:

$$C_d = z \sqrt{\frac{2qn_o \varepsilon}{\mu_t}} \cosh \cosh \frac{z\psi_0}{2\mu_t} \quad (22)$$

dove ψ_0 è il potenziale superficiale, n_o è la concentrazione di anioni e cationi all'equilibrio termodinamico, ε è la costante dielettrica dell'elettrolita, q è la carica elettrica, e $\mu_t = \frac{KT}{q}$ è chiamata unità potenziale termodinamica, con K costante di Boltzmann, $K \approx 1,381 * 10^{-23} JK^{-1}$, e T la temperatura a cui si trova la soluzione elettrolitica.

Il difetto di questo modello è che anch'esso sovrastima la capacità associata all'EDL.

4.3 Modello di Stern

Stern migliorò il modello di Chapman introducendo la dimensione degli ioni, e poi distinguendo la regione spaziale nella quale erano addensati gli ioni in due zone separate: un primo compact layer, costituito da ioni concentrati sul primo strato superficiale dell'elettrodo, e un secondo diffused layer, come quello definito dal modello di Gouy Chapman, come mostrato in figura 4.3.

La capacità specifica C^* dell'EDL è rappresentata quindi dalla serie delle due capacità associate al compact layer e al diffused layer.

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_c^*} + \frac{1}{C_d^*} \quad (24)$$

L'espressione di C_d^* rimane sempre la (22), purché il potenziale superficiale ψ_0 venga sostituito da ψ_d . In questo modo il suo contributo diviene significativo per potenziale bassi, e diviene trascurabile all'aumentare di ψ_d , specialmente se l'elettrolita è concentrato.

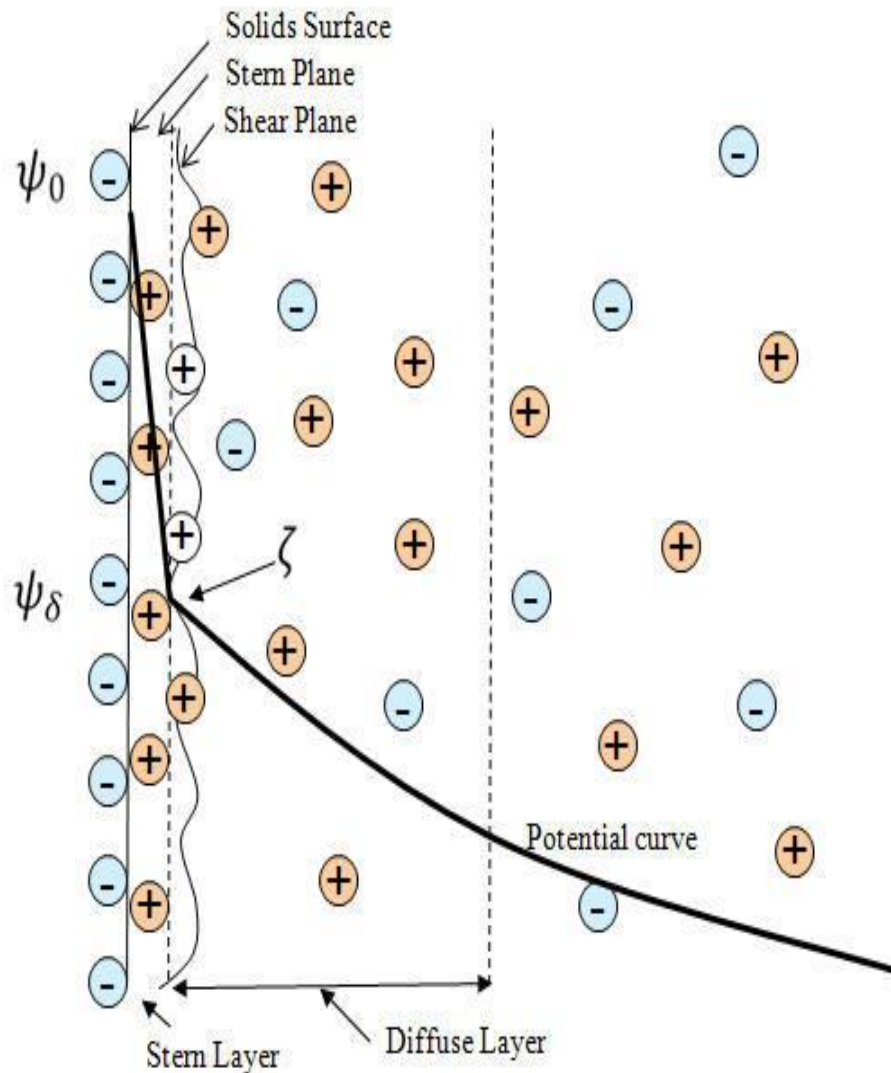


Figura 4.3

Schema dell'andamento dell'EDL nel modello di Stern: si vedono i due layer, cioè il compact layer – chiamato anche Stern Layer – e il diffused Layer.

Parte quinta: Modello dei SC

Il comportamento di un SC non può essere descritto da un singolo condensatore, ma bisogna ricorrere a una complessa rete non lineare assemblata a partire da condensatori e resistori ideali.

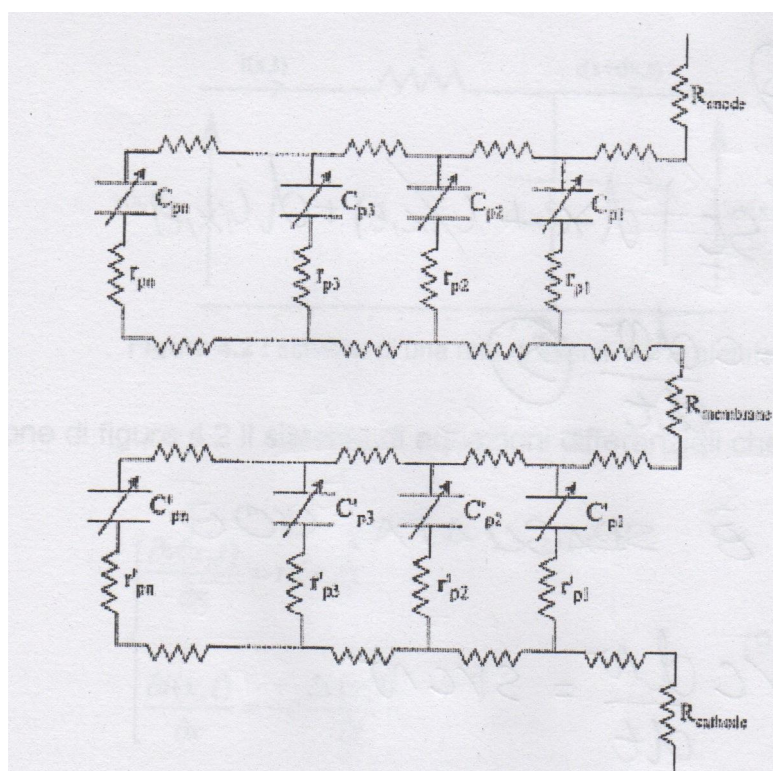


Figura 5.1
Circuito elettrico equivalente di un SC

In figura 5.1 R_{anode} e $R_{cathode}$ rappresentano le resistenze delle connessioni dell'anodo e del catodo, mentre le varie r_p c_p rappresentano le resistenze e le capacità associate ai pori della membrana, per unità di lunghezza; la $R_{membrane}$ rappresenta la resistenza della membrana che connette le due metà delle celle. Le varie resistenze che appaiono in figura 5.1 dipendono da numerosi parametri, come la resistività dell'elettrodo e dell'elettrolita, il diametro dei pori, la porosità del

materiale – la porosità è una grandezza scalare data dal rapporto tra il volume dei pori “vuoti” e il volume del materiale considerato – e dalla tecnologia del packaging adottata.

Questa rete può essere trattata come una rete di trasmissione, con la tensione che è funzione della distribuzione delle capacità. Ciò implica due importanti conseguenze:

1. Un aumento della capacità in funzione della tensione. Da questo discende che, dato che l'energia immagazzinata nel condensatore è funzione quadratica della tensione, si ha un aumento dell'energia immagazzinata. Inoltre, se si collegassero più SC in serie, un intrinseco ciclo di retroazione bilancerebbe la dispersione delle caratteristiche del SC.
2. La distribuzione spaziale di carica elettrica, e quindi di energia elettrostatica, realizza una capacità apparente dinamica, dipendente dal tempo, e quindi dalla frequenza, in modo molto accentuato.

Questa forte dipendenza della capacità del SC dalla frequenza può essere spiegata, come ricaverò in seguito, in modo intuitivo; tutto sta nelle diverse distanze che gli ioni devono percorrere nei pori degli elettrodi.

La superficie dei pori, all'inizio, è accessibile a tutti gli ioni. A piccole distanze, corrispondono bassi valori di resistenza. Variando la frequenza della tensione applicata agli elettrodi, varierà anche il “velocità” con la quale varia la tensione applicata agli elettrodi, la quale varierà il campo elettrico applicato al quale saranno sottoposti gli ioni, i quali inizieranno a “muoversi”, coprendo maggiori distanze. Tutto ciò causa un aumento della resistenza; più aumenta la distanza che devono “coprire” gli ioni e più aumenta la resistenza. Tutto ciò può essere descritto dalla cascata di r e c , ognuno con la propria costante di tempo.

L'espressione della capacità apparente può essere ricavata studiando il modello di trasmissione di una rete di trasmissione elettrica, con parametri r e c , come in figura 5.2.

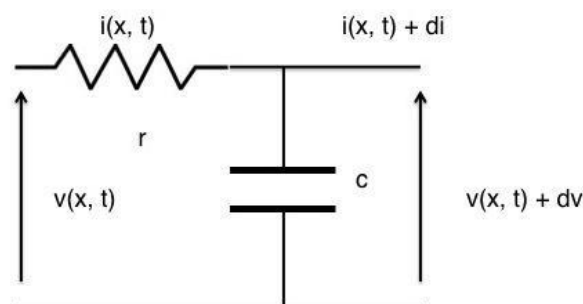


Figura 5.2
Circuito elettrico equivalente della capacità apparente

Applicando la seconda legge di Kirchhoff – da qui in avanti LKT – e la prima legge di Kirchhoff – da qui in avanti LKI – e usando le trasformate di Laplace si ha:

$$v(x, t) = ri(x, t) + (v(x, t) + dv) \Rightarrow \frac{dv}{dx} = -ri(x, t) \quad (25)$$

$$i(x, t) = (v(x, t) + dv)scdx + (i(x, t) + di) \Rightarrow \frac{di}{dx} = -scv(x, t) \quad (26)$$

Considerando r, c costanti, le equazioni (15) e (16) possono essere derivate nuovamente, ottenendo:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -r \frac{di}{dx} = -r(-scv(x, s)) = scrv(x, s) \quad (27)$$

$$\frac{d^2i}{dx^2} = -sc \frac{dv}{dx} = rsci(x, s) \quad (28)$$

le equazioni differenziali di questo tipo presentano una soluzione del tipo:

$$v(x, s) = a_1 e^{-mx} + a_2 e^{mx} \quad (29)$$

dove, in questo caso, $m = \sqrt{scr}$
dall'equazione (25) si ricava:

$$i(x, s) = -\frac{1}{r} \frac{d}{dx} (a_1 e^{-mx} + a_2 e^{mx}) \Rightarrow i(x, s) \sqrt{\frac{r}{sc}} = a_1 e^{-mx} - a_2 e^{mx} \quad (30)$$

Alla fine della linea si ha quindi:

$$v(l, s) = a_1 e^{-ml} + a_2 e^{ml} \quad (31)$$

$$i(l, s) \sqrt{\frac{r}{sc}} = a_1 e^{-ml} - a_2 e^{ml} \quad (32)$$

sommando la (31) e la (32) si ricava:

$$a_1 = \frac{1}{2} \left[i(x, s) \sqrt{\frac{r}{sc}} + v(x, s) \right] e^{ml} \quad (33)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left[v(x, s) - i(x, s) \sqrt{\frac{r}{sc}} \right] e^{-ml} \quad (34)$$

mentre, all'inizio della linea, si può scrivere:

$$v(0, s) = a_1 + a_2 \quad (35)$$

$$i(0, s)\sqrt{\frac{r}{sc}} = a_1 - a_2 \quad (36)$$

sostituendo nella (35) e (36) i valori ricavati in (33) e (34), e ricordando che:

$$\begin{aligned} \cosh \cosh x &= \frac{e^x + e^{-x}}{2} \\ \sinh \sinh x &= \frac{e^x - e^{-x}}{2} \end{aligned}$$

si arriva all'espressione finale:

$$v(0, s) = v(l, s) \cosh \cosh ml + i(l, s)\sqrt{\frac{r}{sc}} \sinh \sinh ml \quad (37)$$

$$i(0, s) = v(l, s)\sqrt{\frac{sc}{r}} \sinh \sinh ml + i(l, s) \cosh \cosh ml \quad (38)$$

si può scrivere il tutto in forma matriciale, introducendo la matrice caratteristica di linea [A], cioè

$$\left\{ \begin{pmatrix} v(0, s) \\ i(0, s) \end{pmatrix} \right\} = [A] \left\{ \begin{pmatrix} v(l, s) \\ i(l, s) \end{pmatrix} \right\} [A] = \begin{bmatrix} \cosh \cosh ml & \frac{r}{m} \sinh \sinh ml & \frac{m}{r} \sinh \sinh ml & \cosh \cosh ml \end{bmatrix} \quad (39)$$

Nel caso di SC la condizione ai limiti, per $x=l$, è $i(l, s) = 0$, quindi le equazioni (39) diventano:

$$\{v(0, s) = Z_{imp}(s)i(0, s) Z_{imp}(s) = \frac{r}{m \tanh \tanh ml} \quad (40)$$

Dove $Z_{imp}(s)$ è l'impedenza della linea. Anti trasformando la sua espressione si ottiene:

$$Z_{imp}(t) = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \frac{\tau}{t}) \right) \quad (41)$$

Dove C è la capacità totale della linea – $C=c \cdot l$ –, R è la resistenza totale della linea – $R=r \cdot l$ – e $\tau=RC$ è la costante di tempo della linea.

Si può quindi ricavare la capacità apparente:

$$C_{app}(t) = \frac{1}{Z_{imp}(t)} \quad (42)$$

5.1 Modello a due Rami

In questo modello si replica sostanzialmente lo schema di figura 4.2, ma viene “diviso” il condensatore equivalente in base al tipo di energia immagazzinata. Si hanno quindi 2 rami; l’energia, immagazzinata nei due rami, si divide in:

- Energia di immagazzinamento veloce.
- Energia di immagazzinamento lento.

Il circuito di tale modello è rappresentato in figura 5.3.

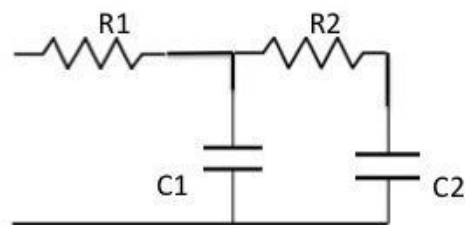


Figura 5.3

Circuito elettrico equivalente del modello a due rami

La prima cella, o ramo veloce, descrive l’evoluzione dell’energia durante la carica e la scarica, quindi sarà dipendente dalla tensione. La seconda cella, il ramo lento, interviene dopo eventuali richieste di energia, per ristabilire gli equilibri interni – quindi serve per “ricaricare” il ramo veloce – .

Il ramo veloce ha una espressione, in funzione della tensione applicata, del tipo:

$$C_1(V_1) = C_0 + C_v(V_1) \quad (43)$$

Per determinare i parametri dei vari rami, occorre studiare la caratteristica di carica a corrente costante. Infatti la capacità equivalente del SC – il valore di capacità “visto” tra quei morsetti – ha una forte dipendenza dalla frequenza. Ciò è dovuto alla porosità della struttura degli elettrodi e dalla limitata mobilità degli ioni dell’elettrolita, come spiegato in precedenza.

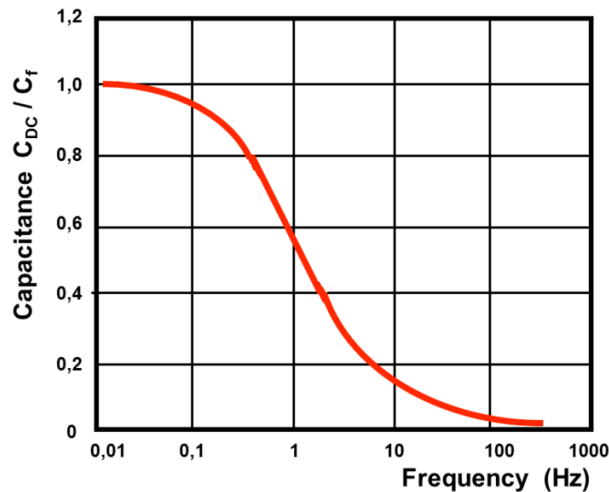


Figura 5.4

Andamento della capacità, in funzione della frequenza, di un SC di capacità nominale, in DC, di 50 F

Il fenomeno, descritto in precedenza, della forte variazione della capacità in funzione della frequenza, si traduce in una cascata di rami r, c. Ciò ritarda il flusso di corrente, diminuendo la superficie che può essere occupata se la polarità della tensione varia.

La capacità quindi cala all’aumentare della frequenza, e quindi la capacità totale del SC è raggiunta solo dopo lunghi tempi di misura.

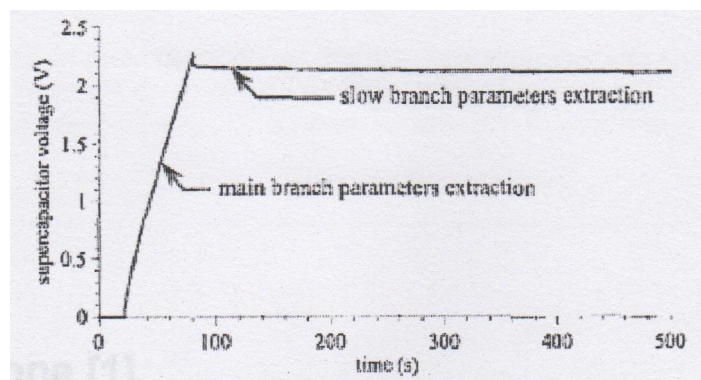


Figura 5.5

Caratteristica della tensione ai capi di un SC durante una

carica a corrente costante

Dalla caratteristica 5.5 si possono ricavare i parametri del circuito di figura 5.3.

Dal primo tratto della caratteristica si possono ricavare i parametri $R_1 C_1$ – ramo veloce – mentre dall’analisi del tratto orizzontale della caratteristica si possono determinare i parametri $R_2 C_2$, del ramo lento.

Questo modello presenta però alcuni problemi sul ramo principale, in quanto esso presenta una forte dipendenza dalla tensione – dovuta alla formazione dell’EDL – e dal tempo – dovuta alla caratteristica della linea di trasmissione – .

Ciò comporta una sovrastima della capacità e dell’energia immagazzinata, specialmente nei tempi brevi.

Per migliorare le caratteristiche del modello a due rami si può sostituire al ramo veloce una linea di trasmissione non lineare, di resistenza R e capacità C , che dà una migliore rappresentazione dei fenomeni di carattere energetico nei tempi brevi. Gli altri due rami RC caratterizzano la linea nei tempi lunghi.

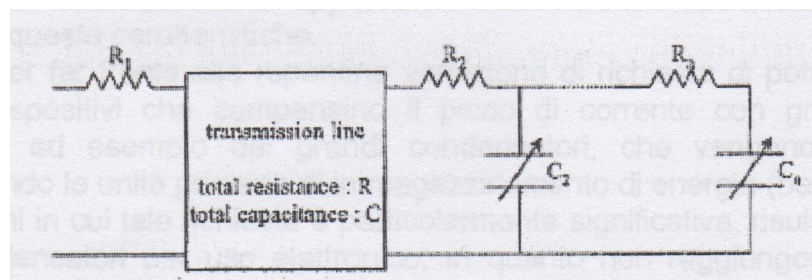


Figura 5.6
Modello migliorato del SC

La struttura di figura 5.6 permette l’implementazione e la simulazione di questo circuito tramite software.

Parte sesta:

Produzione e stato della ricerca

Le attività di ricerca sui SC si articolano principalmente negli USA, in Giappone e in Europa. La maggior parte degli studi riguardano le applicazioni per i veicoli a trazione elettrica, anche se sono attivi studi per l’utilizzo in ambito medico e per l’elettronica di consumo. In tabella 6.1 è mostrato un quadro riassuntivo della situazione attuale. Da questa tabella risulta chiaro come ogni costruttore utilizzi un ampio numero di materiali diversi. Solo però una parte di essi sono attualmente in commercio o pronti per la messa in produzione. Nei prossimi paragrafi si studierà lo stato progettuale dei 3 tipi di SC.

Country	Company or lab	Funding	Description of the technology	Device characteristics	Energy Density [Wh/kg]	Power Density [W/kg]	Status / availability
Carbon particulate composites							
Japan	Panasonic	Private	Spiral wound, particulate with binder, organic electrolyte	3 V 800-2000 F	3-4	200-400	Commercial
France / US	Saft / Alcatel	US DOE / private	Spiral wound, particulate with binder, organic electrolyte	3 V 130 F	3	500	Packaged prototypes
Australia	Cap xx	Private	Spiral wound and monoblock, particulate with binder, organic electrolyte	3 V 120 F	6	300	Packaged prototypes
Japan	NEC	Private	Monoblock, multi cell, particulate con binder, aqueous electrolyte	5-11 V 1-2 F	0,5	5-10	Commercial
Russia (Moscow)	ELIT	Russian Government / private	Bipolar, multi cell, carbon with sulfuric acid	450 V 0,5 F	1,0	900-1000 100000 cycles	Commercial

Carbon fiber composites							
United States	Maxwell	US DOE / private	Spiral wound, aerogel carbon with binder, organic electrolyte	3 V 7,5 F	0,4	250	Commercial
Sweden / Ukraine	Superfarad	Private	Monoblock, multi cell, carbon cloth on aluminium foil, organic electrolyte	40 V 250 F	5	200 - 300	Packaged Prototypes
Aerogel Carbons							
United States	Power stor	US DOE / private	Spiral wound, aerogel carbon with binder, organic electrolyte	3 V 7,5 F	0,4	250	Commercial
Conducting polymer films							
United States	Los Alamos National lab	US DOE	Single cell, conducting polymer (PFPT) on	2,8 V 0,8 F	1,2	2000	Laboratory prototype

			carbous paper, organic electrolyte				
--	--	--	--	--	--	--	--

Mived metal oxides							
United States	Pinnacle research institute	US DOE / private	Bipolar, multi cells, ruthenium oxide on titanium foil, sulfuric acid	15V 125 F 100V 1F	0,5-0,6	200	Packged Prototypes
United States	US army Fort Monmouth	US DOD	Hydrous ruthenium oxide, bipolar, multi cell, sulfuric acid	5 V 1 F	1,5	4000	Unpacked lab prototype

Hybrid							
United States	Evans	Private	Double layer/ electrolytic, single cell, monoblock, ruthenium oxide/tantalu m powder dielectric, sulfuric acid	28 V 0,02 F	0,1	30000	Packaged Prototype
Russia (Moscow)	ESMA	Russian Government/ Private	Double layer/Faradic, monoblock, multi cell modules, carbon/ nickel oxide / KOH	1, 7 V cells / 17 V modules/ 20Ah (50000 F)	8-10	80-100 (EF=0,95) 10-20K cycles	Commercial

Tabella 6.1
Situazione riassuntiva dello stato della ricerca

6.1 SC Double Layer con elettrodi in Carbone

Gli elettrodi dei condensatori che sfruttano la tecnologia double layer vengono costituiti utilizzando Carbon Black, aerogel particolato e tessuto carbonico. Gli elettrodi così realizzati sono utilizzati per SC che usano come elettroliti sostanza acquose o organiche. La capacità di questi condensatori varia da pochi Farad fino a diverse centinaia di Farad per cella. Nelle tabelle 6.1.1 e 6.1.2 sono riportate le caratteristiche di alcuni SC di questo tipo.

Tabella 6.1.1
Prestazioni tipiche di piccoli SC

Device	Voltage [V]	Capacity [F]	Resistance [$m\Omega$]	RC [s]	Density of energy [Wh/kg]	Power density (95% efficiency) [W/kg]	Weight [g]
Superfarad	1,4	114	20	2,3	2,5	324	8,5
Maxwell	3	10	100	1,0	1,75	444	6,6
PowerStor	3	2,5	40	0,1	0,57	1150	5,5
Cap xx	3	120	26	3,1	5,8	374	26
Cap xx	3	30	7,4	0,22	1,5	1368	25

Cap xx	3	10	8,1	0,08	0,74	1838	17
--------	---	----	-----	------	------	------	----

Tabella 6.1.2
Prestazioni tipiche di grandi SC

Device	Voltage [V]	Capacity [F]	Resistance [mΩ]	RC [s]	Density of energy [Wh/kg]	Power density (95% efficiency) [W/kg]	Weight [g]
Superfarad (Kiev)	3	4000	1,25	5,0	5,0	203	1,0
Superfarad (F2)	1,4	500	15	7,5	3,3	131	0,028
Panasonic	3	800	2,0	1,6	3,1	395	0,32
	3	2000	3,5	7,0	4,4	127	0,57
Maxwell	3	2700	0,6	1,6	4,2	527	0,80
Saft (Gen2)	3	130	16,5	2,1	5,1	479	0,032
Cap. xx	3	250	0,77	0,19	1,1	1114	0,295
ESMA	1,3	3200	0,4	1,3	1,5	371	0,32
ECOND (1V/cell)	60	7	20	0,14	0,36	506	10 (stimati)

Sono molti i sistemi che adottano l'uso di elettroliti organici, che presentano tensioni di cella di circa 3 V. Le massime densità di energia, ottenibili da tali sistemi, si attestano tra $5 \div 6 \text{ Wh/Kg}$; è da notare che esiste una forte correlazione tra questo parametro – la massima densità di energia – e la costante di tempo RC del dispositivo, infatti i dispositivi con più alta densità di energia presentano una costante di tempo di almeno 2s. Sono stati realizzati dispositivi con costanti di tempo inferiori di 0,1s, ma possiedono densità di energia inferiori a 1Wh/Kg, pur utilizzando elettroliti organici, i quali hanno tensioni di cella di circa 3V. Bisogna però sottolineare che i dispositivi con una più bassa costante di tempo hanno una potenza utile maggiore. Dati sperimentali mostrano che la densità di potenza, misurata su cicli di scarica con rendimento del 95%, è di $1,5 \div 2 \text{ KW/kg}$, per dispositivi di piccola taglia, caratterizzati da costanti $RC=0,1s$, mentre scende a 500W/Kg per dispositivi, di grandi dimensioni, con costanti dell'ordine del secondo – $RC = 1,5 \div 2 \text{ s}$ –.

La densità di potenza, per cicli di scarica sulla impedenza caratteristica, per gli stessi componenti, è di 8 e 2 kW/kg, rispettivamente. La ragione del fenomeno sopra citato – cioè che i componenti con bassa costante di tempo RC possiedono bassa energia specifica ma alta potenza disponibile – risiede nel fatto che questi dispositivi possiedono, a causa delle ridotte dimensioni, elettrodi molto sottili – quindi una buona parte del peso, in questo caso, è da attribuirsi a componenti inattivi, come i setti separatori e i collettori di corrente –. Questo fenomeno è accentuato, in particolar modo, quando vengono utilizzati elettroliti organici, caratterizzati da un'alta resistività; in questo caso è necessario utilizzare elettrodi

molto sottili – dell'ordine del mm – , per ridurre il più possibile la resistenza interna – si ricorda che la resistenza è data da $R = \rho \frac{l}{S}$, quindi diminuendo lo spessore dell'elettrodo (l) si diminuisce la resistenza interna – . Utilizzando però elettrodi di questo tipo si ottengono però bassi valori di capacità specifica – diminuisce il materiale e quindi il numero di pori – . Come si vede dalle tabelle, i dispositivi prodotti da Maxwell presentano una varia gamma di valori di capacità, i quali non dipendono dalle dimensioni del dispositivo, ma dalla tecnologia impiegata per costruirlo.

6.1.1 Sviluppi futuri

Il peso e le dimensioni limitano fortemente l'utilizzo di SC, i quali hanno una applicabilità a settori quali i veicoli per il trasporto di persone. Il modo per ampliare l'utilizzo di questi dispositivi consiste nell'utilizzare, per gli elettrodi, carboni dotati di elevata capacità specifica e, allo stesso tempo, ridurre il peso, e il volume, dei materiali inattivi. Un modo per aumentare la densità di energia è aumentare la tensione di cella, ma ciò richiede di migliorare la rigidità dielettrica degli elettroliti; ciò si può realizzare aumentandone la purezza o adottando sostanze diverse. Un modo per diminuire la costante di tempo è, come detto sopra, diminuire lo spessore degli elettrodi, stando però attenti che, con esso, diminuisce anche la capacità specifica. I dispositivi in tabella 6.1 e 6.2 presentano elettrodi di spessore di circa 0,35mm e con capacità specifiche di circa 100F/g. Utilizzando carbone, particolato con fissante, si possono raggiungere spessori compresi tra $50 \div 100 \mu m$, eliminando inoltre il peso aggiuntivo dovuto allo strato di alluminio, spruzzato sul carbonio, che lo tiene calettato al collettore di corrente – a sua volta costituito da un sottile foglio di alluminio – . È però difficile reperire carbone particolato con capacità specifiche superiori a 100F/g, in elettroliti organici.

A titolo esemplificativo, un SC costituito dai seguenti materiali:

- Carbone, avente capacità specifica di 125 F/g, purezza pari a $0,7 g/cm^3$, porosità del 65% e resistività di $0,01 \Omega cm$
- Elettrolita organico, avente resistività di $20 \Omega cm$ e tensione massima di cella pari a 3,5 V

Se si considera di costruire il dispositivo con elettrodi da $100 \mu m$ di spessore, costituiti per il 10% da sostanze leganti, separatori da $10 \mu m$, collettore di corrente con fogli di alluminio di $50 \mu m$ e con uno strato di carbonio su entrambe le superfici:

Il dispositivo creato avrà $E_s = 14,9 \text{ Wh/kg}$, $\rho = 1,6 \Omega\text{cm}$, $C_s = 0,39 \text{ F/cm}^2$, $RC = 0,62 \text{ s}$, $P_s = 4,8 \text{ kW/kg}$ per la scarica, con rendimento $\text{EF}=0,95$.

Nel calcolo si è tenuto conto del peso del carbone, delle sostanze leganti, dell'elettrolita, dei film di alluminio che formano i collettori di corrente, della resistenza del carbonio e dell'elettrolita. Il materiale carbonico, che compone gli elettrodi di questi dispositivi, deve avere dei pori sufficientemente grandi, così che il loro contributo di resistenza sia trascurabile rispetto a quello dell'elettrolita nei pori stessi. Utilizzando elettroliti organici e carboni migliori, come quelli impiegati nei dispositivi attuali, è possibile aumentare la densità di potenza e la densità di energia dei SC. Secondo i calcoli progettuali sembra possibile ottenere dei valori di densità di energia e densità di potenza, rispettivamente, di $8 \div 10 \text{ Wh/kg}$ e $2 \div 3 \text{ kW/Kg}$.

6.2 SC Pseudo Capacitivi

Gran parte della ricerca su questi dispositivi si è basata sull'uso di ossido di metalli miscelati, anche se alcuni studi sono stati realizzati utilizzando superfici di carbone trattato. I migliori risultati si sono ottenuti utilizzando ossidi di rutenio e tantalio. L'elevato costo del primo ha però spinto la ricerca verso soluzioni alternative, anche se fino ad ora, non sono stati trovati materiali aventi capacità specifiche e aree superficiali specifiche comparabili. La ricerca internazionale è trainata dal Pinnacle Research Institute, noto come PRI. I dispositivi della PRI utilizzano un sottile strato di ossido di rutenio/titanio – dello spessore compreso tra $10 \div 50 \mu\text{m}$ – posto su un substrato di titanio; come elettrolita si usa l'acido solforico. PRI costruisce dispositivi aventi celle delle dimensioni di 200 cm^2 , assemblati in stack da non più di 100 elementi. In tabella 6.2.1 sono riportate le caratteristiche di due dispositivi.

Device	Voltage [V]	Number of cells	Area [cm^2]	Capacit y [F]	Resistance [$\text{m}\Omega$]	RC [s]	Wh/kg	W/kg (EF=0,95)	Weight [kg]
PRI-15	15	240	3000	105	2,4	0,25	0,6	527	5
PRI-100	100	110	200	0,6	100	0,06	0,6	2010	1,4
ARL-1	5	5	28	1,5	200	0,3	8,5	5800	0,61

*Tabella 6.2.1
Caratteristiche di alcuni SC*

L'energia specifica per entrambi i dispositivi è di $0,6 \text{ Wh/kg}$. La costante di tempo RC è diversa nei due casi, e passa da 0,25 s per il dispositivo a 15 V, a 0,06 s per il dispositivo a 100 V. Anche se i due dispositivi presentano differenze nelle loro configurazioni – uno è costituito da 110 celle in configurazione bipolare, mentre l'altro è costituito da $15 \div 16$ celle in configurazione bipolare parallelo – la differenza nella costante di tempo è da imputare ai parametri del SC a 100 V; esso infatti presenta valori di capacità e resistenza interna inferiori a quelli a quelli del dispositivo a 15 V. La potenza specifica, per scariche con rendimento del 95%, dei

due dispositivi è di 527 W/kg e 2010 W/kg, rispettivamente. Dai dati appena elencati si nota che i dispositivi a 100 V possiedono una elevata potenza specifica. L'energia specifica di 0,6 Wh/kg è comparabile con la maggior parte dei dispositivi a base di carbonio, i quali sfruttano un elettrolita di tipo acquoso. Risulta invece molto minore di quanto ci sarebbe aspettati l'energia specifica dei dispositivi a base di rutenio. L'obiettivo di PRI è quello di innalzare la densità di energia dei propri dispositivi, ma ciò è ostacolato dalle difficoltà che si incontrano per ottenere alte superfici di interfaccia – superfici di ampiezza specifica maggiore di $100 \text{ m}^2/\text{g}$ – e alte capacità specifiche – capacità maggiori di 150 F/g – per dispositivi di grandi dimensioni – dell'ordine di 50 cm^2 -.

I test inoltre dimostrano che i dispositivi a 100 V presentano un rilevante fenomeno di auto scarica, il quale riesce a dimezzare la tensione, ai capi del SC, nel giro di 30 minuti. I dispositivi trattati utilizzano anidridi e ossidi di rutenio cristallini per comporre gli elettrodi. Recenti studi hanno permesso di scoprire che usando, per la composizione degli elettrodi, l'hydrous Ruthenium Oxide la capacità specifica, in acido solforico come elettrolita, sale a 750 F/g , che supera di molto quella misurata per l'anhydrous ruthenium oxide. Questo elevato valore di capacità specifica è dovuto alla presenza di ioni H^+ nel volume dell'idrossido, i quali la rendono molto meno sensibile alle variazioni di area superficiale; sono stati inoltre realizzati dispositivi a base di hydrous ruthenium oxide e carbon black, il quale ne aumenta di molto la porosità. Tali dispositivi, per stack da 5 V, presentano energia specifica pari a $8,5 \text{ Wh/kg}$, potenza specifica, con rendimento di scarica del 95%, pari a 6 KW/kg e costante di tempo pari a 0,3 s.

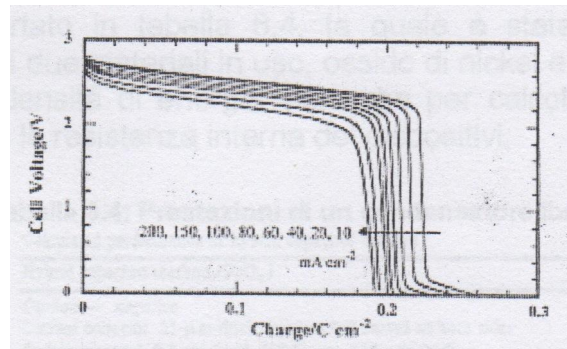
6.2.1 Sviluppi futuri

I progressi fatti sull'uso di ossidi di metallo, diversi dal rutenio, sono stati molto limitati, finché, recentissimamente, non si siano iniziati a usare ossidi metallici a base di manganese, i quali presentano una capacità specifica di 200 F/g in elettrolita acquoso – il quale è costituito da sali di sodio e potassio -. Tali dispositivi presentano una elevata durata dei cicli di scarica, superiore a 1000 ore. Altre ricerche hanno confermato l'applicabilità dei SC pseudo capacitivi all'elettronica di consumo, grazie alle elevate prestazioni e ai costi contenuti.

6.3 SC a polimeri conduttori

Le ricerche per utilizzare i polimeri conduttori come materiale attivo negli elettrodi dei SC sono condotte dal Los Alamo National Laboratory (LANL). La LANL ha sviluppato diversi materiali, ma al momento il loro interesse è focalizzato nel PFPT – poly[3-(parafluorophenyl)thiophene]. Il PFPT è un polimero conduttivo che può essere caricato sia positivamente che negativamente. I due elettrodi sono uguali tra loro, e al termine della scarica ritornano alle caratteristiche iniziali. I micro pori attivi

del polimero vengono elettro polimerizzati su una carta a base di carbone, che funge da substrato per l'elettrodo. Al momento la LANL ha realizzato e testato una cella di dimensioni contenute – superficie di $1,9\text{ cm}^2$ e massa di $0,25\text{ kg}$ - le cui curve di scarica sono molto più simili a quelle di una normale batteria, che non a quelle di un normale condensatore double layer, come mostrato in figura 6.3.1.



*Figura 6.3.1
Andamento del potenziale in funzione della carica accumulata*

I valori di densità di energia misurati su questi dispositivi si attestano su 1 Wh/kg con una densità di potenza di scarica pari a $1,8\text{ kW/kg}$. Questa tipologia di celle però presenta numerosi problemi, quali il numero limitato di cicli di carica/scarica e il fenomeno dell'auto scarica.

6.3.1 Sviluppi futuri

L'attività di ricerca presso la LANL prosegue su questi materiali ed è auspicabile che si possa arrivare ad avere celle, con densità di energia fino a 8 Wh/kg e con densità di potenza costanti e pari a 4 kW/kg .

6.4 SC Ibridi

La ricerca sui SC ibridi è stata, per lo più, condotta da laboratori Russi, i quali hanno utilizzato ossido di Nickel per l'elettrodo positivo, simile a quello delle batterie. Per l'elettrodo negativo si è usato un tessuto di carboni attivi. I SC ibridi russi sono grandi sistemi, costruiti con elettrodi sottili e aventi capacità comprese tra $3\div15\text{ kF/cella}$. Il comportamento di tali dispositivi è molto simile a quello di una batteria, con tempi di scarica, per le comuni applicazioni, di $10\div20\text{ min}$ e con picchi di potenza specifica, per scariche ad alto rendimento, di 300 W/kg . Nel caso di dispositivi costruiti con elettrodi a ossido di nickel, l'energia specifica è funzione della tensione di esercizio; si va da $1,5\text{ Wh/kg}$ per tensioni comprese tra $0,8\div1,3\text{ V}$ e $8\div10\text{ Wh/kg}$ per tensioni comprese tra $0,8\div1,6\text{ V}$. Notevole è però la differenza utilizzando dispositivi all'ossido di piombo, caratterizzati da energie specifiche comprese tra $10\div20\text{ Wh/kg}$, per tensioni comprese tra $0,7\div1,8\text{ V}$. Questi dispositivi

presentano quindi un comportamento simile a quello di una batteria ad alta potenza e bassa energia specifica, a differenza dei più comuni SC elettrochimici.

6.4.1 Sviluppi Futuri

Utilizzando elettrodi di spessore ridotto, compreso tra $10 \div 125 \mu m$, si possono ottenere SC dalle caratteristiche di carica/scarica molto simili a quelle dei SC double layer. Il lavoro fatto, per ottenere questo tipo di elettrodo, è però molto limitato, e quindi si possiedono solo dati ottenuti da simulazioni. In tabella 6.4.1 sono riportati dati delle simulazioni, ricavati a partire dalle conoscenze sui due materiali in uso, cioè l'ossido di piombo e l'ossido di nickel. I dati si riferiscono alla sola energia specifica, perché per simulare i dati sulla potenza specifica bisognerebbe conoscere la resistenza interna dei dispositivi.

Calculated performance of hybrid capacitor designs
Hybrid capacitor (<i>carbon/P_bO_2</i>)
<p>Carbon – negative Current collector: $25 \mu m$ thick titanium foil coated on both sides Carbon material: $0,8 g/cm^3$, $200 F/g$, $115 \mu m$ thick Voltage range: -0,5 to 0,5 V</p> <p>P_bO_2 – positive Current collector: $25 \mu m$ thick lead foil coated on both sides P_bO_2 material: 50% porosity, 792 As capacity, $50 \mu m$ thick Voltage range: 1,1-2,1 V Separator: 85% porosity, $25 \mu m$ thick Electrolyte: sulfuric acid Calculations per cm^2 of device area Weight: 64 mg Charge stored: 2 As Energy stored 4,27 Ws Energy density: 18,5 Wh/kg, 52 Wh/l, not including packaging</p>
Hybrid capacitor (<i>carbon/$NiOOH$</i>)

Carbon – negative

Current collector: 25 μ m thick nickel foil coated on both sides

Carbon material: 0,8 g/cm³, 200F/g, 100 μ m thick

Voltage range: -0,35 to 0,35 V

N_iOOH – positive

Current collector: 25 μ m thick nickel foil coated on both sides

N_iOOH material: 50% porosity, 1044 As capacity, 50 μ m thick

Voltage range: 0,7 to 1,4 V

Separator: 85% porosity, 25 μ m thick

Electrolyte: KOH

Calculations per cm² of device area

Weight: 42 mg

Charge stored: 1,14 As

Energy stored 1,2 Ws

Energy density: 7,95 Wh/kg, 20,8 Wh/l, not including packaging

Tabella 6.4.1
Prestazioni SC Ibridi

6.5 Modalità Costruttive e Problemi Tecnologici

Nonostante i progressi fatti nel campo dei SC, ad oggi, non esistono dispositivi che abbiano costi economicamente attrattivi, per le applicazioni all'elettronica di consumo. Per quanto riguarda le applicazioni dei SC nella trazione elettrica, occorre sviluppare dispositivi aventi elevata potenza specifica – maggiore di 1 kW/g - e di una costante di tempo RC minore di 1 s. Per soddisfare tali requisiti lo spessore degli elettrodi deve essere minore di $150\text{ }\mu\text{m}$, e il materiale deve avere pori di dimensione compresa tra $10\div 20\text{ }\text{\AA}$. I materiali a carboni attivi usati per gli elettrodi sono stati sviluppati per applicazioni di filtraggio; in questo tipo di materiali, la dimensione modesta dei pori non permette agli ioni dell'elettrolita di essere diffusi. Solamente una frazione dell'area superficiale va a costituire la capacità double layer e quindi una frazione significativa della resistenza dell'elettrodo è dovuta ai pori dell'elettrodo.

Nasce quindi l'esigenza di sviluppare uno speciale tipo di carbone per i SC, che deve avere pori di dimensioni adatte per queste applicazioni. Esistono già materiali a carbone con alte capacità specifiche, comprese tra $100\div 200\text{ F/g}$, quali le fibre di carbonio, che possiedono buone proprietà, pur avendo densità di carbonio inferiori a $0,5\text{ g/cm}^3$. Bisogna però sottolineare che le fibre di carbonio sono molto costose – circa cento dollari al grammo – e ciò comporta un alto costo dei SC.

Queste richieste devono inoltre unirsi alla necessità che la resistività degli elettrodi sia essere minore di $1\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Ciò implica che la resistenza di contatto tra gli elementi – particelle o fibre – deve essere bassa; ciò può essere ottenuto utilizzando un legame conduttivo o sottoponendo il materiale ad un processo di sinterizzazione. L'unione tra le particelle deve essere fatta evitando di danneggiare l'area superficiale e la struttura dei macro e micro pori. Riuscire a soddisfare contemporaneamente tutte queste richieste non è però sempre facile.

Il collegamento all'elettrodo deve essere effettuato tramite un collettore di corrente, in modo tale che la resistenza di contatto risulti inferiore a $0,1\Omega/\text{cm}^2$. Ciò richiede una elevata conducibilità adesiva o di collegare chimicamente il materiale dell'elettrodo al collettore, solitamente tramite un lamina di nickel o alluminio. Per celle bipolari, il collettore può essere un sottile foglio di carbone polimero, con resistività inferiore a $1\Omega\cdot\text{cm}$. Questo tipo di collegamento è però ancora in fase di studio, e ciò causa dei rallentamenti nella ricerca sui SC.

La resistenza di un SC è strettamente dipendente dalla dimensione degli ioni che vengono diffusi nei pori e dalla resistività dell'elettrolita usato. La resistività dell'elettrolita non rappresenta un problema per elettroliti acquosi – quali, ad esempio l'idrossido di potassio e l'acido solforico, che presentano resistività dell'ordine di $1\div 2\Omega\cdot\text{cm}$ –, ma possono esserci problemi per elettroliti organici – quali propilene carbonati o acetonitrile, che presentano resistività ben più elevate, dell'ordine di $20\div 60\Omega\cdot\text{cm}$ –. Bisogna inoltre aggiungere che la dimensione dei pori degli elettroliti organici è molto maggiore; si va infatti dai $5\div 10\text{ }\text{\AA}$, per gli elettroliti acquosi, ai $15\div 20\text{ }\text{\AA}$ per gli elettroliti organici. A causa di ciò, i SC a elettroliti

organici devono avere elettrodi più sottili, rispetto ai SC che usano elettroliti acquosi, per ridurre al minimo la resistenza degli elettrodi.

6.6 Configurazione delle celle, Packaging e purezza dei materiali

Le tensioni di lavoro, per applicazioni ai veicoli, dei SC si aggirano nell'intervallo tra 200 e 400 V. Bisogna quindi collegare numerose celle in serie o in parallelo, in configurazione monoblocco o bipolare. Nel caso di cella monoblocco, ogni cella è costituita da numerosi elettrodi, positivi e negativi, connessi in parallelo; in questo modo si ottiene un'area equivalente molto maggiore a quella della singola cella; infatti:

$$C = \sum C_i = \frac{\epsilon}{d} \sum S_i = \frac{\epsilon}{d} S_{eq} \quad (44)$$

In questo caso, la corrente di ogni cella viene raccolta, o distribuita, dalle placche multi elettrodo.

Nella configurazione bipolare le celle vengono, invece, connesse in serie; in questo modo la corrente fluisce da un elettrodo a quello successivo, cioè di cella in cella. Ogni cella deve essere elettricamente separata dalla successiva, per evitare che l'elettrodo positivo di una cella venga in contatto con l'elettrodo negativo della cella adiacente. In questa configurazione il degradarsi di un solo elettrodo è sufficiente per degradare il sistema, quantomeno in misura maggiore che nella configurazione a monoblocco. Per questo motivo molte applicazioni adottano la prima soluzione citata, poiché assicura una affidabilità, del sistema, maggiore e ne facilita l'assemblaggio. La configurazione bipolare presenta però anche dei vantaggi, in quanto la resistenza risulta inferiore, perché non è presente un collettore di corrente e quindi non c'è una resistenza ad esso associata; inoltre questa configurazione presenta un peso più contenuto. Un altro difetto della configurazione bipolare è che il fenomeno dell'auto scarica risulta più accentuato.

Per valutare un packaging bisogna considerarne il peso, le interconnessioni tra gli elettrodi, la perforazione e l'uscita dell'elettrolita. Il peso del packaging deve essere contenuto, in modo da ottenere l'energia specifica più alta possibile; per rispondere alle richieste di potenza specifica la resistenza del collettore deve essere la minima possibile. Per garantire lunghi cicli di carica e scarica il dispositivo deve essere completamente sigillato, per evitare fuoriuscite dell'elettrolita anche nei cicli di carica/scarica più severi.

Un altro importante parametro costruttivo dei SC è la purezza del materiale dell'elettrodo e dell'elettrolita; questo parametro infatti influenza sia la dispersione di corrente che le caratteristiche di vita. Un materiale molto impuro accentua, in modo inaccettabile, la dispersione di corrente, accelerando l'auto scarica del dispositivo. Realizzare dispositivi che presentino un fenomeno dell'auto scarica trascurabile, quando il dispositivo è in uso, è relativamente facile; bisogna però ridurre la dispersione di corrente anche quando il dispositivo non è utilizzato per molte ore o

giorni. I dispositivi con una bassa dispersione di corrente hanno inoltre una vita allungata, in quanto le correnti di dispersione causano reazioni di Faraday tra l'elettrodo e l'elettrolita, che favoriscono la degradazione del dispositivo, ovvero un aumento della resistenza a scapito di una diminuzione della capacità.

6.7 Costi dei Materiali

Il costo di un SC ha rappresentato il problema all'introduzione di questi dispositivi nella trazione elettrica e negli altri settori, quali l'elettronica di consumo; infatti le prestazioni dei SC non sono ancora sufficienti per introdurli sul mercato. Devono quindi avere un costo competitivo rispetto alle soluzioni alternative, quali sono le batterie. Se i SC sono utilizzati assieme alle batterie – per costituire un sistema avente elevata potenza specifica e energia specifica – devono avere un costo vantaggioso, competitivo con quello di eventuali batterie aggiuntive o con quello di una batteria appositamente progettata per assolvere allo scopo. La criticità nel costo dei SC sta negli elettrodi; infatti il carbonio costa dai 50 ai 100 dollari al chilogrammo. Altre criticità sono date dall'elemento separatore – il cui costo cresce al crescere della superficie degli elettrodi – e della sostanza elettrolita, che, nel caso di elettroliti organici, presenta un costo anch'esso molto elevato. Considerando tutti questi fattori, per realizzare SC che abbiano un costo di 2 dollari al Wh, il costo massimo del carbone non deve eccedere gli 8 dollari al kg. Il limite è facilmente rispettabile utilizzando carbon black, che presenta costi inferiori ai 5 dollari al kg, ma se si utilizzano materiali speciali, adatti per massimizzare le prestazioni – il costo eccede, di gran lunga, questo limite.

Parte settima: Applicazioni

Di seguito verranno trattate alcune applicazioni industriali del SC. La tendenza è quella di accoppiare i SC in parallelo alle comuni batterie, in modo da unire i pregi di entrambi i dispositivi. Le batterie infatti uniscono una alta densità di energia a un costo modesto, ma presentano una resistenza serie elevata, e ciò ne limita la potenza specifica. Accoppiando un SC a questo dispositivo riusciamo quindi a colmare la loro carenza in termini di energia specifica, e ad ottenere elevate prestazioni in termine di potenza specifica, oltre che ad allungare la vita delle batterie stesse e ridurre le perdite interne.

7.1 Modello per massimizzare la durata delle batterie per uso portatile

Verrà studiato un modello del sistema SC-batteria che analizzerà il comportamento del loro circuito elettrico equivalente semplificato.

Esistono 3 tipologie di circuiti misti:

1. SC connesso direttamente alla batteria
2. Connessione batteria-induttore-SC
3. SC e batteria connessi tramite un convertitore DC-DC

7.1.1 Circuito elettrico equivalente del sistema SC-batteria

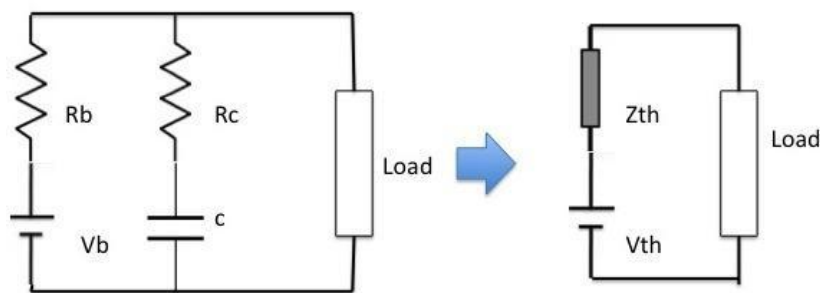


Figura 7.1.1

Circuito elettrico di un sistema SC-batteria che alimenta un carico

In figura 7.1.1 è schematizzato il circuito elettrico equivalente del sistema SC-batteria. Si è schematizzata la batteria come la serie di un generatore ideale di tensione V_B e un resistore ideale R_B , mentre si è schematizzato il SC come un condensatore ideale con in serie un resistore ideale. Nella seconda figura si è poi schematizzato il bipolo tramite la sua rappresentazione Thévenin simbolica, con l'ausilio delle trasformate di Laplace. Riporto, in sintesi, i calcoli che permettono di ricavare le espressioni dei parametri del bipolo equivalente di Thévenin.

$$Z_{TH} = \frac{R_B(R_C + \frac{1}{sC})}{R_B + R_C + \frac{1}{sC}} = \frac{\frac{R_B R_C sC + R_B}{sC}}{\frac{(R_B + R_C)sC + 1}{sC}} = \frac{R_B R_C s + R_B/C}{(R_B + R_C)s + 1/C} \quad (45)$$

Per il calcolo della tensione del generatore equivalente di Thévenin bisogna utilizzare il principio di sovrapposizione degli effetti, cioè:

$$V'_{TH} = \frac{V_B}{s} \frac{R_C + 1/sC}{R_B + R_C + 1/sC} = \frac{V_B}{s} \frac{R_C s + 1/c}{(R_B + R_C)s + 1/C} \quad (46)$$

Per il calcolo della V''_{TH} si applica il teorema di Millman, ottenendo:

$$V''_{TH} = \frac{\frac{V_C}{s(R_C + \frac{1}{sC})}}{\frac{1}{R_B} + \frac{1}{R_C + \frac{1}{sC}}} = \frac{V_C}{s} \frac{R_B R_C s^2 C^2 + sC R_B}{(R_B R_C + R_C^2) s^2 C^2 + (R_B + 2R_C) sC + 1} \quad (47)$$

Sommando si ottiene quindi l'espressione di V_{TH} :

$$V_{TH} = V'_{TH} + V''_{TH} = \frac{V_C}{s} \frac{R_B R_C s^2 C^2 + sC R_B}{(R_B R_C + R_C^2) s^2 C^2 + (R_B + 2R_C) sC + 1} + \frac{V_B}{s} \frac{R_C s + \frac{1}{c}}{(R_B + R_C)s + \frac{1}{C}} \quad (48)$$

Questo modello è accurato per frequenze comprese tra $0 \div 1 \text{ kHz}$. Considerando valori tipici dei vari parametri del circuito elettrico equivalente, ed effettuando i calcoli della impedenza di Thévenin equivalente, risulta che essa ha un valore abbastanza contenuto, e ciò permette erogazione di elevate correnti, con basso ripple di tensione.

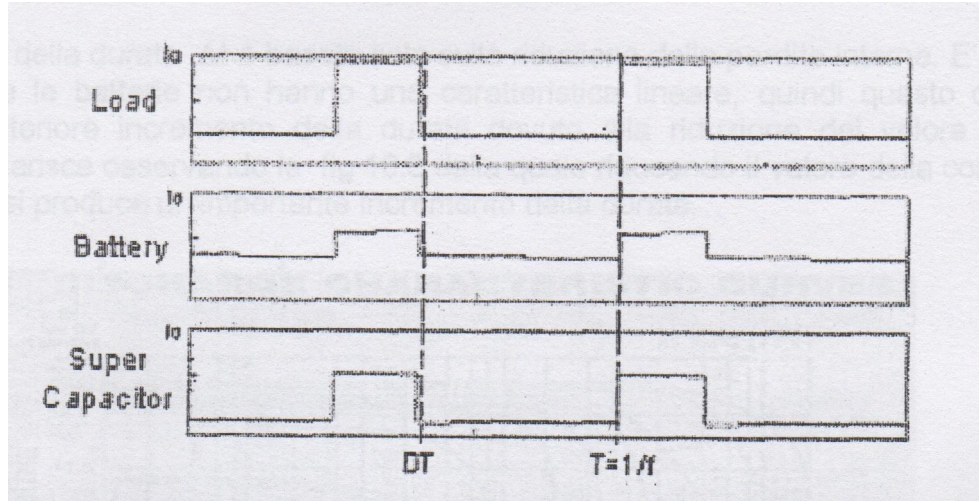


Figura 7.1.2

Sistema di Correnti erogate, dai vari componenti: in alto la corrente assorbita dal carico, al centro la corrente erogata dalla batteria, in basso la corrente erogata da SC

In figura 7.1.2 viene mostrato il sistema di correnti erogato dal sistema batteria-SC, per un carico che assorbe una corrente pulsante, di ampiezza I_0 , frequenza f e duty cycle D . Grazie alla figura si nota che il picco di corrente erogato della batteria è stato notevolmente ridotto, compensato dalla corrente erogata dal SC. Nel caso di assenza di carico, la batteria sarebbe chiamata a erogare, per intero, il picco di corrente I_0 , e quindi la sua curva di carico coinciderebbe con la prima in alto.

Le perdite interne, dovute alla connessione batteria-SC, sono date da:

$$P_{loss,bc} = R_B I_{B,rms}^2 + R_C I_{C,rms}^2 \quad (49)$$

Dove $I_{B,rms}^2$ e $I_{C,rms}^2$ sono i valori efficaci delle correnti erogate dalla batteria e dal condensatore. Le perdite della batteria, quando essa non è collegata al SC, sono date da:

$$P_{loss,b} = V_B I_0 \sqrt{D} \quad (50)$$

La riduzione delle perdite, dovuta alla nuova configurazione batteria-SC, è data da:

$$\Delta P = P_{loss,b} - P_{loss,bc} \quad (51)$$

Normalizzando si ottiene:

$$\Delta P_n = \frac{\Delta P}{P_{loss,b}} \quad (52)$$

Al carico viene fornita:

$$P_0 = V_{o,rms} I_0 \sqrt{D} \quad (53)$$

Ridurre le perdite implica un maggior trasferimento di potenza sul carico. L'estensione della durata dell'impulso risulta proporzionale a:

$$\Delta t \propto \frac{\Delta P}{P_0} \quad (54)$$

Abbiamo supposto che l'estensione della durata dell'impulso fosse basata solo sulla riduzione delle perdite interne, ma bisogna considerare che le batterie non hanno una caratteristica lineare, quindi si nota un ulteriore incremento di Δt , dovuto alla riduzione del valore efficace della corrente emessa dalla batteria. Questo si evidenzia osservando la figura 7.1.3, nella quale, riducendo il valore efficace della corrente del 40%, si osserva un importante incremento di Δt .

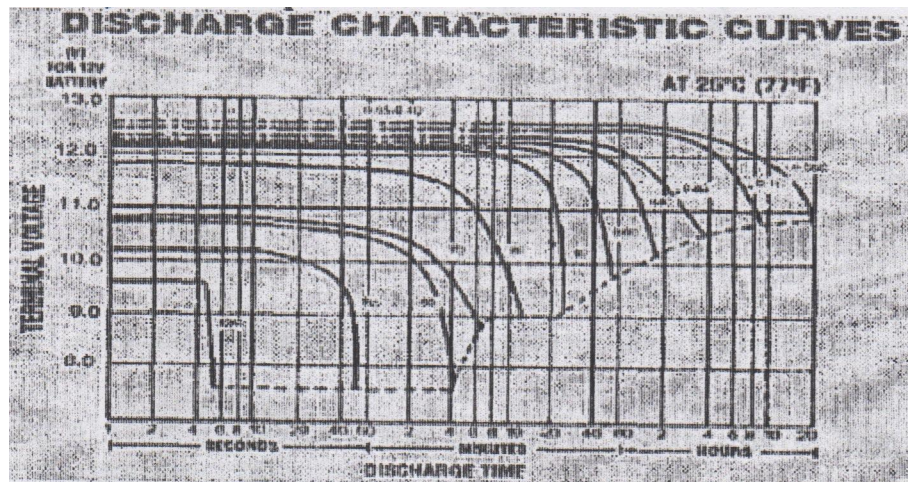


Figura 7.1.3
Caratteristica di scarica

7.1.2 Connessione diretta SC-batteria

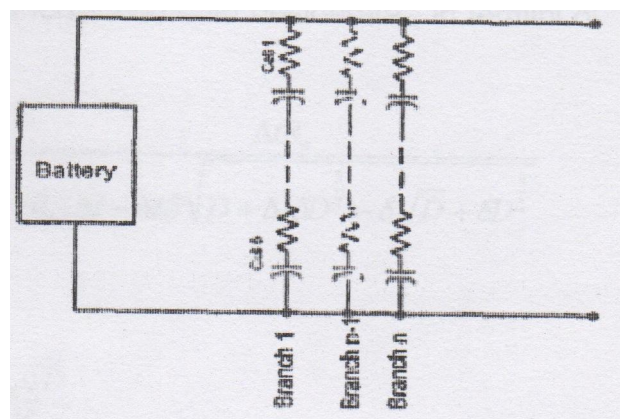


Figura 7.1.4
Circuito elettrico equivalente della connessione di n rami di SC a una batteria

In figura 7.1.4 è mostrato lo schema di collegamento diretto tra SC e batteria – la batteria si suppone a 14,4 V -. Si indica con M il numero di rami. Ogni ramo è costituito da 6 SC in serie, ognuno da 2,5 V e capacità 10 F.

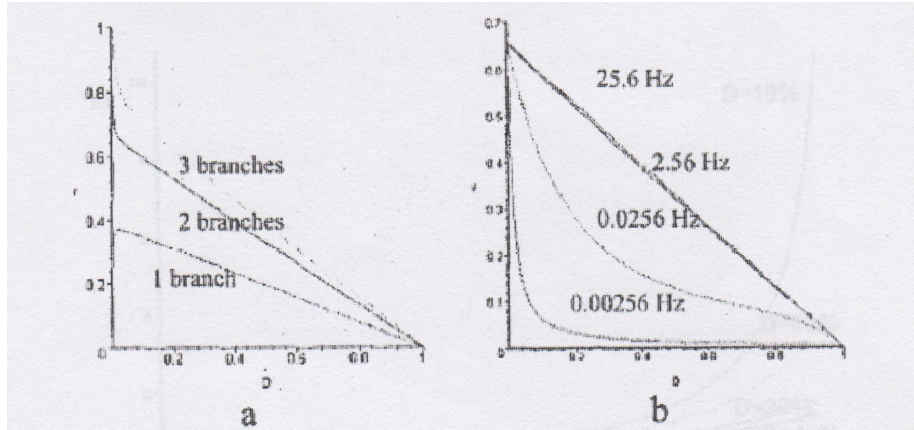


Figura 7.1.5

Andamento delle perdite di un SC in funzione di: a) numero di rami in parallelo
b) frequenza di utilizzo

La figura 7.1.5 (b) mostra l'andamento delle perdite, nel sistema SC-batteria, in funzione della frequenza, mentre la figura 7.1.5 (a) mostra l'andamento delle perdite in funzione del numero M di rami che contengono SC. Tuttavia, l'aggiunta di successivi rami, oltre ai 3 già considerati, non produce ulteriori risultati in termini di perdite.

Partendo dalle equazioni (39) e (40) si può ricavare il numero di rami M da inserire nel circuito, per ottenere l'estensione Δt desiderata, ottenendo:

$$M = - \frac{\Delta t R_c}{R_B (\Delta t - \Delta t \delta \sqrt{D + \Delta t \delta D^{\frac{3}{2}}} - \delta \sqrt{D + \delta D^{\frac{3}{2}}})} \quad (55)$$

nella quale:

$$\delta = \frac{R_B I_0 \sqrt{D}}{V_B} \quad (56)$$

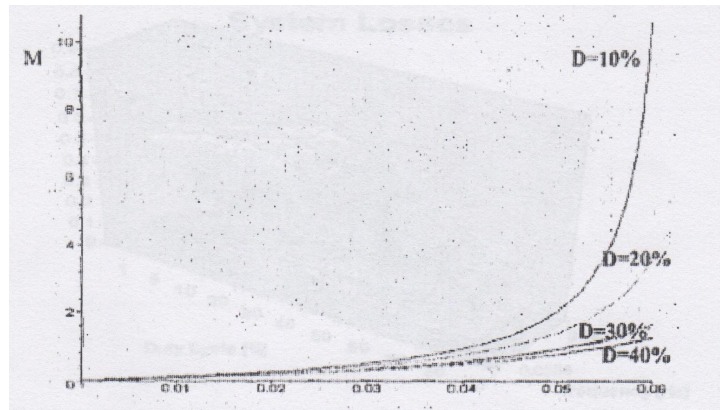


Figura 7.1.6
Numero di rami in parallelo richiesto in funzione del Duty Cycle

7.1.3 Connessione batteria-induttore-SC

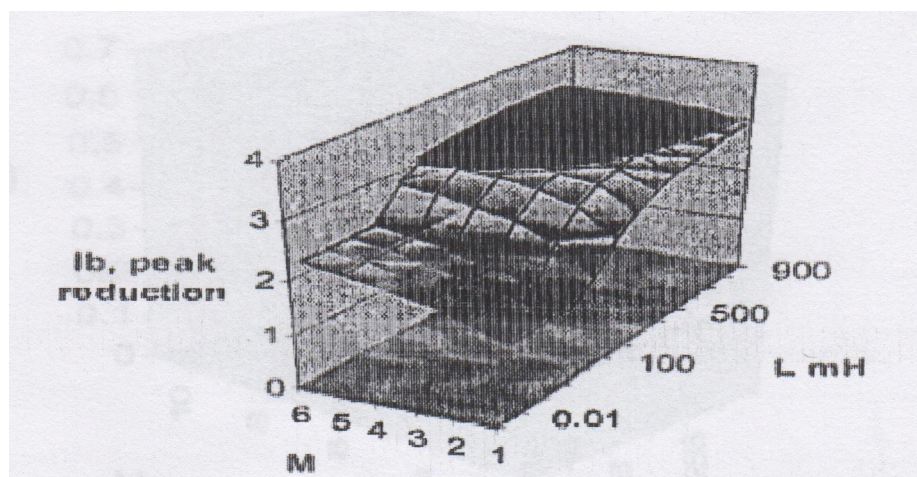


Figura 7.1.7
Riduzione del picco di corrente, erogata dalla batteria, al variare dell'induttanza L

La figura 7.1.7 mostra la riduzione del picco di corrente, in funzione dell'induttanza L e del numero di rami M connessi in parallelo.

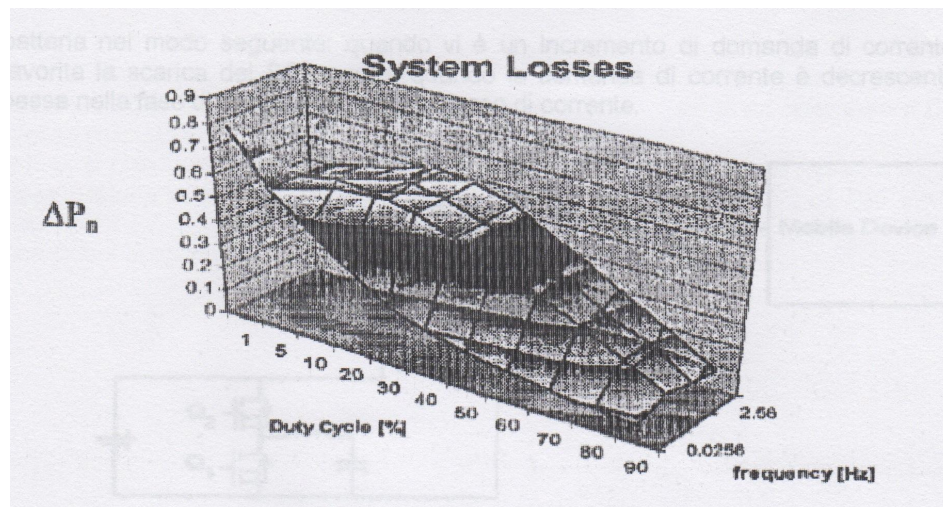


Figura 7.1.8

Riduzione delle perdite in relazione a duty cycle e frequenza

La figura 7.1.8 riporta la riduzione delle perdite in funzione del duty cycle e della frequenza, mentre in figura 7.1.9 viene mostrato l'andamento di Δt , calcolato nella equazione (52), in funzione della frequenza F e del numero di rami M , in presenza di una induttanza del valore di 100 mH .

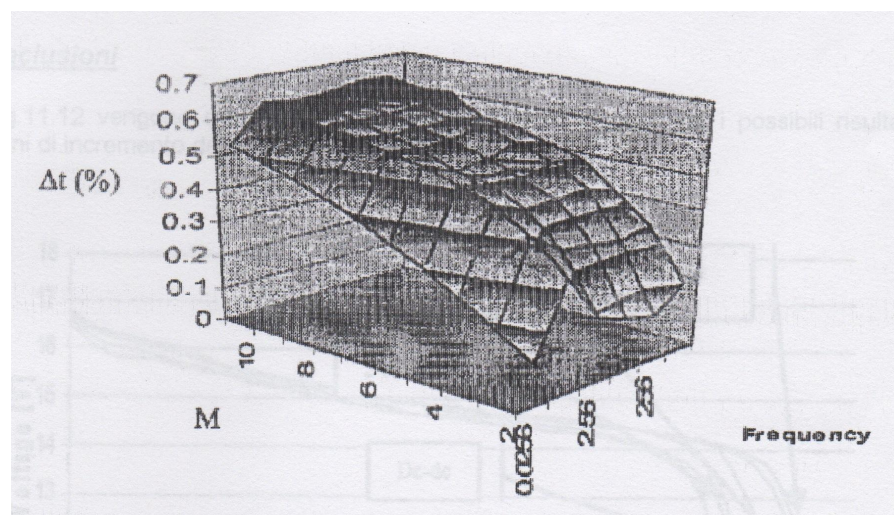


Figura 7.1.9

Andamento di Δt in funzione del numero di rami e della frequenza

7.1.4 SC e batteria connessi attraverso un convertitore DC-DC

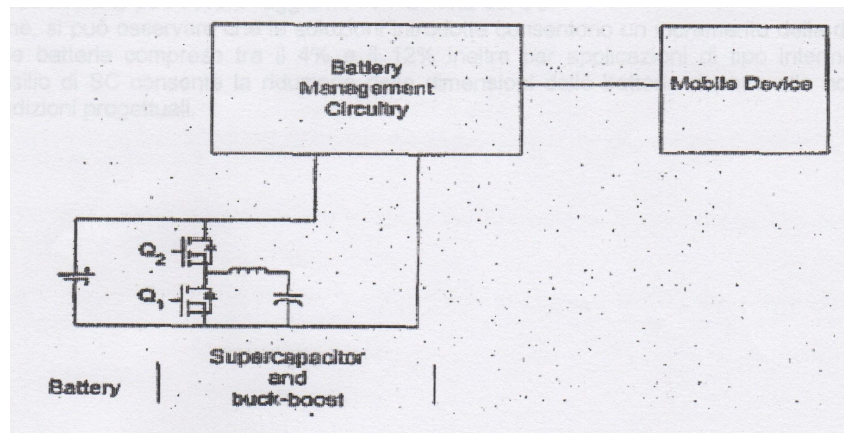


Figura 7.1.10

Lo schema di collegamento del SC-batteria-convertitore è rappresentato in figura 7.1.10. Il convertitore DC-DC permette di scambiare energia tra SC e batteria, in modo che, in presenza di un aumento della domanda di corrente, risulti favorita la scarica del SC, mentre se la domanda di corrente è decrescente il condensatore possa caricarsi, invertendo il flusso di corrente a cui è sottoposto.

7.2 Conclusioni

In figura 7.2.1 vengono mostrati e confrontati i 3 circuiti discussi in precedenza, e i loro effetti sull'incremento della durata della batteria – viene mostrata la dipendenza della tensione erogata dalla batteria, in funzione del tempo, nei vari casi –

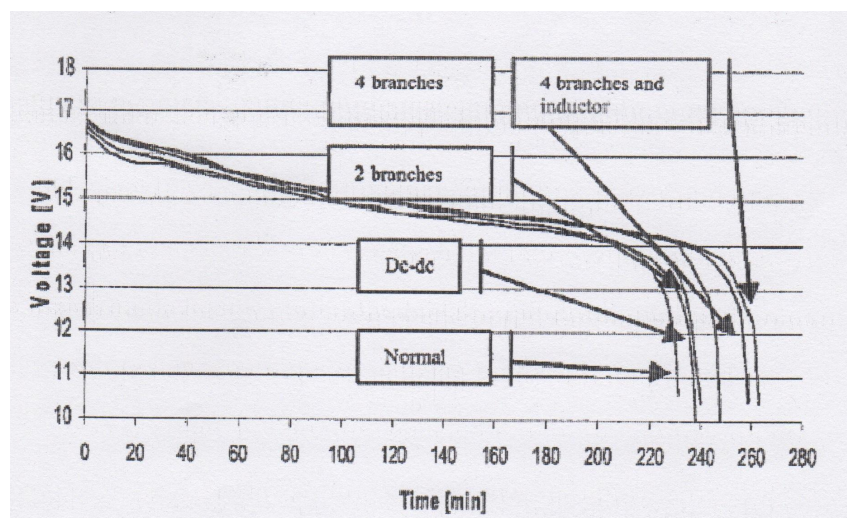


Figura 7.2.1

Andamento della tensione ai capi dei 3 sistemi appena discussi, in funzione del tempo

In base alle soluzioni progettuali attuate si ottengono risultati diversi. Bisogna ricordare che introdurre banchi di SC, per applicazioni nelle quali la richiesta di corrente, da parte del carico, è di tipo intermittente, permette di ridurre le dimensioni fisiche delle batterie, rispetto alle normali condizioni progettuali.

Introducendo una induttanza si ottiene un incremento sulla durata dell'impulso di circa il 4%⁴.

Utilizzando invece un convertitore DC-DC si può ottenere lo stesso risultato, ottenuto con l'introduzione dell'induttore, utilizzando la metà dei rami del SC.

Dal diagramma, infine, si intuisce che, utilizzando tutti gli accorgimenti appena discussi, l'incremento, in percentuale, della durata della batteria, è compreso tra il 4% e il 12%.

⁴ L'induttore ideale è un componente elettrico che si oppone alle variazioni di corrente nel tempo, infatti $di/dt = v/L$, e quindi il suo scopo è quello di immagazzinare energia nel campo magnetico, presente all'interno delle sue spire, e sopperire alle variazioni di corrente tramite quell'energia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fondamenti di Chimica – P. Chiroboli
 - [2] Membrane Science and Technology Series, 9 – ION-EXCHANGE MEMBRANE SEPARATION PROCESS, H. Strathmann
 - [3] A physical based model of power electric double layer capacitors - F.BELHACHEMI, S.RAEL, B.DAVAT
 - [4] Ultracapacitors: Why, How, and Where is the thechnology – Andrew Burke, University of California, Davis
 - [5] L. Palm, P.Enjeti, J.W.Howze – An Approach to improve Battery Run-time in mobile Application with Supercapacitor
 - [6] A. Fioravanti, R. Girolamini, G. C. Montanari– Supercapacitors: Tipologie, Tecnologie, Modelli, Applicazioni
 - [7] Appunti di Impianti Elettrici del Professor A. Borghetti
 - [8] Lucidi Teoria dei Circuiti del Professor G. Grandi
- SITOGRAFIA:
- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>