



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Ingegneria dell'Innovazione Tecnologica.
DIID - Dipartimento Dell'Innovazione Industriale e Digitale
Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/23

**ACCUMULO E CONVERSIONE DI ENERGIA PER
VIA ELETTROCHIMICA ATTRAVERSO BATTERIE
PIOMBO-ACIDO CON ELETTRODI NANO-
STRUTTURATI**

IL DOTTORE

ALESSANDRA MONCADA

IL COORDINATORE

Prof. SALVATORE GAGLIO

IL TUTOR

Dott.ssa ROSALINDA INGUANTA

CICLO XXIX – ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2017.

Sommario

Introduzione	IV
1 Le batterie al piombo.....	1
1.1 Generalità sulle batterie al piombo	1
1.2 Principi di funzionamento	2
1.2.1 Elettrodo Pb	2
1.2.2 Elettrodo PbO ₂	4
1.2.3 Elettrolita: Acido Solforico.....	6
1.2.4 Reazioni concorrenti	9
1.3 Principali parametri delle batterie al piombo.....	11
1.3.1 Depth of discharge - DOD	11
1.3.2 Tensione di cut-off.....	12
1.3.3 Autoscarica	13
1.3.4 Curve di carica e scarica	13
2 Processo di produzione delle batterie al piombo e principali criticità degli elettrodi	19
2.1 Fabbricazione della griglia	19
2.2 Produzione dell'ossido di piombo	21
2.2.1 Barton-pot.....	21
2.2.2 Ball-Mill	22
2.2.3 Caratteristiche dell'ossido di piombo	23
2.3 Preparazione della materia attiva.....	23
2.3.1 Preparazione della pasta negativa (NAM)	25

2.3.2	Preparazione della pasta positiva (PAM).....	26
2.4	Curing.....	27
2.5	Formazione.....	29
2.6	Miglioramento delle prestazione degli elettrodi.....	34
2.6.1	Elettrodo negativo.....	34
2.6.2	Elettrodo positivo.....	39
2.6.3	Nanostrutturazione degli elettrodi.....	43
3	Elettrodo di PbO ₂	53
3.1	Elettrodo nanostrutturato.....	53
3.1.1	Test in batteria.....	64
3.1.1.1	Ottimizzazione prima carica.....	66
3.1.1.2	Funzionamento a 1C.....	67
3.1.1.3	Funzionamento ad elevate C-rate.....	73
3.1.1.4	Test a bassa concentrazione di acido solforico.....	88
3.1.1.5	Test in batteria di PbO ₂ nanostrutturato con separatore in polipropilene.....	94
3.1.1.6	Riduzione del peso del collettore di corrente e test in batteria ..	99
3.1.1.7	Cicli di carica e scarica asimmetrici: alte velocità di carica e bassa velocità di scarica.....	102
3.1.1.8	Impiego di un elettrodo nanostrutturato di PbO ₂ in condizioni di esercizio reali.....	106
3.1.1.9	Funzionamento a basse temperature.....	109
3.2	Elettrodo PbO ₂ impiegato nelle batterie commerciali.....	114

3.2.1	Produzione e test delle piastre di PbO ₂ contenenti “conductive carbon”	116
3.2.2	Produzione e test delle piastre di PbO ₂ contenenti “multi-walled nanotubes”	125
3.2.2.1	Test elettrochimici sulle piastre da 1Ah	131
3.2.2.2	Test elettrochimici sulle piastre da 10Ah	137
3.2.2.3	Aumento della temperatura di mixing	139
3.3	Confronto tra le procedure di preparazione e testing di elettrodi di PbO ₂ nanostrutturato e piastre positive commerciali	142
4	Elettrodo Pb	145
4.1	Preparazione degli elettrodi	145
4.1.1	Preparazione collettore di corrente	147
4.1.2	Preparazione nanowire di Pb	152
4.2	Test elettrochimici dei nanowire di piombo	158
4.2.1	Funzionamento a 1C-rate	158
4.2.2	Funzionamento ad alte C-rate	164
5	Batterie nanostrutturate	179
5.1	Assemblaggio e test elettrochimici su batterie con entrambi gli elettrodi nanostrutturati	179
5.2	Modello di business	185
	Conclusioni	195

Introduzione

Le batterie al piombo sono tra gli accumulatori più largamente usati. Tra i tanti, l'uso più diffuso è sicuramente quello nelle automobili, come sistema di accensione (batteria SLI: Starting-Lighting-Ignition), ma non mancano applicazioni nell'accumulo di energia da fonti rinnovabili, nella trazione di piccole veicoli leggeri (golf-car; trattori nei servizi aeroportuali, etc.) o come gruppi di continuità nei sistemi di emergenza. Tra i diversi vantaggi che presentano, vi è quello di poter essere fabbricate in taglie differenti che vanno da pochi Ah a centinaia di Ah e questa caratteristica le rende particolarmente flessibili per l'uso in svariate applicazioni. Un altro vantaggio risiede nell'affidabilità ed economicità del processo di produzione, ormai largamente conosciuto ed ottimizzato per garantire non solo la completa assenza di periodiche manutenzioni, ma anche ottime prestazioni in termini di vita media. Inoltre, essendo la materia prima (Pb) completamente riciclabile, la sua disponibilità è illimitata: questa peculiarità abbatta notevolmente i costi, rendendole le più economiche tra tutti i sistemi di accumulo presenti in commercio.

Nonostante questi vantaggi, le batterie al piombo risentono di una limitazione intrinseca, legata all'alto peso molecolare del piombo, che non le rende competitive in quelle applicazioni in cui il peso è un parametro di fondamentale importanza: basti pensare al mercato dei droni o delle auto elettriche long-range. Oltre al peso, la geometria stessa degli elettrodi, costituiti da paste compattate su una griglia

portacorrente che funge da supporto meccanico ed elettrico, non consente la completa utilizzazione della materia attiva, per cui occorre usare un quantitativo di massa in eccesso rispetto a quello strettamente necessario per le reazioni di carica/scarica. Per questa ragione le batterie al piombo sono state oggetto di studio sin dalla loro scoperta. Negli ultimi anni l'attività di ricerca è stata principalmente indirizzata a rendere quanto più porosa possibile la materia attiva per consentirne un maggior grado di utilizzazione. Ad esempio, per evitare la solfatazione irreversibile degli elettrodi negativi, è stata analizzata l'aggiunta di diversi additivi carboniosi che siano in grado di migliorare la capacità e la charge acceptance dell'elettrodo. Per quanto riguarda l'elettrodo positivo, l'uso di additivi, anche non conduttivi, serve a migliorare la porosità che consenta all'elettrolita di raggiungere una quanto più alta superficie elettrodica per le reazioni di carica/scarica.

In questo contesto si incentra l'attività di ricerca esposta nel presente lavoro. Infatti, grazie alla "electro-synthesis in template" è possibile ottenere Pb e PbO₂ nanostrutturati ad elevatissima area superficiale utilizzabili come materia attiva nelle batterie al piombo acido. Il loro vantaggio risiede nel facile processo di produzione e nel diretto ottenimento della materia attiva per le batterie. Oltre alla semplicità del processo elettrochimico, l'ottenimento di un materiale con un alto grado di porosità rende le batterie nanostrutturate particolarmente interessanti da un punto di vista strettamente tecnologico.

In questo lavoro, dopo una descrizione delle batterie al piombo, del loro funzionamento e dei principali parametri che le caratterizzano (Capitolo 1), sono descritte tutte le fasi dell'attuale processo di produzione delle batterie al piombo, nonché le principali linee di ricerca per l'ottimizzazione delle prestazioni (Capitolo 2). Nella prima parte del Capitolo 3 sono riportati i procedimenti per l'ottenimento dell'elettrodo nanostrutturato di PbO₂ (elettrodo positivo) ed i risultati dei test elettrochimici effettuati. Sono stati effettuati svariati test che riguardano la velocità di carica e scarica, l'uso di separatori più sottili, test a basse temperature o test per il

possibile uso di batterie nanostrutturate come tampone per le fonti di energia rinnovabile.

Nella seconda parte del capitolo, vengono riportati risultati relativi all'attività svolta nei laboratori di Exide, uno dei principali leader per la produzione di batterie al piombo. In particolare, è descritto il procedimento di produzione e di testing degli elettrodi positivi tradizionali da 1Ah e da 10 Ah e sono riportati i risultati ottenuti in seguito all'aggiunta di additivi che migliorano le prestazioni dell'elettrodo. Nel Capitolo 4 sono descritte le procedure sperimentali per l'ottenimento di nanostrutture di Pb metallico destinato a funzionare da elettrodo negativo, ed i risultati delle prestazioni a C-rate differenti. Infine, nel Capitolo 5, sono riportati alcuni risultati riguardanti l'uso di batterie interamente nanostrutturate, ossia assemblate con entrambi gli elettrodi prodotti in laboratorio.

1 Le batterie al piombo

1.1 Generalità sulle batterie al piombo

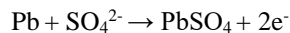
Le batterie al piombo acido rivestono un ruolo di fondamentale importanza fin dalla loro scoperta effettuata da Gaston Plantè nel 1859; ad oggi, sono utilizzate principalmente come sistema di accensione delle automobili. Nel primo decennio della loro scoperta, la loro applicazione era molto limitata a causa della bassa capacità e dal lentissimo processo di produzione degli elettrodi. Nel 1881, Camille Fauré rivestì le piastre di piombo con una pasta costituita da ossido di piombo rosso (minio), acido solforico ed acqua e le ricaricò per convertirle in massa attiva Pb e PbO₂. In questo modo riuscì ad aumentare l'energia specifica della batteria a 8 Wh/Kg ad una velocità di scarica di 10 ore. Nello stesso anno Volckmar sostituì i fogli di piombo con delle griglie, mentre Sellon introdusse l'uso delle griglie contenenti antimonio anziché griglie di piombo puro. Si può notare come, fin dalla sua scoperta, si è creduto moltissimo in questa tecnologia e si è cercato di ottimizzarne il processo di produzione degli elettrodi al fine di migliorare le caratteristiche finali del prodotto. La ricerca sulle batterie al piombo è ancora oggi molto attiva e si focalizza sull'aumento della capacità specifica degli elettrodi mediante la realizzazione di un materiale altamente poroso. La materia prima delle batterie è ovviamente il piombo, ossia l'elemento più pesante della famiglia del carbonio.

Le batterie al piombo hanno un grosso vantaggio ambientale, essendo la loro produzione un ciclo chiuso auto-sostenibile. Le nuove batterie prodotte hanno un quantitativo di piombo e plastica riciclati pari rispettivamente al 60 e 80%. Le batterie esauste vengono inviate ad un impianto di riciclaggio dal quale, sotto strette regolamentazioni ambientali, la plastica ed il piombo vengono recuperati ed inviati all'impianto di produzione delle batterie al piombo. Il processo di riciclaggio procede indefinitamente e le batterie usate nelle auto, nelle navi e nei motocicli vengono riciclate più e più volte. Lo smaltimento rende questa tecnologia particolarmente vantaggiosa sia dal punto di vista economico che ambientale.

1.2 Principi di funzionamento

1.2.1 Elettrodo Pb

La reazione che avviene sull'elettrodo negativo durante la scarica è la seguente



Da cui si ricava l'equazione del potenziale di equilibrio:

$$E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} = -0.358 - 0.029 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Una reazione concorrente che si ha sull'elettrodo negativo è lo sviluppo di idrogeno, come si può vedere dal diagramma di Pourbaix di **Figura 1.1** proposto da Barnes e Mathieson [1].

Durante la scarica avvengono una serie di processi elementari che portano alla formazione di uno strato di PbSO_4 :

- Reazione di ossidazione da Pb^0 a Pb^{2+} ;
- Diffusione degli ioni Pb^{2+} nella soluzione;
- Concentrazione degli ioni Pb^{2+} e SO_4^{2-} fino al raggiungimento della concentrazione di sovrasaturazione che permette la formazione di nuclei di PbSO_4 sulla superficie dell'elettrodo.
- Formazione e precipitazione dei cristalli di PbSO_4 .

Accrescimento dei cristalli PbSO_4 ; a causa dell'accrescimento di cristalli adiacenti, la distanza tra i cristalli diminuisce creando dei pori sempre più piccoli; l'ossidazione del piombo procede fino a quando sulla superficie del piombo c'è contatto con l'elettrolita, che permette la diffusione dello ione Pb^{2+} attraverso i pori dello strato di solfato di piombo. Di contro, si viene a generare un flusso di ioni SO_4^{2-} dalla soluzione verso l'interno della materia attiva, a causa dell'impoverimento della soluzione in seguito alla generazione del solfato di piombo. Il profilo dei gradienti è riportato in **Figura 1.2**.

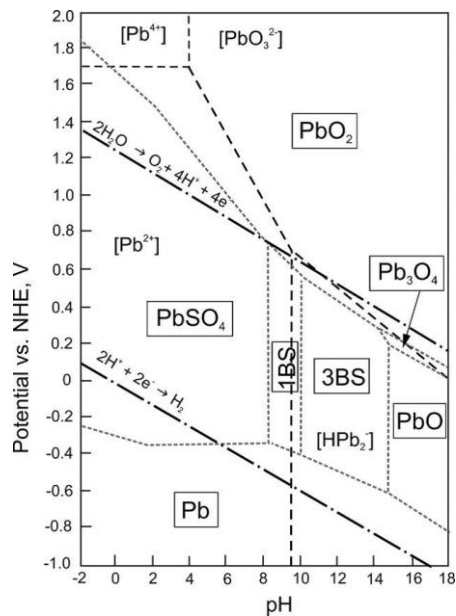


Figura 1.1: Diagramma di Pourbaix.

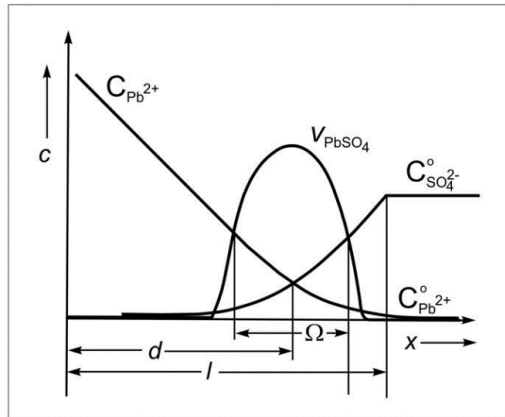
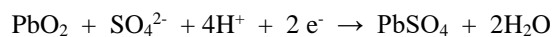


Figura 1.2: Profili di concentrazione degli ioni Pb^{2+} e SO_4^{2-} durante la reazione di scarica in funzione della distanza dalla griglia di una batteria al piombo.

Dalla descrizione del meccanismo di scarica si evince come sia di fondamentale importanza la porosità del materiale, la quale deve essere tale da garantire una buona diffusione per l'ottenimento di un'alta utilizzazione del materiale attivo, che si traduce in un'alta energia drenabile dalla batteria stessa. Come riportato da Fleming [2], sebbene gli elettrodi porosi hanno l'enorme vantaggio di fornire un'elevatissima area superficiale, bisogna considerare anche i problemi legati alla distribuzione di corrente, a sua volta legati alla distribuzione dei pori ed alle loro interconnessioni.

1.2.2 Elettrodo PbO_2

La reazione di scarica all'elettrodo positivo avviene secondo la seguente reazione:



Il potenziale di equilibrio per la reazione può essere calcolato dalla seguente equazione:

$$E_{PbO_2/PbSO_4} = 1.683 - 0.118 pH + 0.029 \log a_{SO_4^{2-}}$$

Il valore di E° può assumere valori leggermente diversi, dipendendo dalla forma cristallografica del PbO_2 che si forma nella materia attiva durante la reazione di ricarica. Infatti il PbO_2 esiste in due forme cristallografiche: tetragonale (β - PbO_2) ed ortorombica (α - PbO_2). L'ossido di piombo è un semiconduttore degenerato di tipo n, con proprietà molto vicine a quelle di un metallo. Le celle elementari delle due forme cristallografiche sono riportate in **Figura 1.3**.

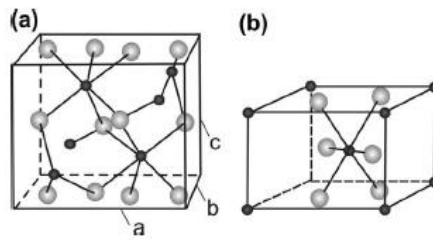


Figura 1.3: Cella elementare di a) α - PbO_2 e b) β - PbO_2 .

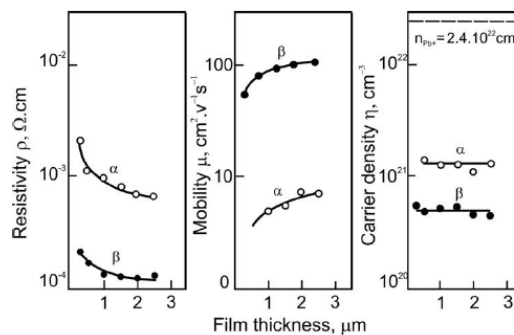


Figura 1.4: Resistività (ρ), mobilità (μ) e densità dei trasportatori di carica (n) in funzione dello spessore del film di biossido di piombo α o β .

Come si vede dalla figura **Figura 1.4**, la mobilità della forma β è superiore di circa 1.5 ordini di grandezza rispetto alla forma α [3]. Di conseguenza la resistività di α -PbO₂ è più alta di circa un ordine di grandezza rispetto alla forma cristallografica β . Una miscela delle due forme cristallografiche presenta proprietà intermedie tra le due.

Analogamente a quello che succede all'elettrodo negativo, anche in questo caso, dal diagramma di Pourbaix (**Figura 1.1**) sembrerebbe favorita la reazione di sviluppo di O₂ ma, grazie all'alta sovratensione per lo sviluppo di ossigeno, la prima reazione che avviene in carica è l'ossidazione di PbSO₄ in PbO₂ mentre l'evoluzione di ossigeno si manifesta a potenziali più alti.

1.2.3 Elettrolita: Acido Solforico

L'acido solforico è uno dei tre materiali attivi che prendono parte alla generazione e all'accumulo di energia elettrica nelle batterie al piombo acido. La purezza dell'acido usato nelle batterie al piombo deve essere controllata e garantita costantemente poiché la presenza di impurezze ioniche può avere effetti deleteri per le prestazioni della batteria stessa. La **Tabella 1.1** riassume le concentrazioni massime ammissibili per alcune impurezze [4].

La tensione a circuito aperto cresce con la concentrazione dell'acido solforico secondo la relazione

$$\text{OCV} = d + 0.845$$

dove d è la densità della soluzione (kg/L). In una batteria al piombo convenzionale, la densità dell'acido solforico è di 1.28 g/cm³, cui corrisponde una tensione a circuito aperto di 2.125V.

Dalla concentrazione dell'acido solforico dipende anche la solubilità del solfato di piombo: alla densità di 1.28 g/cm³ si ha una solubilità di 1.5 mg/L che sale a 5.5 mg/L alla densità di 1.10 g/cm³.

Tabella 1.1: Purezze standard per l'acido solforico [4].

	BS 3031 Ref. 1.215 SG/20°C	US O-S801-b (Max. wt %)
Residuo fisso	0.015%	0.075
Cl	7 ppm	0.004
SO₂	5 ppm	0.0015
NH₄	50 ppm	0.0004
Fe	12 ppm	0.003
As	2 ppm	0.00004
Sb	Non specificato	0.0004
Cu	7 ppm	0.0025
Mn	0.4 ppm	0.000007
Zn	Non specificato	0.0015
Se	Non specificato	0.0007
Ni	Non specificato	0.00004

La concentrazione dell'acido solforico esercita la sua influenza sulle prestazioni della batteria al piombo, agendo sui seguenti parametri:

- Tensione a circuito aperto (OCV), dipende direttamente alla concentrazione dell'elettrolita. Affinché la ricarica possa avvenire, la tensione di carica deve essere almeno 40-80 mV più alta rispetto alla tensione a circuito aperto. Se la cella non viene caricata completamente, si avrà un peggioramento della charge acceptance, della capacità e della vita della batteria in termini di numero di cicli.

- Resistività: se la densità dell'acido solforico è compresa tra 1.10 e 1.3 g/cm³, la conducibilità dell'elettrodo è alta, garantendo basse sovratensioni.
- Passivazione PbO₂: se la densità dell'H₂SO₄ è maggiore di 1.28 g/cm³, il PbO₂ si passiva provocando una diminuzione della capacità dell'elettrodo e, quindi, una minore durata della batteria
- Solubilità del PbSO₄: ad alte concentrazioni (d > 1.28) la charge acceptance della batteria peggiora a causa della bassa solubilità del PbSO₄; infatti la batteria non riesce a ricaricarsi completamente causando una solfatazione irreversibile degli elettrodi.

Un altro problema che si verifica nelle “flooded lead acid batteries”, ossia nelle batterie dove l'elettrolita è liquido ed è libero tra gli elementi, è legato alla stratificazione dell'acido, che in testa è più diluito di quello alla base; ciò comporta un utilizzo parziale dell'elettrodo che viene sovraccaricato nella parte superiore [4].

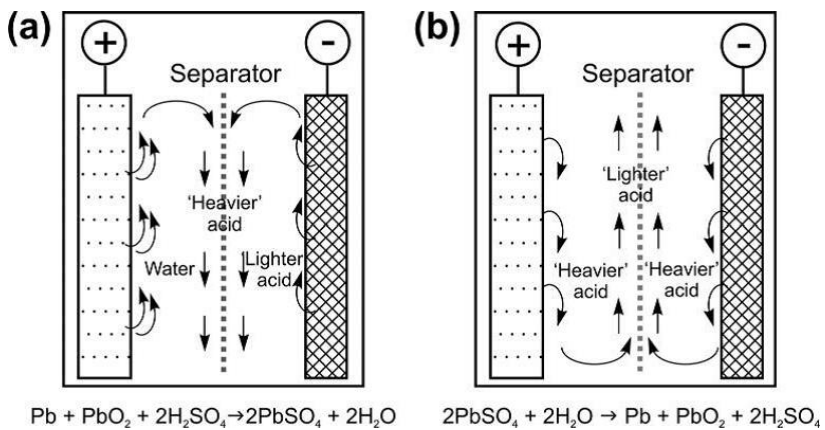
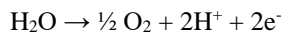
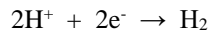


Figura 1.5: Rappresentazione schematica dei flussi dell'elettrolita che comporta la stratificazione dell'acido durante a) la scarica e b) la carica.

La stratificazione dell'elettrodo comporta un abbassamento della capacità dell'elettrodo, comportando una perdita dell'1% per ogni centesimo di differenza nel valore della densità relativa.

1.2.4 Reazioni concorrenti

Durante la carica, quando tutto il PbSO_4 è convertito in Pb e PbO_2 , la tensione di carica aumenta e, quando raggiunge una tensione di circa 2.4V, avviene la reazione di produzione di gas ad entrambi gli elettrodi. Infatti, come precedentemente visto dal diagramma di Pourbaix, le due reazioni concorrenti che si possono verificare sul Pb e sul PbO_2 sono rispettivamente l'evoluzione di idrogeno e di ossigeno, secondo le seguenti reazioni:



Grazie alla cinetica, queste due reazioni non avvengono se non ad alte polarizzazioni. La velocità delle diverse reazioni è riportata in **Figura 1.6** [5]. Le due aree tratteggiate rappresentano i potenziali di equilibrio dei due elettrodi e la larghezza di quest'area dipende dalla concentrazione dell'acido. Le reazioni di carica e scarica sono rappresentate dalle curve tratteggiate; sono molto pendenti poiché le due reazioni sono molto veloci e avvengono ad un potenziale molto vicino a quello di equilibrio. Le reazioni concorrenti avvengono già a circuito aperto, ma ad una velocità molto bassa. Man mano che ci si allontana dal potenziale di equilibrio, le due curve presentano un rapido incremento indicando che l'evoluzione di idrogeno e ossigeno non sono più trascurabili.

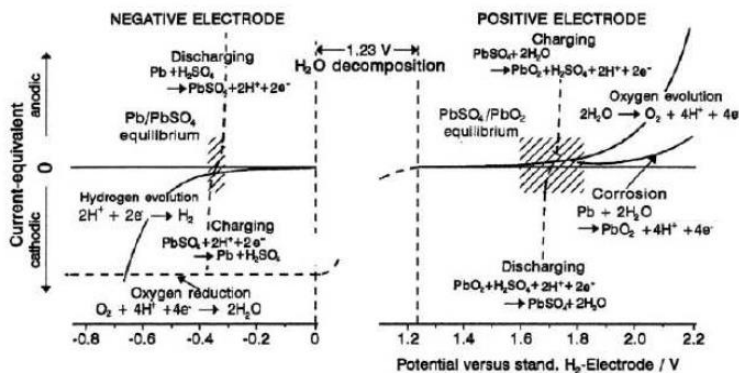
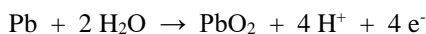


Figura 1.6: Reazioni che si hanno nelle batterie al piombo in funzione del potenziale di elettrodo.

Durante la scarica, la velocità di riduzione dell'ossigeno sull'elettrodo negativo è determinata dalla velocità di trasporto di ossigeno ed è caratterizzata dalla corrente limite.

Ad un potenziale di circa 40-80 mV sopra il potenziale di equilibrio $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$, avviene la reazione di corrosione della griglia, come si vede dalla **Figura 1.6**, secondo la reazione



Si forma uno strato compatto di PbO_2 che protegge lo strato sottostante da un'ulteriore corrosione. Tuttavia Pb e PbO_2 non possono coesistere per ragioni termodinamiche e tra di loro si forma uno strato di PbO_x . Lo strato di $\text{PbO}_2/\text{PbO}_x$ penetra gradualmente nella griglia, sebbene ad una velocità molto bassa. Durante questo processo si formano delle crepe a causa dell'aumento di volume in seguito alla formazione di PbO_2 a partire da Pb . Grazie alle crepe il fenomeno continua a propagarsi: si stima una velocità di corrosione piuttosto costante, dell'ordine di $0.005 \div 0.05$ mm/anno. Quando la corrosione della griglia è piuttosto severa, si osserva una brusca caduta di

tensione nelle performance della batteria. I parametri che influenzano la corrosione sono non solo il potenziale di elettrodo e la temperatura, ma anche la composizione della lega di cui è fatta la griglia e la sua struttura metallografica.

1.3 Principali parametri delle batterie al piombo

1.3.1 Depth of discharge - DOD

La profondità di scarica (DOD) è un parametro molto importante con riferimento al numero di cicli che la batteria può effettuare. Per le batterie al piombo tale parametro deve essere accuratamente scelto in modo da garantirne una lunga durata. Come riportato in letteratura [6], se si impone una DOD del 100%, il numero medio di cicli che la batteria riesce ad effettuare è di 200.

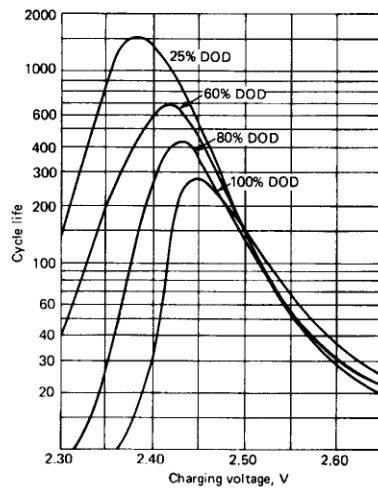


Figura 1.7: Effetto della profondità di scarica sul numero di cicli di una batteria VRLA in funzione della tensione di carica a 25°C ed una velocità di carica C/16.

Come si vede dalla **Figura 1.7**, si riescono a superare 1000 cicli solo se si applica una DOD del 25%. Al fine di poter usare la batteria al piombo anche in applicazioni in cui è richiesta una profondità di scarica elevata, è necessario un suo sovradimensionamento.

1.3.2 Tensione di cut-off

La tensione di cut-off è uno dei parametri che determina le prestazioni e la durata delle batterie; in letteratura ci sono dei diagrammi che permettono di scegliere la tensione di cut-off a seconda della velocità di scarica. La curva inferiore del grafico di **Figura 1.8** rappresenta la tensione minima che la batteria può raggiungere senza avere effetti deleteri sulla sua capacità di ricaricarsi. Infatti, per garantire una buona capacità di ricarica ed una buona durabilità, la batteria deve avere una tensione di cut-off che ricada all'interno dell'area compresa tra le due curve; in condizioni di "overdischarge", l'elettrolita potrebbe impoverirsi di ioni solfato e aumentare l'impedenza della cella arrecando seri problemi in fase di ricarica.

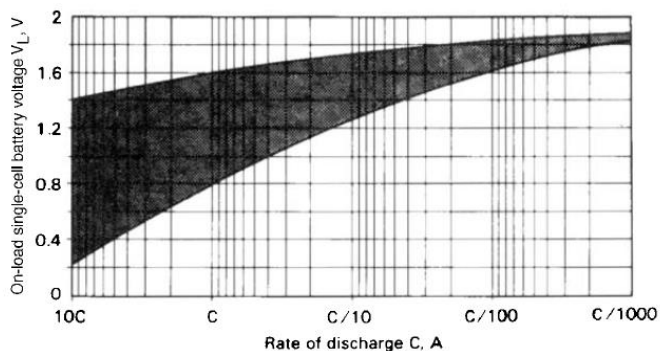
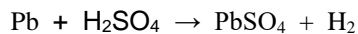
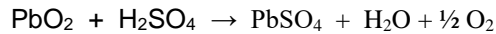


Figura 1.8: Diagramma della tensione di fine scarica al variare della velocità di ciclizzazione.

1.3.3 Autoscarica

L'autoscarica è una progressiva perdita di carica agli elettrodi quando sono mantenuti in condizioni di circuito aperto e quindi durante il loro stoccaggio. La quantità di capacità persa dipende non solo dalla tipologia costruttiva della batteria ma anche da condizioni esterne quali la temperatura. Essendo Pb e PbO₂ collegati elettricamente all'interno della batteria in presenza di acido solforico, essi reagiscono secondo le seguenti reazioni



Per questo motivo, durante lo stoccaggio, le batterie vengono spesso tenute a secco, cioè senza l'acido solforico. La formazione di PbSO₄ sull'elettrodo positivo per autoscarica è molto lenta, perdendo tipicamente una carica di 0.5% al giorno a 25°C. L'autoscarica all'elettrodo negativo è più rapida, specialmente nelle celle contenenti alcuni tipi di ioni metallici utilizzati per migliorare le caratteristiche meccaniche delle griglie portacorrente. Le batterie contenenti antimonio perdono l'1% di carica al giorno a 25°C, mentre quelle che non contengono antimonio perdono meno di 0.5% di carica al giorno.

1.3.4 Curve di carica e scarica

In caso di carica a corrente costante, **Figura 1.9**, in genere, la tensione aumenta immediatamente ed uniformemente; tuttavia, se la batteria è stata lasciata in condizione di scarica per molto tempo o se è stata scaricata profondamente, la tensione

aumenta rapidamente per un lasso di tempo più lungo, per poi abbassarsi stabilizzandosi al valore tipico di carica. Tipicamente si osserva che, dopo un rapido aumento fino a circa 2,1V, la tensione cresce lentamente per quasi tutta la durata della carica fino a 2,4 V; successivamente aumenta in breve tempo fino a 2,6 V per poi stabilizzarsi. Il rapido aumento fino a 2,1 V circa è dovuto alla scarsa diffusione dell'acido solforico, a causa dell'ingombro dai cristalli di solfato di piombo. Non appena si ha la diffusione dell'elettrolita nei pori della pasta, la tensione cresce lentamente fino a 2,4 V a causa della modificazione della composizione chimica delle paste attive. Intorno a 2,4 V inizia lo sviluppo di gas (ossigeno alla positiva, idrogeno alla negativa) che aumenta mano a mano che si procede con la carica, determinando una ulteriore polarizzazione delle piastre con conseguente notevole aumento di tensione fino a raggiungere valori di 2.6 V, dove si ha il massimo sviluppo di gas. Con il procedere della carica, infatti, la parte attiva che può reagire diminuisce perché presente solo negli strati più interni della pasta attiva e quindi risulta inaccessibile all'elettrolita. Per cui l'ulteriore carica viene sfruttata solo dall'elettrolisi dell'acqua in quanto tutta la massima attiva accessibile all'elettrolita è già stata convertita.

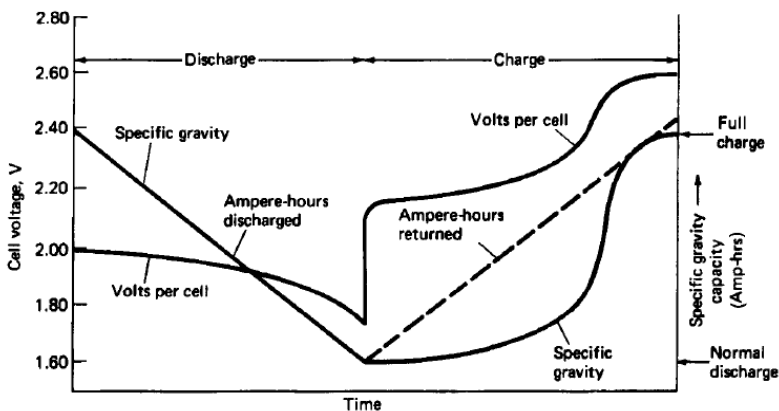


Figura 1.9: Andamento della tensione e della densità durante il processo di carica e scarica a C-rate costante.

A causa delle reazioni di desolfatazione, la densità dell'elettrolita aumenta con il procedere della carica fino a raggiungere, a fine processo, il valore di $1,21 \div 1,26 \text{ g/cm}^3$. Durante la carica inoltre avviene l'aumento della temperatura della soluzione che raggiunge valori di $32 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per evitare un eccessivo sviluppo di gas, è possibile stabilire dei regimi di carica a velocità variabile, in modo da raggiungere valori di tensione di poco superiori ai 2 V e che quindi consentano di caricare completamente l'accumulatore evitando lo sviluppo di idrogeno e ossigeno. Questi regimi di carica, a prescindere dalla durata, permettono di superare i numerosi svantaggi della carica a corrente costante. Infatti, la violenta produzione di gas verso la fine della carica provoca, in primo luogo, un'azione meccanica sulla superficie delle piastre, azione che, a lungo andare, porta alla caduta di parte della materia attiva, con conseguente produzione di fango e diminuzione di capacità. In secondo luogo, si manifesta un notevole consumo di energia elettrica, non recuperabile, ed un consumo di acqua, che rende necessari frequenti rabbocchi. Infine, le goccioline di soluzione acida, che inevitabilmente vengono trasportate dal gas, sono causa di corrosione dei contatti metallici.

Nella **Figura 1.10** sono rappresentate le curve di scarica al variare della velocità [7]. La curva tratteggiata rappresenta la tensione a circuito aperto. All'inizio della scarica, c'è un'iniziale caduta di tensione, che può essere attribuita, alla repentina riduzione nella concentrazione dell'acido nei pori delle paste, e alla sovratensione di cristallizzazione [8]. Questo brusco abbassamento di tensione è spesso seguito da un quasi uguale brusco innalzamento di tensione. Il "coup de fouet" è la tensione minima che può essere osservata all'inizio della scarica ed è dell'ordine di 20 mV/cella . Tale effetto, che è stato attribuito a svariate cause, non è sempre presente. Essendo un fenomeno che non sempre si manifesta, si è cercato di correlarne la presenza con lo stato di "salute" della batteria stessa, proponendolo come indicatore di una carica completa [9]. Un simile comportamento è stato a volte registrato anche nella fase iniziale delle curve di carica, attribuito, anche in questo caso, ad una scarica completa [10]. In alcuni casi dopo il coup de fouet, si può anche verificare un aumento della

tensione, specialmente se la batteria, dopo essere stata scaricata, viene lasciata inattiva per molti giorni.

Durante la quasi totalità della scarica, la tensione decresce lentamente fino a circa 1,8 V a causa del procedere delle reazioni di solfatazione delle piastre. In prossimità della fine della scarica, la curva cade più bruscamente. Questo punto, ginocchio della curva, indica che si è prossimi alla scarica completa della cella. Il valore medio della tensione di scarica varia con il tipo ed il principio costruttivo delle celle nonché con la tensione finale. Un'elevata distanza tra le piastre, l'eccesso di elettrolita e scariche a velocità relativamente basse danno luogo ad una curva di scarica con caratteristica quasi costante. Nelle batterie commerciali, la scarica si intende terminata quando la tensione raggiunge il valore di 1,75 V. Oltre questo valore di tensione, continuare a scaricare ulteriormente la batteria, porterebbe ad una irreversibile solfatazione profonda degli elettrodi.

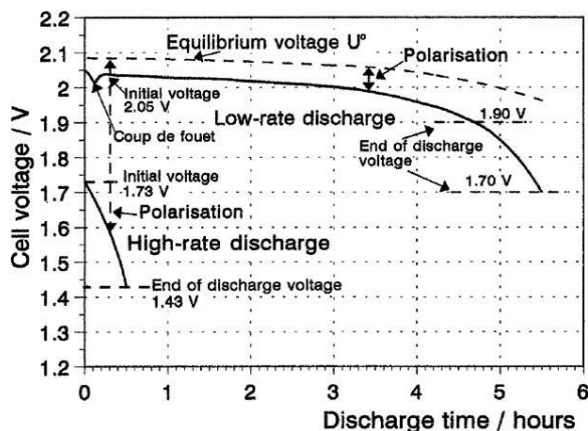


Figura 1.10: Curve di scarica a bassa e alta velocità

Da quanto esposto si comprende l'influenza del regime di scarica sul comportamento dell'accumulatore. Infatti, se la scarica avviene lentamente, tutta la materia attiva potrà

reagire regolarmente, sia quella superficiale che quella delle porosità interne delle piastre, consentendo quindi di drenare una buona capacità.

Al contrario, se la scarica avviene rapidamente, reagiscono in primo luogo le parti più esterne delle piastre; l'aumento di volume, conseguente alla formazione di solfato di Pb in queste zone, provoca l'ostruzione delle porosità ed ostacola il ricambio della soluzione nelle zone più interne. Si ha quindi una diminuzione della capacità drenabile.

Le continue variazioni di volume che si hanno durante i processi di carica e scarica provocano degli stiramenti che comportano un allungamento permanente delle piastre, nonché un loro incurvamento; le lievi ed immancabili dissimmetrie fra le due superfici di una piastra impediscono alla stessa di lavorare uniformemente per cui, se la scarica è effettuata a velocità molto elevate, il fenomeno si esalta e può dar luogo a corti circuiti interni che possono rovinare irreversibilmente le piastre.

-
- ¹ D. Pavlov, “*Fundamentals of Lead Acid Batteries*” Chapter 2.2. Lead Acid Batteries: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- ² A. N. Fleming, J.A. Harrison, “*The Aqueous System Pb²⁺/Pb*” - Chapter 1. The Electrochemistry of Lead. A. T. Kuhn, London, 1979.
- ³ W. Mindt, Electrical Properties of Electrodeposited PbO₂ films; J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1076-1080.
- ⁴ D. Pavlov, “*H₂SO₄ Electrolyte - An Active Material in the Lead Acid Cell*” – Chapter 3. Lead-Acid Batteries: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- ⁵ D. Berndt, Valve-regulated lead-acid batteries, J. of Power Sources 100 (2001) 29-46.
- ⁶ A. J. Salkind, R.O. Hammel, A. G. Cannone, F. A. Trumbore, “*Valve Regulated Lead-Acid Batteries*” Chapter 24. Handbook of Batteries, McGraw Hill, Third Edition, 2002.
- ⁷ Berndt; “Electrochemical Energy Storage”; Phd Thesis; 2003.
- ⁸ D. Berndt, E. Voss, Proceedings of the Fourth International Symposium, Brighton, 1964.
- ⁹ M. Le Gall, D. Benchetrite, O. Bach, Brevet numero DD 2753 CV (June 17, 2004).
- ¹⁰ A. Delaille, M. Perrin, F. Huet, L. Hernout, Study of the “coup de fouet” of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health, J. of Power Sources 158 (2006) 1019-1028.

2 Processo di produzione delle batterie al piombo e principali criticità degli elettrodi

Gli elettrodi delle batterie al piombo sono costruiti a partire da griglie di Pb sulle quali viene posta la materia attiva. Il materiale di partenza è ossido di piombo per entrambe le paste, a cui sono aggiunti specifici additivi per migliorarne le caratteristiche. In questo capitolo saranno descritti il processo di produzione dei vari elementi, a partire dalla griglia fino alla formazione del Pb e del PbO₂. Saranno inoltre descritte le linee di ricerca più recenti e le soluzioni adottate per migliorare le prestazioni delle batterie al piombo.

2.1 Fabbricazione della griglia

La griglia è una rete di leghe a base di piombo (Pb-Sb [1], Pb-Ca-Sn [2], Pb-Ca-Sn-Ag/Al [3]) che ha la duplice funzione di distribuire la corrente su tutto il materiale attivo e di supportarla meccanicamente, resistendo alle forze di espansione/contrazione generate dalle variazioni volumetriche derivanti dal processo di solfatazione/desolfatazione. Il peso della griglia rappresenta il 40-50% del peso totale della piastra ed ha uno spessore di pochi millimetri. Negli anni si è cercato di

sostituirla con un materiale più leggero, ma non si è riusciti a trovare una valida alternativa per diverse motivazioni: innanzitutto la piastra positiva opera ad un potenziale molto alto per cui è difficile trovare un metallo che non si ossidi; in secondo luogo, l'elettrolita è altamente corrosivo per la maggior parte dei metalli; infine, essendo l'elettrolita una soluzione acquosa, si dovrebbe avere un materiale con un'alta sovratensione di sviluppo di idrogeno e di ossigeno che non comporti un'eccessiva perdita di acqua. La composizione delle leghe più idonee da usare nelle griglie è stata studiata a lungo al fine di trovare un giusto compromesso tra lavorabilità e resistenza alla corrosione.

Le griglie vengono ottenute per stampaggio a partire dalla lega fusa. Il design è stato ottimizzato al fine di garantire l'uniformità della distribuzione della corrente, **Figura 2.1**.

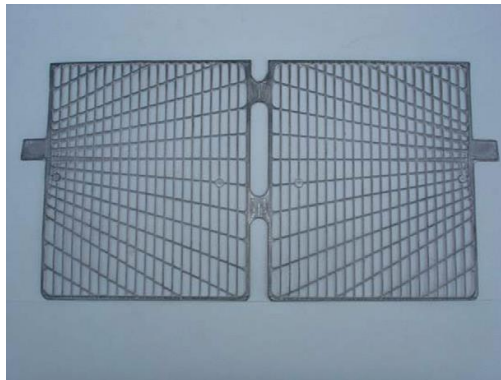


Figura 2.1: Doppia griglia con i wires verticali convergenti verso il collettore.

Oltre allo stampaggio, la fabbricazione delle griglie può avvenire mediante un processo in continuo che prevede la laminazione di un foglio di lega Pb-Ca-Sn, che viene successivamente forato e stirato al fine di ottenere griglie molto leggere ma estremamente porose. Con questo processo le griglie pesano il 40% in meno rispetto a quelle prodotte tramite il classico processo di stampaggio [4].

Oltre alle griglie piane, esistono anche le griglie tubolari, utilizzate soprattutto nelle batterie stazionarie, poiché sono in grado di sopportare scariche più profonde e di ottenere un alto numero di cicli. Sono costituite da una grossa barra principale dalla quale si estendono delle “spine” cilindriche, avvolte in un separatore di fibre di vetro che serve a contenere la materia attiva.

2.2 Produzione dell’ossido di piombo

Il monossido di piombo è il materiale di partenza per la preparazione delle pasta attiva e, in alcuni casi, viene aggiunto anche il minio Pb_3O_4 per favorire la formazione elettrochimica del PbO_2 . Il PbO esiste in due forme cristallografiche: tetragonale (α - PbO) ed ortorombico (β - PbO). L’industria delle batterie preferisce la forma tetragonale dell’ossido di piombo come precursore della materia attiva, in quanto è stato visto che dà migliori prestazioni. L’ossido di piombo è prodotto in due modi differenti, entrambi usati dall’industria delle batterie al piombo: Barton-pot e Ball-Milling.

2.2.1 Barton-pot

Il piombo fuso è alimentato a 450°C in un reattore agitato, riscaldato a 470°C . Una corrente di aria umida ossida il piombo ed invia le particelle di ossido di piombo ad un classificatore in modo da separare le particelle fini da quelle più grosse che vengono rinviate al reattore, ossidate e rimandate nuovamente al classificatore. Per evitare l’inquinamento dell’aria viene inserito un raccogliatore di polveri che assicura un bassissimo livello di emissioni. Essendo l’ossidazione del piombo una reazione

esotermica, una grande quantità di calore viene rilasciata durante il processo, per cui bisogna controllare la temperatura per mantenerla tra 460-470°C ed evitare la formazione della fase β , che inizia a 487°C. Anche piccole quantità di PbO_n e Pb_3O_4 si formano durante questo processo. Circa il 75% della produzione dell'ossido di piombo avviene mediante questo processo, il quale richiede approssimativamente una potenza di 65kW per tonnellata di PbO prodotto [5].

2.2.2 Ball-Mill

Il processo avviene ad una temperatura compresa tra 70 e 180°C e le reazioni avvengono in fase solida. È preceduto da uno stadio di fusione dei lingotti di piombo che poi viene solidificato sotto forma di piccoli pezzi cilindrici che vengono inviati ad un tamburo rotante. Grazie al loro sfregamento si genera il calore necessario per attivare la reazione di ossidazione. Essendo la reazione esotermica, il calore in eccesso viene dissipato mediante raffreddamento. Il flusso di aria inviato all'interno del tamburo ha la duplice funzione di fornire l'ossigeno per l'ossidazione del piombo e di separare le particelle di ossido di piombo prodotte. Dopo la separazione, i grani grossi vengono rinviati al tamburo per un'ulteriore ossidazione. Un ciclone ed un raccogliatore di polveri sono posti alla fine della catena per separare la polvere di ossido di piombo dalle dimensioni desiderate e per limitare le emissioni di piombo ad un valore inferiore a 1-2mg/m³. Uno svantaggio di questo processo è legato all'alta percentuale di piombo che non si ossida (20-35%). La potenza richiesta dal processo è di circa 200kW per tonnellata di ossido di piombo, che è superiore di circa 3 volte rispetto a quella richiesta dal processo Barton [5].

2.2.3 Caratteristiche dell'ossido di piombo

L'ossido di piombo, indipendentemente dal tipo di processo usato per la sua produzione, deve avere un quantitativo di piombo residuo inferiore del 30% per problemi di reattività. Un altro parametro importante per le batterie al piombo è legato all'assorbimento dell'acqua e dell'acido solforico. Valori tipici per l'assorbimento di acqua sono compresi tra 7 e 13.7 mL/100g di PbO. Il processo Ball-Mill restituisce un monossido di piombo con un valore di assorbimento di acido più alto poiché la dimensione delle particelle ottenute è più piccola. La superficie BET è di 0.7-1.4 m²/g per il processo Barton e di 2.4-2.8 m²/g per il processo Ball-Mill.

2.3 Preparazione della materia attiva

La preparazione delle paste è una delle fasi più delicate nella produzione delle batterie al piombo perché è proprio in questa fase che viene definita la composizione e la dimensione dei cristalli. La preparazione prevede la miscelazione di ossido di piombo, acqua, acido solforico ed alcuni additivi che differiscono a seconda della pasta che si sta preparando (positiva o negativa). La composizione del sistema PbO/H₂SO₄/H₂O è fortemente influenzata dalla temperatura di preparazione della pasta. A temperature comprese tra i 20-60°C si forma una miscela di 3PbO·PbSO₄·H₂O (3BS), α-PbO e β-PbO. Per temperature comprese tra 65-80°C si ottiene anche 4PbO·PbSO₄ (4BS), mentre a temperature superiori ai 75°C scompare la fase 3BS e si forma soltanto 4BS con piccole quantità di α-PbO e β-PbO. La nucleazione dei cristalli 4BS è fortemente dipendente dalla temperatura e comporta un'influenza sulle prestazioni finali della batteria. Essendo la preparazione della pasta una miscelazione esotermica, la temperatura del mixing deve essere accuratamente controllata al fine di garantire una

buona riproducibilità della composizione della materia attiva [6]. I componenti vengono aggiunti seguendo un determinato ordine: ossido di piombo, acqua, soluzione di acido solforico avente una densità specifica di 1.4 ed eventuali additivi. Il contenuto di H_2SO_4 varia tra 0-14% in peso rispetto al contenuto di ossido di piombo. Le quantità di acqua ed acido solforico devono essere tali da garantire una densità della pasta finale di circa 4 g/cm^3 . Dalla densità dipende la porosità della materia attiva, la quale assicura un'elevata area superficiale e quindi un'alta capacità della materia attiva.

Dal rapporto H_2SO_4/PbO dipende la dimensione dei cristalli 3BS nonché la percentuale di PbO convertito in 3BS: per rapporti inferiori al 4% si forma $Pb(OH)_2$, che si converte in PbO ortorombico; per rapporti compresi tra 4-8%, la quantità di 3BS cresce significativamente con la formazione di cristalli dalle dimensioni di 1-2 μm ; per rapporti superiori al 12% si formano anche cristalli di piombo monobasico. La formazione dei vuoti all'interno della materia attiva, che si generano dopo il processo di curing, è legata al contenuto di acqua: maggiore è il contenuto dell'acqua e maggiore sarà la tendenza a formare pori di grosse dimensioni [7]. Il piombo tribasico (3BS) è quello principalmente usato come precursore di entrambe le piastre in quanto la nucleazione e la crescita conducono alla formazione di cristalli dalla struttura e dalle dimensioni desiderate. Tuttavia è stato visto che la presenza di piombo tetrabasico (4BS) potrebbe migliorare le prestazioni per la piastra positiva, per cui sono stati effettuati alcuni studi circa la sua formazione, che prevedono lo studio della temperatura di miscelazione o l'aggiunta di alcuni additivi per favorirne la formazione. Come riportato da Pavlov e Kapkov [8] la massa attiva ottenuta da 3BS ha un'alta capacità iniziale ma una breve vita, a differenza del 4BS. Grazie all'aggiunta di Pb_3O_4 e grazie alla formazione del 4BS, si riescono ad ottenere sia un'alta capacità iniziale che una più lunga vita della batteria.

Se si riuscisse ad ottenere 4BS nel mixing, creando una porosità accettabile, si potrebbe eliminare il processo seguente di curing che, come vedremo nel prossimo paragrafo, serve ad ossidare il Pb non reagito e a trasformare parte del 3BS in 4BS; in

questo modo si abbasserebbero moltissimo i costi di produzione delle batterie, eliminando il processo più dispendioso dal punto di vista energetico. Uno studio recente di Lang [9] ha analizzato l'aggiunta di solfato di piombo nanometrico come additivo alla materia attiva delle piastre positive. Lo studio mostra che l'aggiunta del 4% di 4BS nanometrico migliora non solo la durata, ma anche la capacità iniziale dell'elettrodo.

2.3.1 Preparazione della pasta negativa (NAM)

Per le piastre negative, il precursore della materia attiva è sempre il piombo tribasico. Un possibile schema per la sua preparazione è riportato nella **Figura 2.2**.

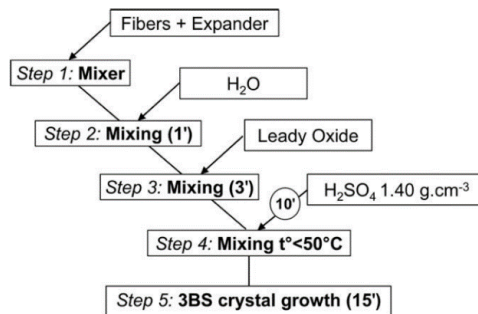


Figura 2.2: Preparazione di 3BS per la pasta negativa [6].

In questo esempio le fibre e gli additivi sono aggiunti e miscelati con acqua e l'aggiunta dell'ossido di piombo avviene dopo. L'aggiunta dell'acido solforico (step 4) provoca un aumento della temperatura per cui è necessario prevedere un sistema di raffreddamento per tenerla sotto i 50°C. La fase di mixing, in seguito alla completa aggiunta di acido solforico, è la fase più delicata di tutto il processo perché, in questa

fase, avviene la formazione e l'accrescimento dei cristalli 3BS. Gli “expanders” servono ad evitare la formazione di uno strato continuo di PbSO_4 che, a lungo andare, andrebbe ad abbassare irrimediabilmente la capacità dell'elettrodo, fino al completo inutilizzo dello stesso. Sono usati ligninsolfonato, solfato di bario BaSO_4 e additivi al carbonio: queste sostanze si adsorbono sulla superficie del piombo e prevengono la formazione di uno strato compatto di solfato di piombo favorendo, invece, una struttura più porosa. Il solfato di bario agisce come agente nucleante per la formazione dei cristalli di solfato di piombo ed assicura una distribuzione omogenea su tutta la materia attiva. Gli additivi carboniosi servono a migliorare la conducibilità della massa attiva soprattutto a fine scarica, quando il quantitativo di solfato di piombo è elevato; inoltre servono a migliorare la charge acceptance e la ciclizzazione ad elevati C-rate. Tipiche formulazioni prevedono l'uso dello 0.2-0.3% di ligninsolfonato, 0.8-1% di BaSO_4 e 0.1-0.3% di carbon black (le percentuali sono riferite alla quantità in peso di ossido di piombo). Oltre agli “expanders”, sono aggiunte alla NAM anche delle fibre, spesso in polipropilene, lunghe circa 3 mm che servono a dare consistenza meccanica alla piastra. Sono sufficienti quantità comprese tra 0.075-0.08%.

2.3.2 Preparazione della pasta positiva (PAM)

Per la preparazione della PAM, si può scegliere se usare come precursore il piombo tribasico o tetrabasico, giocando sulla temperatura di miscelazione. I due possibili schemi sono riportati in **Figura 2.3**. Anche in questo caso, se si vuole ottenere 3BS la temperatura deve essere mantenuta sotto i 50°C ; se invece si vuole favorire la formazione del 4BS, non solo si deve aumentare la temperatura mantenendola a circa 80°C , ma si devono aggiungere cristalli di 4BS che agiranno da nucleanti. Il biossido di piombo ha una struttura complessa e sensibile alle impurezze, per cui bisogna stare attenti agli additivi che si aggiungono alla PAM.

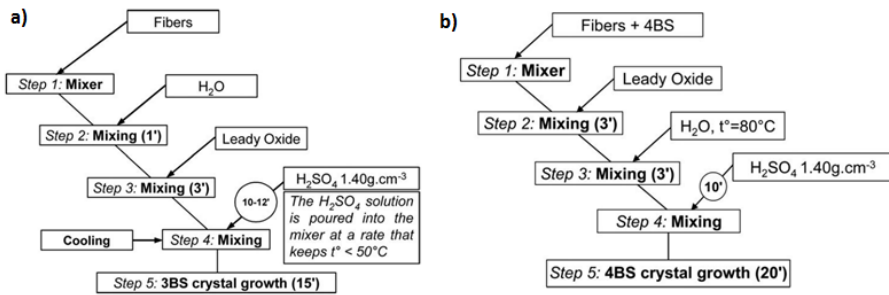


Figura 2.3: Schema per la preparazione della PAM, con ottenimento di a) cristalli di 3BS e b) cristalli di 4BS [6].

Tipicamente si aggiungono additivi che creano un network conduttivo facilitando la formazione del PbO₂: tra questi la perovskite, l'ossido di titanio Ti₄O₇, diversi tipi di carbonio o polimeri conduttivi. Altri tipi di additivi vengono invece utilizzati per migliorare direttamente le prestazioni finali della batteria, quali la capacità e l'energia erogabile, o per ritardare la solfatazione irreversibile dell'elettrodo [10].

2.4 Curing

Il processo di curing delle piastre è uno dei processi più importanti nella produzione delle batterie al piombo poiché determina direttamente le prestazioni della batteria stessa. Dopo il processo di pasting, che prevede il riempimento della griglia con la materia attiva con un processo automatizzato che controlla spessore, peso ed uniformità della pasta, le piastre vengono inviate in una camera di cura. Durante questa fase si genera una struttura porosa interconnessa saldamente connessa alla griglia.

I processi base che avvengono durante il processo di cura (**Figura 2.4**) sono i seguenti:

- Generazione di una struttura altamente porosa, mediante l'accrescimento dei cristalli 3BS o 4BS; grazie all'evaporazione dell'acqua contenuta nella pasta, si facilita l'interconnessione dei cristalli di 3BS o 4BS.
- A temperature superiori a 80°C, avviene la conversione dei cristalli di 3BS in 4BS.
- Ossidazione del piombo residuo.
- Corrosione della lega della griglia, e formazione di uno strato protettivo che permette una migliore adesione con la materia attiva.

Il processo di cura è influenzato sia da parametri interni, quali la composizione, la densità e la consistenza della pasta, sia da fattori esterni quali la temperatura, l'umidità relativa e la ricircolazione dell'aria all'interno della camera. Infatti tutti questi parametri determinano la quantità di acqua presente all'interno della materia attiva, che è uno dei fattori chiave nella buona riuscita dell'elettrodo. Il contenuto ottimale di acqua nella pasta, per avere la massima conversione del piombo, è compreso tra il 7-8%. Per questo motivo la temperatura e l'umidità della camera devono essere costantemente monitorate per garantire la completa ossidazione del piombo, la cui massima concentrazione ammissibile nelle piastre curate è del 5%.

All'interno del processo di cura si possono distinguere due fasi: la fase di cura vera e propria, in cui il contenuto di umidità è superiore al 5%; la fase di essiccazione che porta l'umidità a valori inferiori al 5%.

Mediante un'opportuna scelta dei parametri del processo, si può ottenere piombo tribasico o tetrabasico, a seconda delle esigenze. Se si vuole avere solo 3BS, un tipico processo di cura avviene a 50°C e con un'umidità relativa (RH) del 100% per 24h, seguito da un processo di essiccazione a 40°C e RH del 10% per 24h.

Se si vogliono ottenere cristalli di 4BS, un esempio del processo di cura avviene a 90°C e RH del 100% per 2h, seguito da un trattamento con vapore d'acqua per 2h. Infine, si ha il processo di essiccazione, separato in due stadi: il primo a 60°C e RH del 40% per 12h ed il secondo a 30°C e RH del 10% per altre 12h.

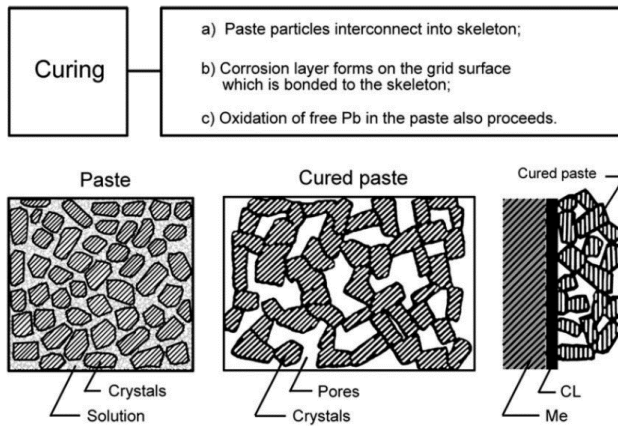


Figura 2.4: Processi base che avvengono durante il processo di cura. [11]

La dimensione del solfato tribasico è di circa 1-2 μm mentre i cristalli del solfato tetrabasico hanno una lunghezza di 15-20 μm ed un diametro di 4-5 μm .

Durante il processo di cura si crea la porosità della materia attiva, che a sua volta determinerà la porosità del vero e proprio materiale attivo in seguito al processo di formazione. Infatti la dimensione dei pori (comprese tra 0.6 e 4 μm [11]), insieme alla struttura del Pb e del PbO₂, determinano la capacità e le prestazioni della batteria.

2.5 Formazione

Il processo di formazione è legato alla conversione della pasta curata in Pb e PbO₂. Il processo può avvenire in due differenti modi:

- **Tank formation:** le piastre positive e negative sono sistemate in un recipiente contenente acido solforico. La corrente applicata varia tra 0.7-2.5 mA/cm². La durata del processo varia tra 48-72h per le piastre adoperate nelle batterie usate nella trazione e tra 18-30h per le batterie SLI (Starting-Lighting-Ignition). Dopo la formazione l'eccesso di acido solforico viene rimosso mediante lavaggi in acqua; infine le piastre vengono essiccate ed opportunamente conservate. Questo metodo è usato per le piastre che non saranno usate per più di sei mesi.
- **Container formation:** questo processo viene convenzionalmente usato per le batterie SLI che saranno usate entro sei mesi dalla formazione delle piastre. Possono essere sia flooded battery che VRLA. In questo caso le piastre positive e negative vengono assemblate con il separatore e vengono sistemate nel case della batteria. Dopo il riempimento con acido solforico ed un periodo di immersione di 1-2h, le batterie vengono connesse all'alimentatore e formate.

Le reazioni che avvengono durante il processo di formazione comportano delle variazioni nella composizione chimica della materia attiva. Per la piastra positiva, si possono distinguere due stadi:

- *Stadio 1:* la pasta reagisce con l'acido solforico per formare PbSO₄; si hanno delle conversioni del 25% se si usa un acido con densità di 1.05 g/cm³ e del 52% se l'acido è denso 1.25 g/cm³.
- *Stadio 2:* il solfato di piombo che si è formato durante l'immersione in acido solforico e nella prima fase della formazione è ossidato a β- PbO₂.

La durata del primo stadio di formazione dipende dalla densità dell'acido solforico. Durante tutto il processo di formazione si ha una continua variazione del volume della pasta attiva in seguito alla formazione del biossido di piombo, **Tabella 2.1**.

Tabella 2.1: Variazioni di volume durante la formazione del PbO₂ [12].

Composto	$\Delta V^{(a)}$ (cm ³)	% $\Delta V^{(a)}$ per atomo di Pb
PbSO₄	-23.12	-48.12
β-PbO	1.69	7.18
α-PbO	0.96	4.02
Pb₃O₄	-0.72	-2.81
PbO·PbSO₄	-12.66	-33.77
3PbO·PbSO₄·H₂O	-13.00	-34.00
4PbO·PbSO₄	-4.51	-15.38

A seconda della composizione delle piastre, cambiano le variazioni volumetriche cui sono soggette le piastre e quindi la resistenza meccanica delle stesse. L'ossido di piombo ed i solfati di piombo sono di colore bianco o tendenti al giallo, mentre il PbO₂ è marrone: queste differenze di colore all'interno della materia attiva permettono di distinguere le zone formate durante il primo stadio. La struttura formata è molto stabile ed assicura una lunga vita alla batteria in termini di numero di cicli [12].

Anche il processo di formazione della piastra negativa può essere diviso in due stadi: nel primo stadio (circa 6h), si ha la conversione dell'ossido di Pb e del 3BS, in Pb e del PbSO₄. Durante il secondo stadio, il solfato di piombo si converte in Pb che assume una struttura interconnessa in cui si possono distinguere due differenti zone: la zona a contatto con la griglia consiste in una struttura compatta (*skeleton of primary lead crystals*) che fa da sostegno a dei cristalli più piccoli (*secondary lead crystal*). Quest'ultimi sono quelli che saranno coinvolti nelle reazioni di carica e scarica della batteria e che cambieranno continuamente morfologia con i vari cicli di funzionamento. Si può quindi concludere che la capacità della piastra negativa è determinata principalmente dai cristalli secondari, che possono quindi essere considerati come la vera massa attiva della piastra. La morfologia di questa struttura dipende anche dagli additivi che vengono utilizzati e dalla loro stabilità. Tuttavia, in

seguito alla ciclizzazione della batteria, questa doppia struttura scompare in quanto si ottiene una massa poco porosa e compatta a causa della solfatazione irreversibile degli elettrodi [13].

Durante il processo di formazione è fondamentale controllare numerosi parametri. La **corrente di formazione** determina la velocità con cui avviene il processo; la massima densità di corrente è limitata dalla temperatura e dalla tensione massime raggiungibili, al fine di evitare un'eccessiva perdita di acqua sia per evaporazione che per lo sviluppo di idrogeno e di ossigeno.

La **temperatura** non dovrebbe superare i 50°C; tuttavia spesso la formazione viene condotta a 60°C per migliorare la vita della batteria grazie alla formazione di β -PbO₂ all'elettrodo positivo. Le temperature elevate possono provocare la degradazione degli additivi ed accelerare il processo di corrosione delle griglie.

La **tensione della batteria** deve essere bassa per limitare l'eccessivo sviluppo di idrogeno e di ossigeno. La tensione massima ammissibile durante la formazione è di 2.6-2.65V.

Un kg di PbO è formato usando una **quantità di elettricità** che è circa 1.5-2.2 volte la quantità teorica (241 Ah/kg di PbO).

La **concentrazione dell'acido solforico** esercita una grossa influenza sul processo di formazione delle piastre, determinando sia la composizione che la struttura della materia attiva.

Il metodo più comunemente usato per la formazione delle piastre prevede l'applicazione di una corrente costante; tuttavia, per evitare un eccessivo sviluppo di gas all'inizio della formazione, la corrente viene spesso incrementata gradualmente, seguendo un processo *Multi-Step Formation*. Un altro tipico metodo di formazione prevede l'alternanza di fasi di circuito aperto e di scarica. Durante il circuito aperto si ha un allontanamento delle bolle di gas dalle piastre, oltre ad un abbassamento della

temperatura. Anche le fasi di scarica sono applicate con lo scopo di forzare l'allontanamento delle bolle di O_2 e H_2 . Un esempio di formazione è riportato in **Figura 2.5**.

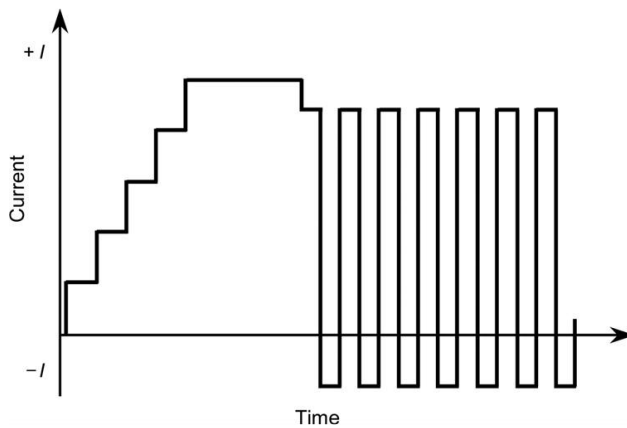


Figura 2.5: Algoritmo di formazione; nella prima fase si ha un incremento graduale della corrente; in una seconda fase si effettuano delle scariche per permettere l'allontanamento delle bolle di gas [14].

La durata e l'intensità della corrente di scarica dipende dallo spessore delle piastre che si devono formare.

Ci sono diversi criteri per valutare se il processo di formazione è concluso:

- La concentrazione dell'acido solforico non cambia per un periodo superiore a 2h.
- La velocità di sviluppo di gas raggiunge un valore costante.
- La piastra positiva è di colore marrone.
- La PAM contiene una percentuale di PbO_2 compresa tra 88-92%, mentre la NAM contiene una percentuale di Pb compresa tra il 92-94% [14].

2.6 Miglioramento delle prestazione degli elettrodi

In questo paragrafo saranno trattate le principali criticità degli elettrodi delle batterie al piombo e le soluzioni proposte in letteratura per il miglioramento delle loro prestazioni. La ricerca sulle batterie al piombo è molto vasta ed affronta tantissimi problemi che vanno dalle ottimizzazioni del processo di produzione alla formulazione di nuove paste o all'uso di particolari indicatori per controllare lo stato di salute della batteria stessa. Lo scopo è quello di superare i limiti che sono legati essenzialmente alla bassa energia specifica (30Wh/kg), alla limitata utilizzazione della materia attiva ed alla bassa velocità.

2.6.1 Elettrodo negativo

Uno dei principali problemi legati alle convenzionali piastre negative è legato alla solfatazione irreversibile degli elettrodi in seguito a regimi di scarica drastici. Le batterie al piombo, soprattutto se usate nelle HEV, lavorano spesso in condizioni di parziale stato di carica in modo da potersi ricaricare durante le frenate rigenerative. In queste condizioni, come riportato da Moseley [15], sulla piastra negativa si accumula solfato di piombo con il susseguirsi dei cicli di funzionamento. Il problema è essenzialmente legato alla distribuzione disuniforme del PbSO_4 che ostacola il processo di ricarica, favorendo invece lo sviluppo di H_2 ed implicando un crescente accumulo del solfato. Uno dei metodi usati per limitare questo problema è l'uso di carbonio ad alta area superficiale (1000-2000 m^2/g) in quantità comprese tra il 2-4% rispetto al peso del PbO ; come riportato in letteratura^[16][15], sono molteplici i

meccanismi che conducono al miglioramento delle performance della piastra in seguito all'utilizzo del carbonio; uno dei principali vantaggi consiste nella migliore conducibilità della piastra: infatti, in seguito alla formazione del solfato di Pb, che è isolante, il carbonio riesce a fornire un percorso continuo per far circolare la corrente e favorire la riconversione in Pb metallico; tuttavia, il miglioramento della conducibilità è strettamente correlato al tipo di carbonio additivato e, in particolare, aumenta con il grado di grafitizzazione del carbonio. Un'altra funzione acquisita dal carbonio è quella di fungere da nucleante per la formazione del solfato di piombo, impedendo quindi l'eccessiva crescita di tali cristalli e garantendo un'alta area superficiale; infine è stato visto che può migliorare l'adesione alla griglia.

In letteratura sono riportati tantissimi studi che analizzano l'effetto di differenti tipi di carbonio a diverse concentrazioni [17][18][19] [20]. Boden et al. [21] riportano i risultati relativi all'uso di grafite e carbon black, aventi la stessa conducibilità ma differente area superficiale (rispettivamente di 9 e 143 m²/g). I migliori risultati, come riportato nelle tabelle di **Figura 2.6**, si hanno in seguito alla contemporanea presenza del 2% di entrambi gli additivi: si riescono ad ottenere capacità di 146 mAh/g (ad 1C) ed un numero di cicli superiore a 100000 (in condizioni PSOC, cioè di parziale stato di carica).

Logeshkumar et al. [22] hanno studiato l'effetto di diversi tipi di carbonio nanostrutturato aggiunto alla piastra negativa, giungendo alla conclusione che l'uso di grafene o di nanotubi a parete multipla (MWNT) migliorano la capacità specifica e ed il grado di utilizzazione della materia attiva di circa il 10%, grazie alla formazione di macropori che favoriscono un miglior contatto elettrolita-materia attiva. Se si analizzano le curve di scarica e carica della **Figura 2.7** si nota, inoltre, che la tensione finale di carica si abbassa sia con l'utilizzo di MWNT che di grafene, cui seguono anche delle migliori capacità di scarica (~110mAh/g).

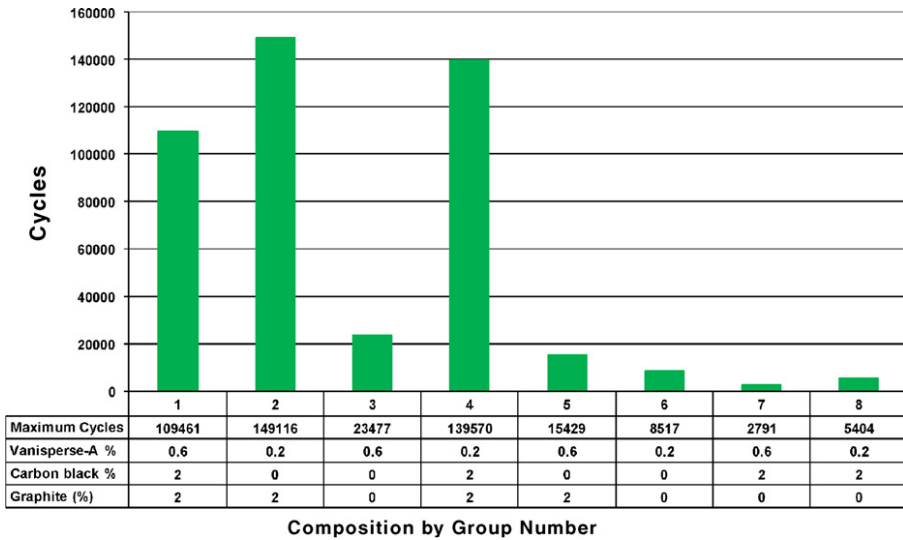
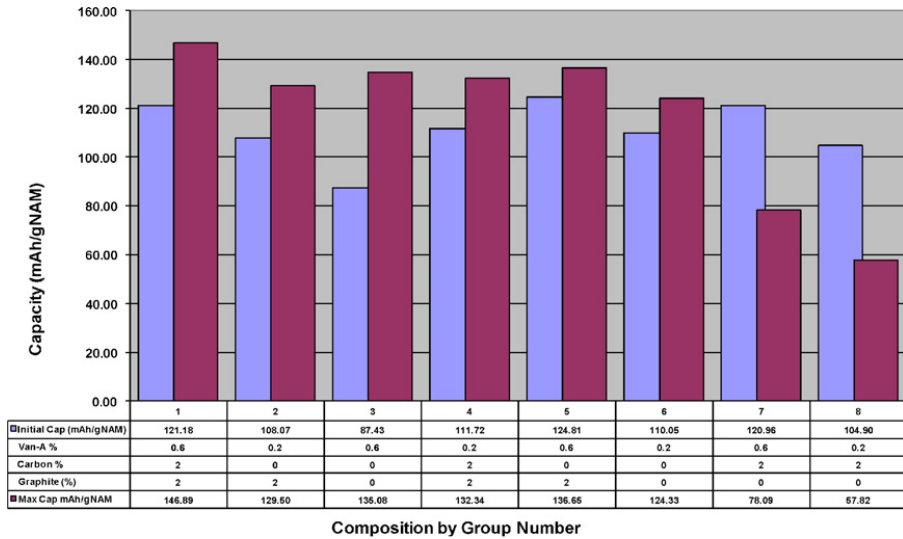


Figura 2.6: Capacità e numero di cicli delle batterie contenenti grafite e carbon black [21].

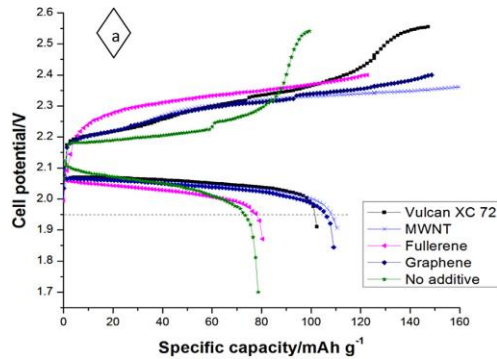


Figura 2.7: Curve di carica e scarica di celle contenenti piastre negative con differenti tipi di carbonio nanostrutturato [22].

In **Figura 2.8** sono riportate le immagini SEM post ciclizzazione, a fine scarica, delle piastre che non contengono alcun additivo (a) e che contengono grafene (b): mentre nella prima immagine non ci sono dei cristalli definiti, nella piastra contenente grafene si evince la formazione di cristalli di solfato di piombo la cui dimensione media è inferiore ai 200nm.

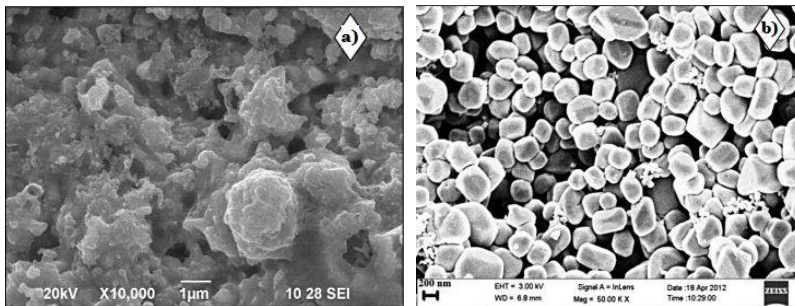


Figura 2.8: Micrografie dopo 25 cicli di carica/scarica di a) un elettrodo che non contiene alcun additivo e b) di un elettrodo contenente grafene.

L'uso del grafene e dei nanotubi a singola parete o multiwalled nelle batterie al piombo, è stato proposto anche nei lavori di Saravan [23] e di Kumar [24]. Mentre il grafene sembra non migliorare il numero di cicli, i nanotubi migliorano sia il numero di cicli che la capacità dell'elettrodo. Saravan et al. [25] hanno testato una nuova piastra in cui parte del piombo è stato sostituito da carbon black per alleggerire la piastra ed aumentare la charge acceptance.

Oltre agli additivi carboniosi, è stato analizzato anche l'uso di altri additivi, come per esempio il poliaspartato di sodio [26], che serve ad evitare l'accumulo di solfato di piombo agendo come affinatore dei cristalli e permettendo una più facile conversione in fase di carica, migliorando quindi il grado di utilizzazione della materia attiva negativa (NAM). I test sono stati effettuati su una batteria da 12V e 10Ah ed i risultati sono riportati in **Figura 2.9**.

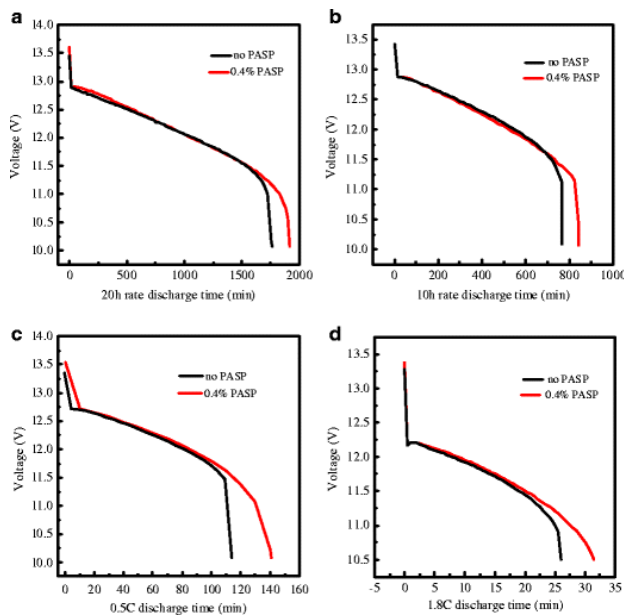


Figura 2.9: Curve di scarica a diverse velocità di ciclizzazione; a) C/20, b) C/10 c) C/2 e d) 1.8C.

Dalle curve di scarica si evince una maggiore capacità di scarica per le batterie costituite da piastre negative contenenti 0.4% di poliaspartato di sodio, indipendentemente dalla C-rate testata.

Altri tipi di additivi, invece, possono essere aggiunti all'elettrolita per limitare la velocità di sviluppo di idrogeno (accelerata invece per l'uso di additivi carboniosi): tra questi alcuni ossidi delle terre rare (La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3) o PTFE o una combinazione tra i due [27].

Per quanto riguarda l'alleggerimento della piastra, è stato proposto l'uso di una schiuma di carbonio come collettore di corrente [28][29]. Le prestazioni, in termini di ciclizzazione in condizioni di parziale stato di carica, mostrano un chiaro miglioramento di queste tipologie di piastre rispetto a quelle convenzionali, grazie all'elevata area specifica superficiale derivante dalla struttura 3D della schiuma.

2.6.2 Elettrodo positivo

Il principale problema, per quanto riguarda l'elettrodo di PbO_2 nelle batterie al piombo, è legato al basso grado di utilizzazione del materiale attivo (circa il 30%) [30], strettamente legato alla permeazione dell'acido all'interno della materia attiva. Uno dei metodi adottati per superare questo limite è l'aggiunta di alcuni additivi che creano delle porosità aggiunte nel materiale attivo. Wang et al. [31] analizzano l'aggiunta della silice (SiO_2) nella PAM a diverse composizioni che variano tra lo 0 ed il 5% in peso. I risultati mostrano un aumento dell'area superficiale ed una migliore capacità ad alte velocità di scarica. Tuttavia è stato visto che la quantità di silice non deve eccedere il 3% in quanto, a concentrazioni più alte, si manifesta un peggioramento sia della capacità iniziale che di quella drenata durante le scariche. Le microsferiche di vetro cave sono state largamente studiate come additivo per le piastre positive [32][33], in quanto

possono fungere da riserva di acido solforico su tutta la materia attiva garantendo un aumento della quantità di energia accumulata, soprattutto ad alte velocità. Un problema legato al loro uso, soprattutto in grande quantità, è dovuto alla difficoltà del processo di formazione a causa dell'interruzione del network conduttivo dovuto alla loro presenza. Sorge et al. [33] hanno trovato il miglior risultato usando l'11.6% di microsferi di vetro, le quali garantiscono una porosità del 53.5% pur mantenendo la resistenza interna nei limiti di una comune batteria al piombo (17 mΩ). Le curve di scarica alle diverse velocità di ciclizzazione sono riportate in **Figura 2.10**, nella quale sono riportate sia le curve reali che quelle previste dalla modellazione del processo.

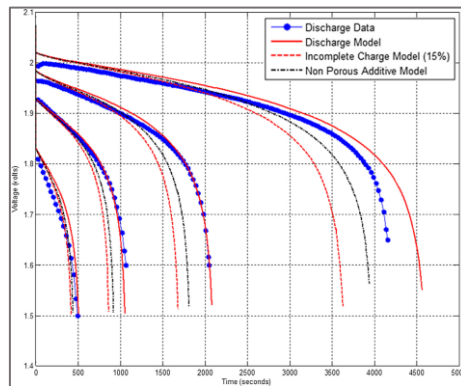


Figura 2.10: Curve di scarica a differenti C-rate per una batteria contenente elettrodo positivo con l'11.6% di microsferi di vetro cave [33].

Per superare il problema dell'incompleta formazione della piastra, è stato pensato di rivestire queste sfere con un materiale conduttivo, per esempio con PbO_2 [34].

Foudia et al. [35], invece, effettuano una dispersione di minerali porosi nella materia attiva positiva, ottenendo un miglioramento della capacità di scarica per una quantità di additivo compresa tra l'1 e il 5% grazie alla formazione di PbO_2 dalle dimensioni nanometriche e con carattere amorfo. In **Figura 2.11** sono riportate le curve registrate

durante la scarica dell'elettrodo, effettuata in condizioni amperostatiche ad una corrente di 1 mA, in soluzione di acido solforico avente densità di 1.28 g/cm^3 ed al variare della percentuale dell'additivo utilizzato.

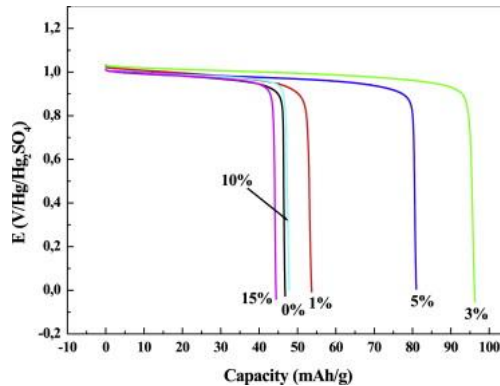


Figura 2.11: Curve potenziale di elettrodo-capacità specifica al variare della concentrazione dell'additivo [35].

Il miglior risultato (circa 95 mAh/g), si ottiene utilizzando una percentuale di additivo del 3%. Ponraj et al. [36] hanno incorporato nella materia attiva particelle di saliciuro di titanio, fibre di diossido di titanio e wire di titanio. Anche in questo caso piccole quantità, comprese tra il 2 ed 5%, portano ad un miglioramento delle performance in termini di utilizzazione del materiale attivo. Al fine di migliorare la distribuzione della corrente sia nel processo di formazione che durante le scariche, è stata studiata l'aggiunta di Pb_3O_4 e BaPbO_3 alla PAM [37]: in particolare il Pb_3O_4 riduce le polarizzazioni nella fase iniziale della formazione mentre il BaPbO_3 , essendo più stabile nella soluzione di acido solforico, migliora la scarica conferendo una migliore conducibilità alla piastra.

Un altro approccio è stato quello di ottimizzare le condizioni di elettrodeposizioni del PbO_2 per ottenere cristalli dalle dimensioni nanometriche. L'elettrodeposizione

presenta moltissimi vantaggi; in termini di consumo energetico ed impatto ambientale possono sostituire tecnologie onerose che richiedono alte temperature ed ambienti controllati. La possibilità di controllare lo spessore e la morfologia del deposito semplicemente variando alcuni parametri elettrochimici, rende ancor più competitivo il processo.

Chen et al. [38] hanno testato elettrodi di PbO_2 ottenuti mediante ossidazione elettrochimica del Pb in acido solforico diluito; i risultati hanno dimostrato una stretta dipendenza tra la densità di corrente di ossidazione e la capacità ottenuta; in particolare, l'utilizzo di una densità di corrente di 10 mA/cm^2 ha permesso di raggiungere capacità di circa 200 mAh/g , stabile con il numero di cicli e strettamente correlata alla morfologia del film ottenuto, il quale risulta avere una maggiore area superficiale ed una buona porosità che riesce a garantire anche una buona conducibilità. Egan [39] propone una deposizione del PbO_2 in condizioni amperostatiche, a partire da una soluzione di metansolfonato di piombo ed acido metansolfonico; il biossido di piombo è depositato su un substrato di nickel o di grafite ed è stato visto che la morfologia cambia durante la ciclizzazione in acido solforico, conducendo ad una struttura molto più porosa rispetto a quella di partenza. Il PbO_2 nanostrutturato può essere sintetizzato anche mediante ciclovoltammetria [40], usando un bagno di acido solforico 1 M contenente solfato di bario, il quale migliora le prestazioni di carica/scarica in termini di capacità e di vita media della batteria.

Zhang et al. [41] hanno effettuato la deposizione di PbO_2 all'interno di un supporto tridimensionale di Ti, che funge da collettore di corrente, riuscendo ad ottenere una capacità specifica di 132 mAh/g . In **Figura 2.12** sono riportate le curve di scarica da cui si evince che la migliore capacità è ottenuta depositando il PbO_2 con una densità di corrente di 1 mA/cm^2 ; la curva di scarica a), cui corrisponde la capacità di 20.8 mAh/g , è relativa alla deposizione di PbO_2 in un supporto planare di Ti ad una densità di corrente di 1 mA/cm^2 . Da questo si evince che la sola ottimizzazione della corrente non basta a migliorare le prestazioni, ma risulta di fondamentale importanza anche il substrato su cui viene effettuata la deposizione: infatti, grazie all'uso di un collettore

tridimensionale, si riesce ad aumentare di circa 6 volte la capacità di scarica. Il miglioramento delle prestazioni è dovuto all'ottenimento di un'alta area superficiale in seguito all'uso di una struttura 3D e all'elevato numero di nanoparticelle orientate nelle tre dimensioni e che hanno dimensioni comprese tra 100 e 400 nm. Inoltre, grazie alla buona adesione tra il PbO_2 ed il collettore di corrente, non ci sono problemi di conducibilità elettrica.

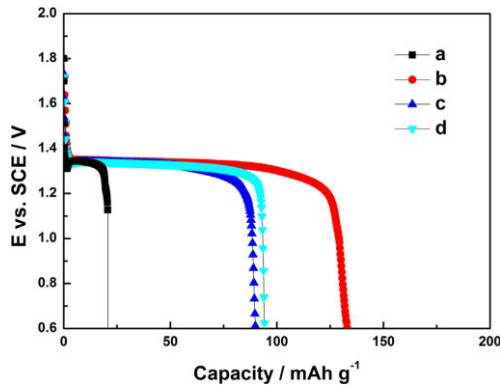


Figura 2.12: Curve di scarica del PbO_2 ; a) PbO_2 depositato su un substrato planare di Ti; b) c) e d) PbO_2 elettrodepositato su Ti-3D usando una corrente di deposizione rispettivamente di 1 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 e 50 mA/cm^2 .

Un altro approccio per migliorare le prestazioni di una batteria è quello di aggiungere un additivo all'elettrolita, come il solfato stannoso, che porta ad una riduzione nelle dimensioni del PbO_2 , prevenendo la solfatazione irreversibile degli elettrodi [42].

2.6.3 Nanostrutturazione degli elettrodi

Lo scopo di questa tesi di dottorato è proprio quello di riuscire ad ottenere elettrodi di Pb e di PbO_2 con un alto grado di porosità agendo direttamente sulla nanostrutturazione della materia attiva. Come visto nel paragrafo precedente, per

ottenere materiali nanostrutturati è possibile variare le condizioni di elettrodeposizione; un'alternativa è quella di utilizzare degli stampi che permettono di ottenere una data morfologia come nanowires, nanotubi, nanoribbons, nanorods. I processi di elettrodeposizione assistiti da template si possono suddividere in due gruppi: “active template-assisted” e “restrictive template-based” [43]. Con il primo metodo (active template-assisted) la nucleazione delle nanostrutture avviene nelle cavità e nei difetti del substrato. Di conseguenza, scegliendo adeguatamente la superficie del catodo, si può ottenere la morfologia desiderata. Un esempio è l'elettrodeposizione su grafite sintetica altamente orientata (HOPG-highly oriented pyrolytic graphite) [43]. Un'altra tecnica, sempre all'interno della active-assisted deposition, prevede la deposizione di nanoparticelle su una superficie grafitica usando il metodo della co-evoluzione di H_2 [44]. La “Restrictive Template-Based Electrodeposition”, invece, consiste nella deposizione del metallo all'interno di pori o canali di un materiale nanoporoso inerte e non conduttivo. Uno dei metodi più comunemente usati per rendere conduttiva la membrana è lo sputter di uno strato di rame, dal quale partirà l'accrescimento del metallo. In **Figura 2.13** è mostrato lo schema per la deposizione di nanostrutture in template.

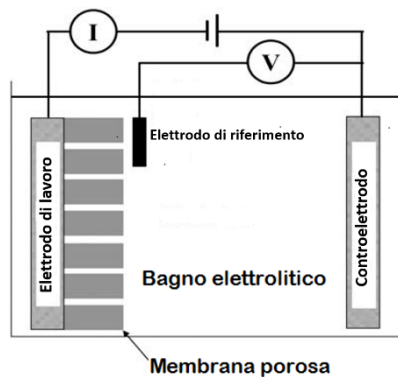


Figura 2.13: Schematizzazione del “Restrictive Template-Based Electrodeposition”.

Nel nostro caso è stata scelta proprio questa tecnica di elettrodeposizione e, come stampo, sono state usate membrane di policarbonato in quanto, grazie alla bassa densità di pori ed alla loro struttura interconnessa, permettono di ottenere elettrodi con alto grado di vuoto che riescono ad accomodare le variazioni volumetriche durante i processi di solfatazione-desolfatazione durante i processi di ciclizzazione in batteria. I pori delle membrane di policarbonato hanno dimensioni pari a 200 nm. Le caratteristiche delle membrane usate in questo lavoro di tesi sono riportate nella **Tabella 2.2.**

Tabella 2.2: Membrane di policarbonato [45]

Caratteristiche membrana policarbonato	
Spessore	7 - 20 μm
Peso	0.7 to 2.0 mg/cm^2
Massima temperatura	140°C
Porosità (volume di vuoto.)	4 ÷ 20%
Densità dei pori	10 ⁵ ÷ 6 x 10 ⁸ pores/cm ²
Opacità	traslucida
Densità	1.21 g/cm^2
Infiammabilità	Poco infiammabile
Cedevolezza	Trascurabile
Compatibilità biologica	Inerte

Queste membrane vengono prodotte ed impiegate per processi di filtrazione e sono caratterizzate da una superficie piatta in grado di trattenere particelle di piccolissime dimensioni. Sono prodotte a partire da un film polimerico estremamente puro ed esente da qualsiasi contaminante. I pori sono ottenuti mediante un processo di track-etching in due differenti step: nel primo step (track) la membrana è sottoposta ad un bombardamento di particelle ad alta energia, che ha la funzione di infragilire localmente la struttura del policarbonato; le particelle adoperate possono essere ioni eccitati provenienti da acceleratori, come per esempio Kr, He o Xe; l'angolo con cui queste particelle colpiscono la superficie del foglio di policarbonato, che varia da +30 a -30° rispetto alla normale alla superficie stessa della membrana, determina

l'inclinazione dei pori rispetto le superfici delle membrane stesse; nel secondo step, "etching", il foglio di policarbonato viene trattato con soluzioni fortemente alcaline e a temperature abbastanza elevate (circa 80 °C) avviene la dissoluzione localizzata delle zone colpite dal fascio di particelle con formazione dei pori, la cui dimensione dipende dalle dimensione delle particelle usate per irradiare il policarbonato. Il controllo del processo di etching permette il controllo della morfologia dei pori: si possono ottenere infatti pori cilindrici, pori a sigaro o pori a farfalla, anche mediante l'uso di alcuni tensioattivi [⁴⁶].

¹ D. Pavlov, *“Lead Alloys and Grids. Grid Design Principles” Chapter 4. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

² A. J. Salkind, A. G. Cannone, F.A. Trumbure, *“Lead-Acid Batteries”-Chapter23. Handbook of Batteries*, McGraw Hill, Third Edition, 2002.

³ R.D. Prengaman, United States Patent No. US 6,649,306 B2 (2003).

⁴ R. D. Prengaman, Grid Production, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, (2009), 655-661.

⁵ D. Pavlov, *“Lead Oxide” Chapter 5. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

⁶ D. Pavlov, *“Pastes and Grid Pasting” - Chapter 6. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

⁷ H. Bode, *“Manufacture of Active Materials” - Chapter 3, Lead-Acid Batteries*, John Wiley & Sons, USA, 1977.

⁸ D. Pavlov, N. Kapkov, Lead-Acid Battery Paste Containing $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ and Pb_3O_4 , *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 16-21.

⁹ X. Lang, D. Wang, C. Hu, S. Tang, J. Zhu, C. Guo, The use of nanometer tetrabasic lead sulfate as positive active material additive for valve regulated lead-acid battery, *J. of Power Sources* 270 (2014) 9-13.

¹⁰ D. Pavlov, *“Additives to the Pastes for Positive and Negative Battery Plates” - Chapter 7. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

¹¹ D. Pavlov, *“Curing of Battery Plates” - Chapter 8. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

¹² D. Pavlov, *“Formation of Positive Lead – Acid Battery Plates” - Chapter 10. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

¹³ D. Pavlov, *“Processes During Formation of Negative Battery Plates” - Chapter 11. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

¹⁴ D. Pavlov, *“Technology of Formation” - Chapter 12. Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

-
- ¹⁵ P.T Moseley, Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead-Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation, *J. Power Sources* 191 (2009) 134-138
- ¹⁶ D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 191 (2009) 58–75.
- ¹⁷ M. Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad, N. Munoz, The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4458–4469.
- ¹⁸ E. Ebner, D. Burow, A. Börger, M. Wark, P. Atanassova, J. Valenciano, Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications, *Journal of Power Sources* 239 (2013) 483-489.
- ¹⁹ B. Monahov, The beneficial Role of Carbon in the Negative Plate of Advanced Lead-Carbon Batteries, *ECS Transactions*, 41 (13) 45-69 (2012).
- ²⁰ A. Banerjee, B. Ziv, E. Levi, Y. Shilina, S. Luski, D. Aurbach, Single-Wall Carbon Nanotubes Embedded in Active Masses for High-Performance Lead-Acid Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (8) A1518-A1526 (2016).
- ²¹ D.P. Boden, D.V. Loosemore, M.A. Spence, T.D. Wojcinski, Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4470–4493
- ²² S. Logeshkumar, R. Manoharan, Influence of some nanostructured materials additives on the performance of lead acid battery negative electrodes, *Electrochimica Acta* 144 (2014) 147–153.
- ²³ M. Saravanan, P. Sennu, M. Ganesan, S. Ambalavanan, Multi-Walled Carbon Nanotubes Percolation Network Enhanced the Performance of Negative Electrode for Lead-Acid Battery, *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, Volume 160 (1) A70-A76.
- ²⁴ S. Mithin Kumar, S. Ambalavanan, S. Mayavan, Effect of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge operation, *RSC Adv.*, 2014, 4, 36517–36521.
- ²⁵ M. Saravanan, M. Ganesan, and S. Ambalavanan, A Modified Lead-Acid Negative Electrode for High-Rate Partial-State-of-Charge Applications, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (4) A452-A458 (2012).

-
- ²⁶ Y. Zhang, X. Liu, J. Cai, R. Zhao, Z. Li, H. Chen, Influence of sodium polyaspartate added to the negative active material on the electrochemical behavior of lead-acid batteries, *Ionics* (2015) 21:2693–2700.
- ²⁷ J. Hu, C. Wu, X. Wang, Y. Guo, Additives of Suppressing Hydrogen Evolution at Carbon-Containing Negative Plates of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 1416 – 1433.
- ²⁸ Y.-I. Jang, N. J. Dudney, T. N. Tiegs, J.W. Klett, Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1392–1399.
- ²⁹ Y. Chen, B. Z. Chen, L. W. Ma, Y. Yuan, Effect of carbon foams as negative current collectors on partial-state-of-charge performance of lead acid batteries, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1064–1066
- ³⁰ P.T. Moseley, Positive plate additives, *Journal of Power Sources* 64 (1997) 47-50.
- ³¹ L.-F. Wang, B.-J. Fang, Y.-K. Lin, J.-S. Chen, Investigation of silica additive for high-rate sealed lead-acid cells, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4135–4141.
- ³² J.D. Newell, S.N. Patankar, D.B. Edwards, Porous microspheres as additives in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 292-295.
- ³³ M. Sorge, T. Bean, T. Woodland, J. Canning, I. F. Cheng, D.B. Edwards, Investigating the use of porous, hollow glass microspheres in positive lead acid battery plates, *Journal of Power Sources* 266 (2014) 496-511.
- ³⁴ S.D. McAllister, S.N. Patankar, I. F. Cheng, D.B. Edwards, Lead dioxide coated hollow glass microspheres as conductive additives for lead acid batteries, *Scripta Materialia* 61(2009) 375-378.
- ³⁵ M. Foudia, M. Matrakova, L. Zerroual, Effect of a mineral additive on the electrical performances of the positive plate of lead acid battery, *Journal of Power Sources* 279 (2015) 146-150.
- ³⁶ R. Ponraj, S. D: McAllister, I. F. Cheng, D. B. Edwards, Investigation on electronically conductive additives to improve positive active material utilization in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 1199-1203.
- ³⁷ Y. Guo, H. Liu, Current and potential distributions on positive plates with conductive PbO₃ and BaPbO₃ in their formation and discharge, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 381-387.

³⁸ Chen T. Huang H., Ma H., Kong D., Effect of surface morphology of nanostructured PbO₂ thin films on their electrochemical properties, *Electrochim. Acta*, 88 (2013), 79-85.

³⁹ D.R.P. Egan, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Electrodeposited nanostructured lead dioxide as a thin film electrode for a lightweight lead-acid battery, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5725-5730.

⁴⁰ H. Karami, A. Yaghoobi, Barium Sulfate effects on the electrochemical behaviors of nanostructured lead dioxide and commercial positive plates of lead-acid batteries, *J. Clust Sci* (2010) 21:725-737.

⁴¹ Zhang W., Lin H., Kong H., Lu H., Yang Z., Liu T., Preparation and characterization of lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate for electrochemical energy storage, *Electrochim. Acta*, 139 (2014) , 209-216.

⁴² Q. Wang, J. Liu, D. Yang, X. Yuan, L. Li, X. Zhu, W. Zhang, Y. Hu, X. Sun, S. Liang, J. Hu, R. V. Kumar, J. Yang, Stannous sulfate as an electrolyte additive for lead acid battery made from a novel ultrafine leady oxide, *Journal of Power Sources* 285 (2015) 485-492.

⁴³ D. Bera, S.C. Kuiry, S. Seal, Synthesis of Nanostructured Materials Using Template-Assisted Electrodeposition, *JOM* 56 (2004), Issue 1, 49-53.

⁴⁴ M.P. Zach, R.M. Penner, Nanocrystalline Nickel Nanoparticles, *Advanced Materials*, 12 (2000), 878-883.

⁴⁵<http://www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/productById/en/GELifeSciences-it/28420649>

⁴⁶ P.Yu. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovitch, B. Sartowska, Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the “paradoxical” pore shape, *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 393-400.

3 Elettrodo di PbO₂

In questo capitolo saranno descritte le metodologie sperimentali per la produzione degli elettrodi nanostrutturati di PbO₂ e degli elettrodi convenzionali prodotti presso il laboratorio di ricerca e sviluppo di Exide Technologies. Inoltre saranno riportati i risultati delle analisi chimico-fisiche effettuate sui campioni, nonché i risultati dei test elettrochimici degli elettrodi in batteria. Per entrambe le tipologie di elettrodo, lo scopo è quello di massimizzare la superficie specifica e di garantire migliori prestazioni delle batterie al piombo acido. Il capitolo sarà quindi strutturato in due parti: la prima parte sarà focalizzata sugli elettrodi nanostrutturati ottenuti mediante elettrosintesi in stampo, mentre la seconda parte descriverà la produzione delle piastre mediante il processo tradizionale.

3.1 Elettrodo nanostrutturato

Come riportato nel capitolo precedente, il processo di elettrodeposizione è uno dei processi più comunemente usati per ottenere nanostrutture di svariati materiali metallici o semiconduttori, con possibili applicazioni in ambito energetico, sensoristico ed elettronico.

L'elettrodeposizione è anche uno dei metodi più comunemente usati per la produzione di anodi di PbO_2 . L'elettrolita comunemente utilizzato è una soluzione di nitrato di piombo e nitrato di rame, dove il rame viene aggiunto per prevenire la deposizione del Pb [1].

La letteratura sull'elettrodeposizione del PbO_2 è vastissima da cui si evince che le diverse proprietà del deposito quali l'adesione, la morfologia, il rapporto tra le forme cristallografiche α/β e l'attività catalitica sono influenzate da moltissimi parametri quali, substrato e il suo pre-trattamento, pH della soluzione elettrolitica, tipo di sale di piombo e sua concentrazione, densità di corrente e potenziale di deposizione, temperatura, etc [1].

L'elettrodeposizione del PbO_2 è un argomento molto attuale ed in continua evoluzione; lo scopo della ricerca è quello di migliorare il processo, trovando il giusto compromesso tra condizioni elettrochimiche e morfologia dell'elettrodo, e di garantire una buona adesione sul substrato che deve essere economico e stabile.

In questo lavoro di tesi, gli elettrodi sono stati preparati utilizzando la "Restrictive Template-Based Electrodeposition". Come anticipato nel capitolo precedente come stampo per la deposizione delle nanostrutture sono state utilizzate membrane di policarbonato con dimensione media dei pori di 200 nm, spessore medio di circa $15\mu\text{m}$, densità dei pori di 10^{11} pori m^2 ed porosità del 15-20%. La morfologia delle membrane è stata analizzata al microscopio elettronico, **Figura 3.1**. Le immagini mostrano le interconnessioni tipiche di questa tipologia di membrane.

A differenza del processo industriale delle piastre delle batterie che, come visto nel Capitolo 2, è fatto da numerosi processi in serie, il procedimento di fabbricazione degli elettrodi è una procedura molto semplice e breve. Il metodo elettrochimico, ottimizzato durante questo dottorato, permette di ottenere direttamente l'elettrodo in solo due stadi con conseguente abbassamento dei costi di processo.

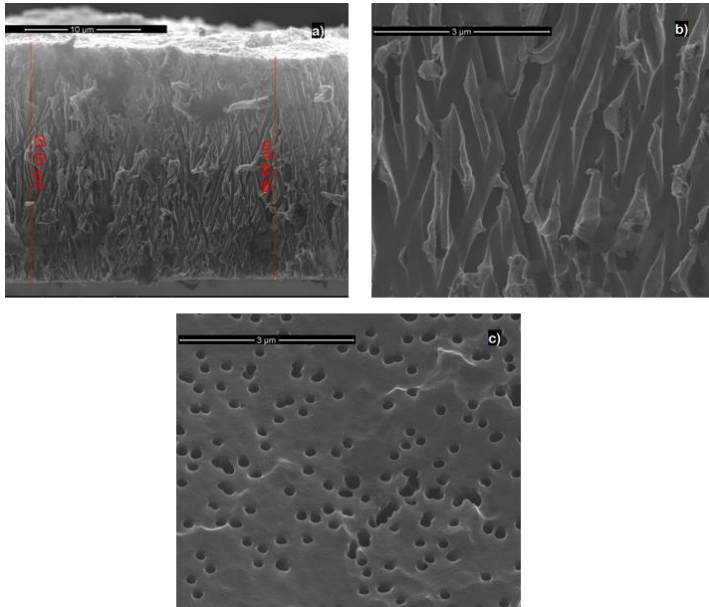
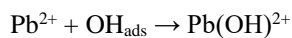


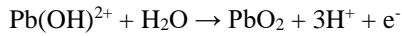
Figura 3.1: Micrografie di una membrana di PC, a) e b) sezione trasversale a diversi ingrandimenti e c) vista dall'alto.

Il primo step consiste nella deposizione del collettore di corrente, ossia un film di PbO_2 che serve a dare supporto meccanico alle nanostrutture e a garantire il contatto elettrico. Viene depositato sulla superficie della membrana di polycarbonato precedentemente dorata, operazione necessaria per renderla conduttiva.

L'elettrodeposizione avviene in condizioni amperostatiche, ad una densità di corrente di 10 mA/cm^2 , fino a una densità di carica pari a 80 C/cm^2 . La soluzione usata è a base di nitrato di piombo.

Come riportato in letteratura [2], il meccanismo di deposizione del PbO_2 è il seguente:





Il primo stadio è la formazione di OH_{ads} , i quali reagiranno con il piombo(II) in soluzione per formare un intermedio solubile ($\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$) che verrà ossidato elettrochimicamente per formare PbO_2 .

In **Figura 3.2** sono mostrate curve tipiche di crescita registrate durante la deposizione del collettore di corrente di PbO_2 . Da queste curve è evidente il problema dell'inevitabile formazione delle dendriti di Pb (curva blu) al contro-elettrodo di alluminio. La crescita incontrollata di dendriti deve essere limitata in quanto porterebbe alla generazione di cortocircuiti all'interno della cella nonché all'incorporazione di impurezze di Pb nell'elettrodo. Per queste ragioni la geometria della cella è stata opportunamente modificata al fine di evitare la caduta di dendriti sull'elettrodo di PbO_2 in crescita. La tensione di deposizione parte da circa 2.15V e decresce molto lentamente nel tempo fino ad un potenziale di cella di circa 2.07V.

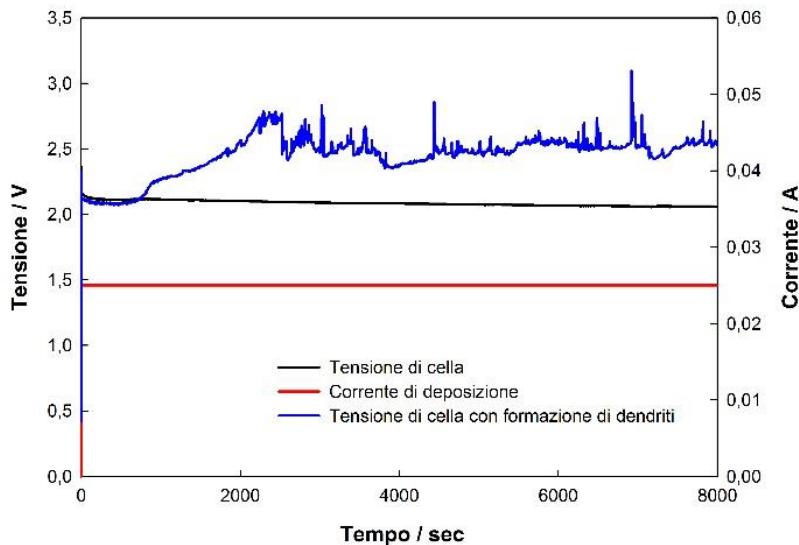


Figura 3.2: Curve di crescita del collettore di PbO_2 a corrente costante (curva rossa), in assenza (curva nera) ed in presenza (curva blu) di formazione di dendriti al contro-elettrodo.

Dal peso della membrana, prima e dopo la deposizione, è possibile risalire al peso del collettore di PbO_2 . Il peso medio è di circa $241.49 \pm 3.57 \text{ mg}$. La deposizione avviene con efficienza circa del 98%, considerando che per le condizioni di deposizione da noi imposte la quantità di PbO_2 teorica è di 247 mg. La velocità di deposizione del PbO_2 è di 0.11 g/h. Lo spessore (**Figura 3.3**) è pari a 80 μm circa.

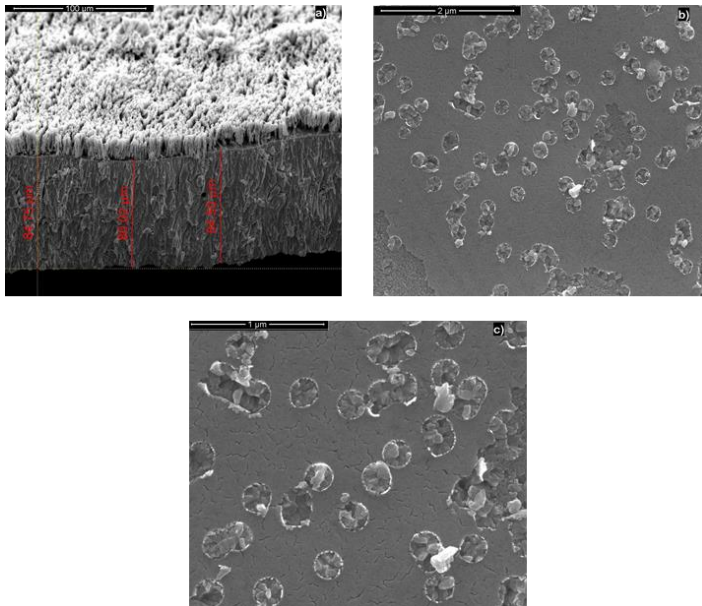


Figura 3.3: Micrografie del collettore di corrente di PbO_2 a) Sezione trasversale con misure e b) e c) Top-view lato membrana a diversi ingrandimenti.

Per la deposizione dei nanowire di PbO_2 è stata utilizzata la stessa soluzione a base di piombo nitrato ma operando a 60°C in modo di ottenere solo la fase β . Il contatto elettrico è garantito dal collettore stesso. I nanowire sono accresciuti attraverso deposizione potenziostatica a 1.5 V(SCE) per una densità di carica pari a $6\text{C}/\text{cm}^2$. Tale valore è stato ottimizzato per garantire una lunghezza massima dei nanowire, evitando

la deposizione del PbO_2 al di fuori dei pori della membrana, che porterebbe alla formazione di un film sopra i nanowire stessi. La formazione del film superficiale è chiaramente identificabile nelle curve di crescita dei nanowire (**Figura 3.4**). Infatti, nell'ultima fase di deposizione, nel caso in cui la deposizione procede al di fuori dei pori della membrana, si osserva un aumento rapido della corrente, legata alla formazione di un film sulle teste dei nanowire.

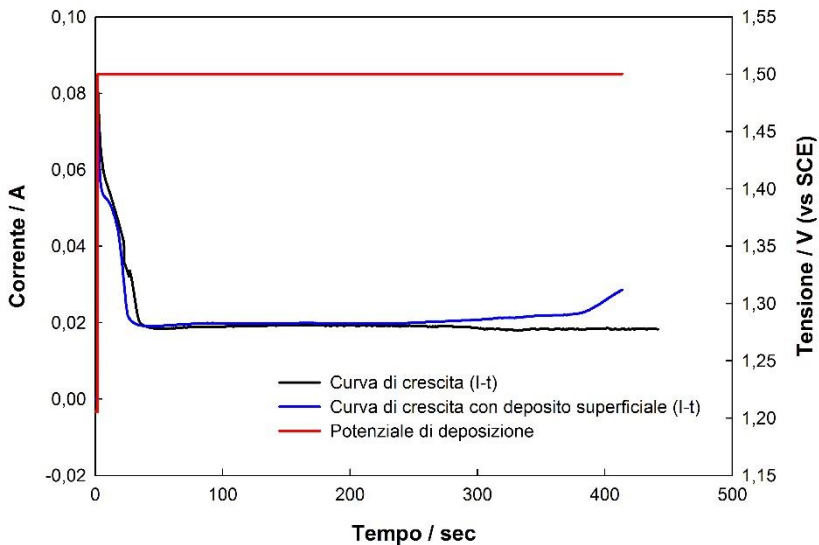


Figura 3.4: Curve di crescita dei Nanowire di PbO_2 .

L'andamento delle curve di crescita presenta una diminuzione della corrente molto rapida nei primi 50 s. Tale diminuzione è da attribuire verosimilmente all'intervento di una polarizzazione di concentrazione all'interno dei singoli pori. Bisogna, infatti, tener presente che la deposizione avviene all'interno di canali di diametro dell'ordine di 200 nm, pertanto il trasporto di massa diffusivo è fortemente rallentato dagli urti contro le pareti dei pori. Tipicamente il coefficiente di diffusione in mezzi porosi può essere minore anche di due ordini di grandezza di quello in mezzi non porosi. Di

conseguenza il progressivo consumo di ioni Pb^{2+} all'interfaccia elettrodo/soluzione non viene compensato dall'apporto di altri ioni dalle regioni di elettrolita più distanti. D'altro lato, il consumo di ioni Pb^{2+} è accompagnato da un accrescimento dei nanowire e quindi da un avanzamento dell'interfaccia elettrodo/soluzione verso le regioni immoificate. In questo contesto, la polarizzazione di concentrazione è determinata dalla differenza tra apporto di massa e spostamento dell'interfaccia. Il tratto quasi costante della densità di corrente corrisponde alla crescita dei nanowire all'interno dei pori della membrana. Gli andamenti diversi nella parte finale, legati come abbiamo detto alla formazione del film superficiale, come si vede dalla **Figura 3.5**, può essere giustificato dal fatto che le condizioni elettrochimiche alla base dei pori non sono perfettamente identiche, oltre che da possibili differenze nello spessore della stessa membrana.

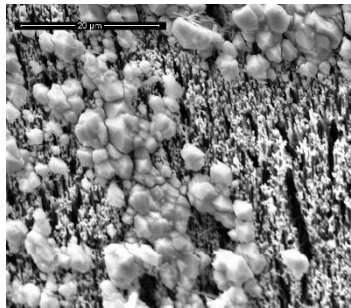


Figura 3.5: Elettrodo nanostrutturato di PbO_2 con deposito superficiale.

Dopo la crescita dei nanowire si procede con la dissoluzione dello stampo in cloroformio puro. Nella **Figura 3.6** sono riportate le micrografie di un elettrodo di PbO_2 dopo dissoluzione. Nelle figure a-b) è possibile vedere che la deposizione dei nanowire è avvenuta uniformemente su tutta la superficie del collettore di corrente. Le immagini c-f) mostrano le sezioni dell'elettrodo a diversi ingrandimenti, da cui si evince che i nanowire sono alti circa $15\ \mu\text{m}$ e sono saldamente connessi al film di PbO_2 .

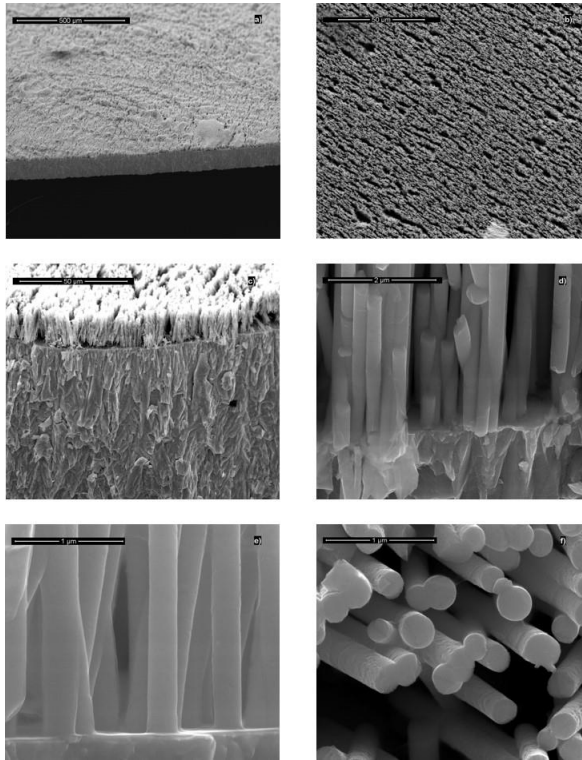


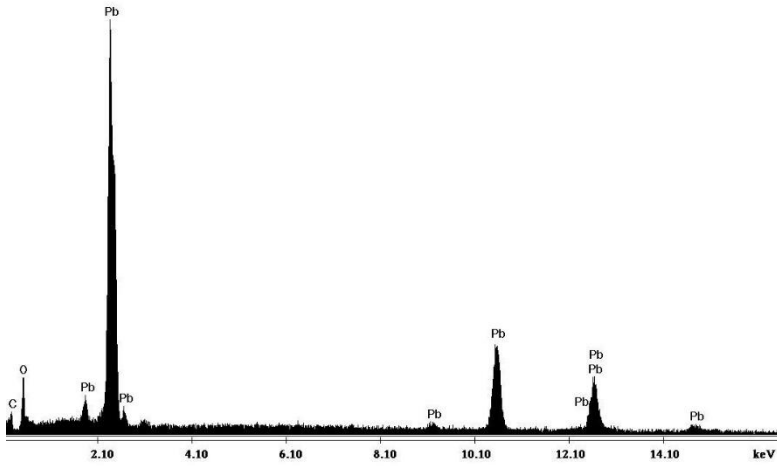
Figura 3.6: Micrografie dell'elettrodo di PbO_2 dopo dissoluzione della membrana a) e b) vista trasversale e dall'alto dei nanowire a bassi ingrandimenti; c) d) ed e) dettaglio della sezione e dell'attacco dei nanowire al collettore; f) nanowire dall'alto a 100000x.

Per stimare la capacità dell'elettrodo, il campione viene pesato prima e dopo la deposizione dei nanowire usando una bilancia di precisione. Il peso medio delle nanostrutture è di 8.11 mg. La capacità specifica del PbO_2 è di 224 mAh/g; considerando il valore medio del peso delle nanostrutture, la capacità media degli elettrodi di PbO_2 è di

$$C = 8.11 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 224 \text{ mAh/g} = 1.82 \text{ mAh.}$$

Gli elettrodi sono stati analizzati tramite EDS ed XRD (**Figura 3.7**).

a)



b)

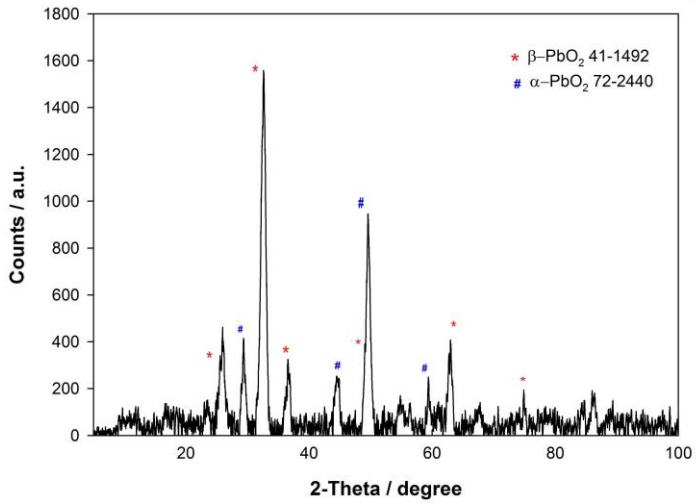


Figura 3.7: a) Spettro EDS e b) Spettro XRD dell'elettrodo di PbO₂.

L'EDS mostra la sola presenza di Pb e O, e tracce di C dovute a residui di policarbonato. L'analisi XRD mostra la coesistenza delle due fasi α e β , con la fase β predominante. Da analisi separate condotte sul collettore e sui nanowire è stato visto che il collettore è costituito da entrambi le fasi mentre i nanowire sono di sola fase β . La differenza è dovuta alle condizioni di deposizione ed in particolare dipende dalla temperatura di deposizione. Infatti, anche se è stato usato lo stesso bagno, il collettore è stato ottenuto a temperatura ambiente mentre a i nanowire a 60°C. In queste condizioni, come confermato da dati di letteratura, è possibile ottenere rispettivamente la miscela delle due fasi α e β e la fase β . Ad ulteriore conferma, gli elettrodi nanostrutturati sono stati anche analizzati tramite micro-Raman. Le analisi sono state eseguite utilizzando una bassa potenza del laser in modo da limitare la penetrazione del laser ai soli nanowire. Un tipico spettro è riportato in **Figura 3.8**. Tutte le bande sono attribuibili ai modi Raman del β -PbO₂ [3].

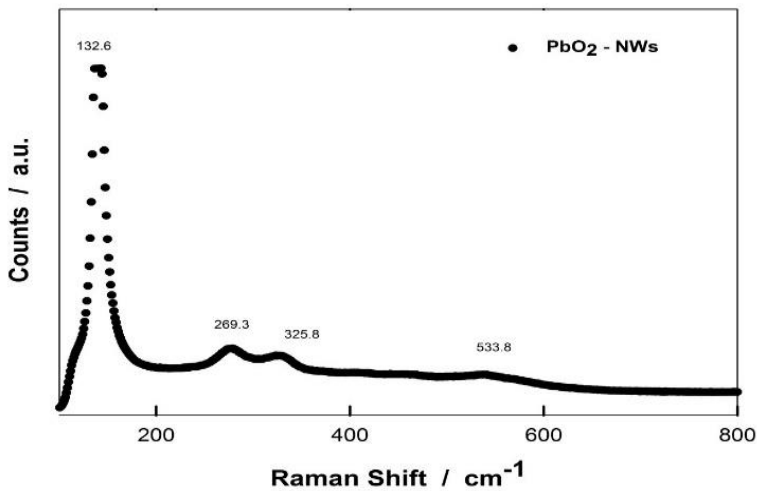


Figura 3.8: Spettro Raman dell'elettrodo nanostrutturato di PbO₂.

Un parametro che condiziona fortemente le prestazioni degli elettrodi nanostrutturati è la facilità o meno di essere impregnati dall'elettrolita: questo parametro è strettamente correlato alla bagnabilità dei nanowire in soluzione acquosa, per cui sono state condotte misure di angolo di contatto. Impiegando acido solforico 5M sono stati ottenuti valori di circa $100\text{-}108^\circ$ (**Figura 3.9**), indice di una scarsa bagnabilità dell'elettrodo in H_2SO_4 .

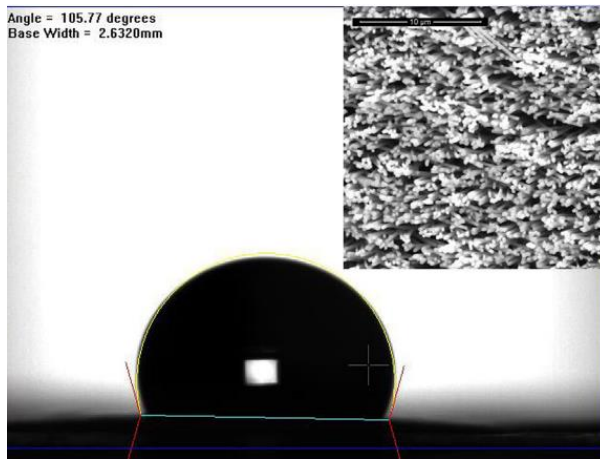


Figura 3.9: Misure di bagnabilità dell'elettrodo di PbO_2 .

Questo risultato ha ricadute molto importanti sul funzionamento dell'elettrodo, rendendo molto critica la fase di avvio. Infatti, la scarsa bagnabilità delle nanostrutture implica una bassa area bagnata dall'elettrolita rispetto all'area totale dei nanowire. La densità di corrente effettiva nei primi cicli di funzionamento risulta molto elevata, con reazioni di conversione praticamente istantanee e localizzate nelle zone sommitali delle nanostrutture. Le conseguenze della scarsa bagnabilità si ripercuotono direttamente sulle prestazioni della batteria, conducendo, nei primi cicli, al rapido raggiungimento della tensione di cut-off in fase di scarica ed al repentino sviluppo di

gas in fase di carica. E' stato trovato che un eccessivo sviluppo di gas può portare alla rottura dell'elettrodo e pertanto deve essere evitato.

Per superare le criticità iniziali dovute alla scarsa bagnabilità delle nanostrutture sono state investigate diverse opzioni:

- Pre-immersione dell'elettrodo per qualche ora per favorire la permeazione dell'elettrolita nei pori dello stesso; attraverso questo metodo aumenta la superficie bagnata, ma non in misura soddisfacente;
- Ottimizzazione della prima carica dell'elettrodo tramite un graduale aumento della corrente. Come vedremo in seguito tale metodo è fondamentale per controllare, in fase di avvio, lo sviluppo di gas e quindi la stabilità meccanica degli elettrodi.

3.1.1 Test in batteria

Una volta preparati, gli elettrodi di PbO_2 sono immediatamente pronti per essere testati in batteria, senza ulteriori trattamenti quali curing e formazione che sono invece indispensabili per le piastre commerciali. Gli elettrodi nanostrutturati vengono assemblati in una configurazione a zero-gap utilizzando una piastra negativa ed un separatore entrambi ricavati da batterie commerciali. Il separatore è di tipo AGM, mentre la piastra negativa viene selezionata in modo da avere una capacità gravimetrica molto più elevata di quella dell'elettrodo nanostrutturato, in modo che quest'ultimo sia controllante e le prestazioni della cella siano ad esso attribuibili. I test sono stati effettuati ciclando la batteria a corrente costante in soluzione di acido solforico 5M (corrispondente alla densità di 1.28 g/cm^3). A differenza degli usuali test a cui vengono sottoposte le piastre commerciali, gli elettrodi nanostrutturati sono stati testati in condizioni molto severe. In particolare, come velocità di carica e scarica è

stata scelta una 1C, contro le usuali velocità C/5-C/10 che sono le massime velocità a cui vengono testate le batterie commerciali per assicurarne un più lungo tempo di vita. Come tensione di cut-off è stata scelta 1.2 V, laddove il range consigliato per una batteria che lavora a C/10 è compreso tra 1.7 ed 1.3V [4]; le batterie in commercio non vengono scaricate oltre 1.75V in modo da avere una tensione media di scarica di circa 1.9 Volt utile per dimensionare le diverse utenze. La necessità di individuare una tensione media è dovuta al fatto che le curve di scarica di una batteria commerciale, anche a bassa velocità (bassa corrente), non sono rettangolari in funzione della carica drenata, come desiderato, ma più o meno pendenti in dipendenza della corrente circolante. E' pertanto necessario fissare un intervallo di tensione di scarica piuttosto stretto in modo da avere tensioni massime e minime che differiscano dalla tensione nominale per circa $\pm 6\%$. Inoltre, tensioni di cut-off troppo basse, abbreviano notevolmente la vita della batteria al piombo per effetto di una progressiva ed irreversibile solfatazione. Proprio per questo motivo, invece, nel caso presente si è fissata la tensione di cut-off a 1.2V. Infatti, avendo constatato da preliminari misure che, dopo circa 100 cicli iniziali, la curva di scarica a 1C si manteneva accettabilmente rettangolare, si è voluto esplorare anche l'influenza sul tempo di vita di una tensione di cut-off molto bassa. Per evitare la conversione totale della massa porosa nanostrutturata, la profondità di scarica è stata fissata al 90% della capacità gravimetrica. Questo è stato considerato un parametro fondamentale in presenza di tale morfologia perché la reazione di conversione, che porta alla formazione del non conduttivo PbSO_4 , può interessare tutta la massa attiva che verrebbe così convertita in una massa isolante, con grosse difficoltà ad avviare il successivo ciclo di carica. Limitando invece la scarica al 90%, si mantiene una piccola % della massa attiva non convertita, quindi conduttiva, che in continuità elettrica con il collettore di corrente, assicura un facile avanzamento della carica.

3.1.1.1 Ottimizzazione prima carica

Come è stato anticipato sopra, la prima carica richiede particolare cura in quanto deve essere controllata la tensione della cella, evitando che si porti a valori troppo elevati. Infatti, le reazioni concorrenti di sviluppo di ossigeno e di idrogeno si innescano ad un potenziale di cella superiore a 2.4V. Come abbiamo visto nel primo capitolo, lo sviluppo di gas è svantaggioso perché comporta una diminuzione delle performance delle batterie dovute, in primo luogo, al problema del consumo di acqua; inoltre, le bolle di gas danneggiano l'elettrodo causando il distacco parziale della massa attiva dal collettore di corrente, con conseguente perdita di capacità. Questo fenomeno, ben noto nel caso delle piastre commerciali, è ancora più problematico nel caso degli elettrodi nanostrutturati. Infatti a causa della scarsa bagnabilità iniziale degli elettrodi, lo sviluppo di gas si localizza solo nelle aree sommitali bagnate dall'elettrolita dove, a causa delle elevate densità di corrente locali, avviene con particolare vigore provocando il distacco delle nanostrutture dal collettore di corrente e, a seconda dei valori di tensione di cella raggiunti, anche la sua rottura. Per evitare questo problema è stata impostata una carica iniziale a step di corrente progressivamente crescenti fino al valore desiderato. Durante questa prima carica viene fatta circolare una carica elettrica pari alla capacità gravimetrica dell'elettrodo.

La **Figura 3.10**, dove sono mostrati gli step di corrente ed i correlati valori di tensione di cella, evidenzia che durante tutta la prima carica la tensione di cella si mantiene sotto 2.4V. Ad ogni incremento della corrente si osserva un aumento della tensione, la quale si mantiene stabile e regolare, senza la presenza di picchi ed oscillazioni, tipici dello sviluppo di gas.

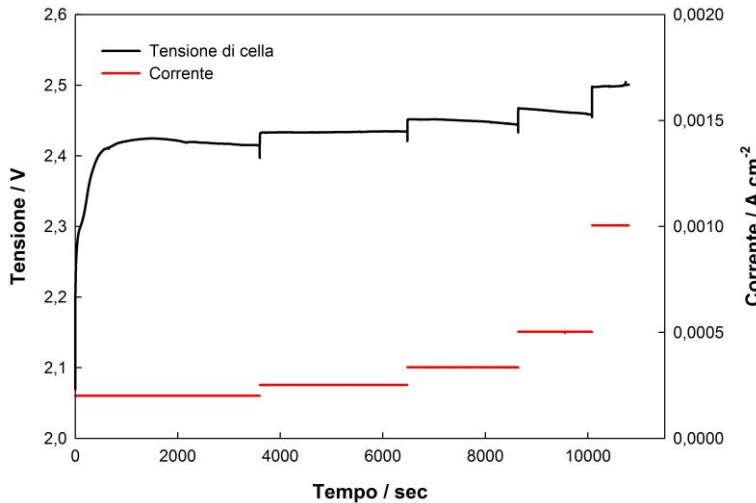


Figura 3.10: Prima carica della batteria effettuata a corrente crescente.

3.1.1.2 Funzionamento a 1C

In **Figura 3.11** è riportato l'andamento della capacità specifica e dell'efficienza all'aumentare dei cicli di carica/scarica a 1C. Tale grafico mostra un aumento rapido nei primi 50 cicli della capacità specifica dell'elettrodo, indicativo di un aumento del grado di utilizzazione del materiale attivo. Al ciclo 50 è stata trovata una capacità specifica di circa 185 mAh/g, cui corrisponde un'efficienza del 83%, e tale valore rimane praticamente stabile per i successivi 400 cicli. Questi valori sono ampiamente soddisfacenti se confrontati con quelli delle batterie commerciali che raggiungono un'efficienza massima del 50% a velocità più basse.

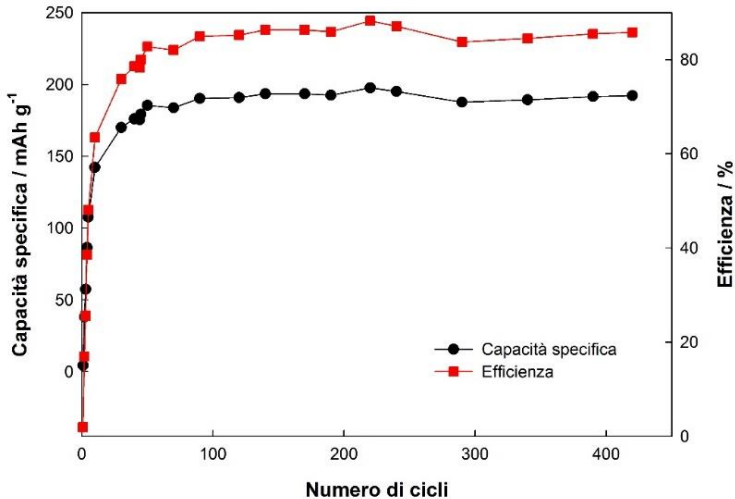


Figura 3.11: Andamento della capacità specifica e dell'efficienza (grado di utilizzazione del materiale attivo catodico) al variare del numero di cicli per una batteria dimostrativa a scala di laboratorio con elettrodo positivo nanostrutturato.

Nella **Figura 3.12 a)** sono riportate le curve di carica relative ai primi cicli di carica del PbO₂ nanostrutturato. La tensione di carica è abbastanza costante nel tempo e, con l'aumento del numero di cicli, la tensione media di carica si abbassa passando da 2.33V del ciclo 5 a 2.25V del ciclo 50. Le curve di scarica di **Figura 3.12 b)** mostrano un progressivo aumento della carica drenata all'aumentare del numero di cicli. Inoltre le curve presentano una bassissima pendenza, cioè una tensione di scarica praticamente costante nel tempo, con notevoli vantaggi per le possibili applicazioni, in quanto viene drenata un'elevata carica specifica a tensione costante. Questo risultato è la diretta conseguenza dell'alta area superficiale dell'elettrodo: infatti la reazione elettrochimica di conversione da PbO₂ a PbSO₄ avviene su tutta la massa attiva grazie alla migliore permeazione dell'acido solforico negli strati più interni dell'elettrodo, determinando alte efficienze di scarica. In pratica, per effetto della ciclizzazione, come si vedrà meglio in seguito, migliora notevolmente la bagnabilità

della massa porosa che a sua volta migliora il grado di utilizzazione del materiale attivo.

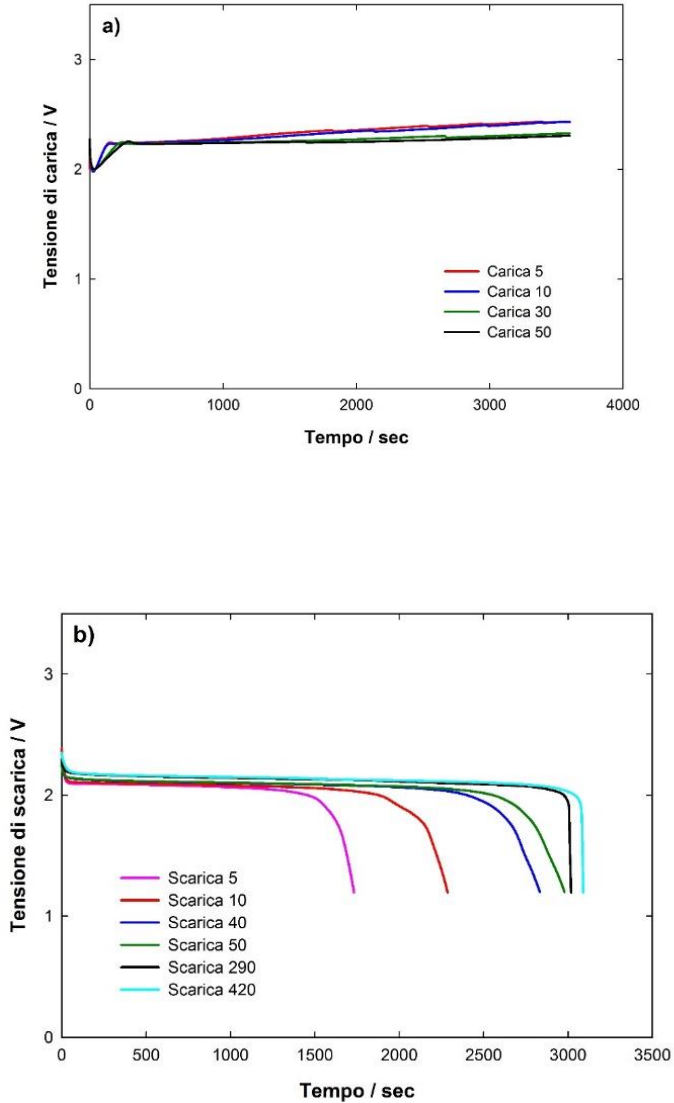


Figura 3.12: a) Curve di carica e b) curve di scarica di una batteria con PbO₂ nanostrutturato a 1C.

Le ottime prestazioni delle batterie assemblate con PbO_2 nanostrutturato sono evidenziate nella **Tabella 3.1** dove sono riportate le tensioni medie di scarica a cicli differenti. Si osserva un innalzamento graduale della tensione di scarica che, insieme con la capacità specifica progressivamente crescente, permette di drenare un'energia specifica via via più elevata.

Tabella 3.1: Tensione media di scarica.

Numero di ciclo	Tensione media di scarica / V
5	2.02
10	2.02
40	2.04
50	2.04
290	2.12
420	2.13

Il miglioramento delle prestazioni sotto ciclizzazione è associato al miglioramento della bagnabilità della massa porosa di PbO_2 in seguito alla sua variazione morfologica. Questo comportamento, ben noto come una delle peculiarità delle batterie al piombo [5], è stato confermato da analisi al microscopio elettronico. Nella **Figura 3.13** sono riportate le micrografie a diversi ingrandimenti del PbO_2 dopo un primo ciclo completo di carica e scarica. In particolare l'immagine a) mostra la sezione dell'elettrodo in cui è possibile notare la netta distinzione tra il collettore di corrente, che è rimasto inalterato, ed i nanowire che hanno cambiato la loro morfologia acquisendo una rugosità che non presentavano prima del test. In particolare, a più alti ingrandimenti si osserva che la porosità del materiale è aumentata (immagine b) mentre i nanowire, da compatti e lisci, sono diventati molto rugosi (immagini c e d). Questa morfologia determina un miglioramento delle prestazioni della batteria, associato ad un incremento della bagnabilità della materia attiva oltre che ad un aumento della superficie attiva.

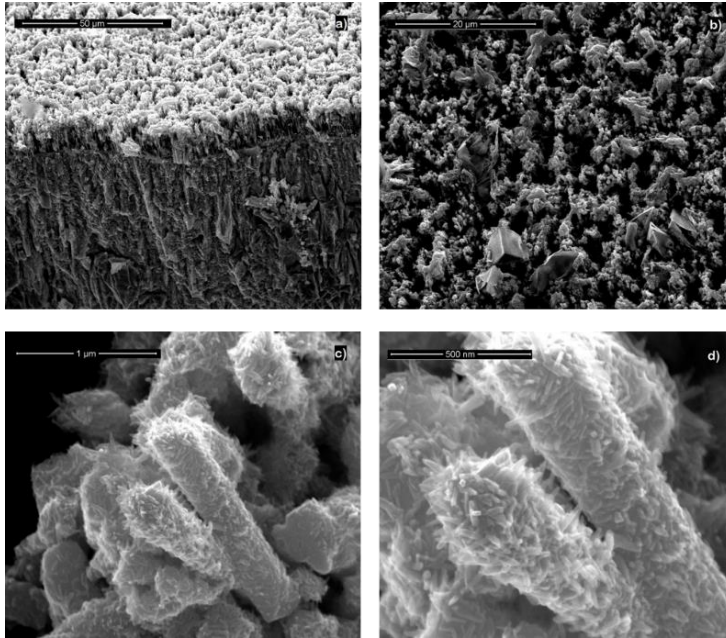


Figura 3.13: Micrografie dell'elettrodo di PbO_2 dopo un primo ciclo di carica e scarica a 1C.

La morfologia degli elettrodi continua a cambiare con la ciclizzazione ed in particolare, dopo 100 cicli è stata riscontrata la morfologia di **Figura 3.14**. Nell'immagine a) è riportata la sezione dell'elettrodo, con la misura dello spessore del collettore di corrente, che è rimasto inalterato dopo i 100 cicli di carica e scarica. Inoltre, si vede chiaramente una morfologia pressoché simile a quella iniziale, dove i fasci dei nanowire sono ancora ben visibili anche se hanno una rugosità ben più marcata. Sulla superficie dell'elettrodo (**Figura 3.14 b**)), sono visibili dei macrocristalli di solfato di piombo mentre le immagini c) e d) mostrano, a diversi ingrandimenti, la presenza di nanowire e di aggregati di solfato di piombo.

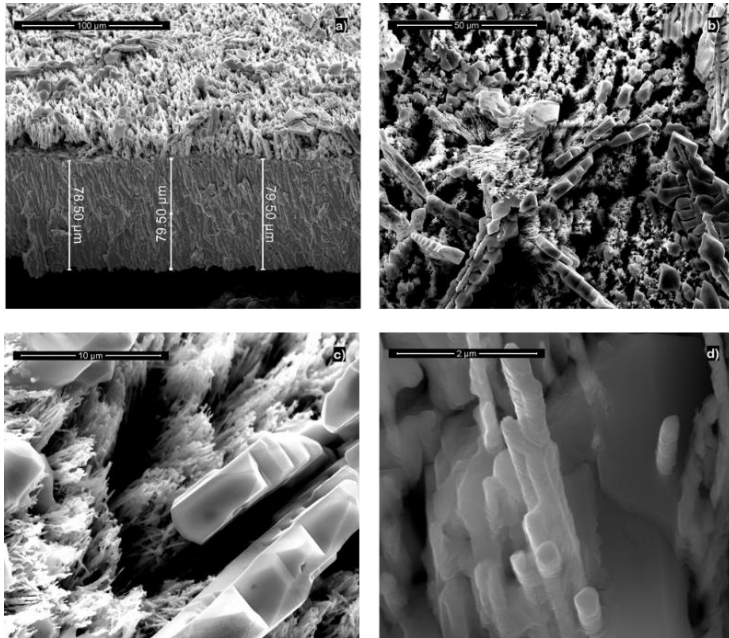


Figura 3.14: Morfologia dell'elettrodo nanostrutturato dopo 100 cicli di carica/scarica.

Le misure di angolo di contatto su questi elettrodi hanno fornito un valore di circa 18° , indicativo di un netto aumento della bagnabilità (**Figura 3.15**).

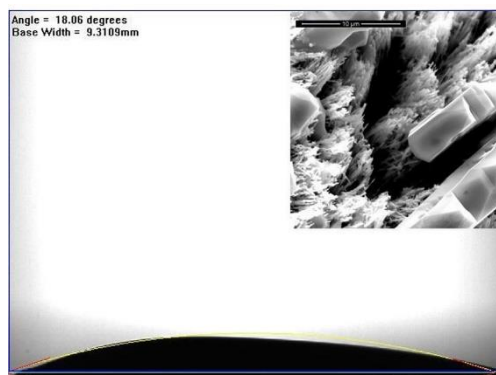


Figura 3.15: Misura di bagnabilità dopo 100 cicli.

Sulla base di questi risultati si può concludere che le nanostrutture formate per elettrodeposizione in template modificano la loro morfologia sotto ciclizzazione, generando in-situ una porosità che non è possibile ottenere con altri metodi. Inoltre, e questo è certamente l'aspetto più rilevante, l'aumento di volume durante la scarica non interrompe la continuità elettrolitica tra il materiale attivo dell'elettrodo ed il collettore di corrente, assicurando un elevato grado di utilizzazione del materiale attivo. Questa è forse la più grossa differenza con le piastre commerciali, dove l'aumento di volume associato alla reazione di conversione interrompe la continuità elettrolitica tra la griglia e le regioni più distanti, abbassando fino al 50% il grado di utilizzazione del materiale attivo, con le correlate conseguenze sulle prestazioni. Anche per limitare queste criticità, le piastre commerciali vengono ciclitate a basse velocità.

3.1.1.3 Funzionamento ad elevate C-rate

Sulla base dei soddisfacenti risultati trovati conducendo i test a 1C (velocità di ciclizzazione in 1h), si è ritenuto significativo, per disporre di un più completo quadro di prestazioni, testare le batterie a più elevate velocità di carica e scarica (da 2C a 10C) per valutarne la stabilità e la durata in queste condizioni. Come riportato nei valori di targa, gran parte delle batterie commerciali vengono testate a C/5 (carica e scarica in 5ore) essendo improponibili, con la tecnologia attuale, velocità di 30 minuti (2C) o addirittura 6 minuti (10C). Al contrario, come evidenziato nel seguito, queste velocità di ciclizzazione sono state raggiunte mediante l'utilizzo di elettrodi nanostrutturati, perché sono in grado di sostenere scariche profonde senza solfatazione permanente che, come riportato nel capitolo precedente, rappresenta una delle principali cause di fine vita della batteria. Nei test a queste velocità, la tensione di cut-off è stata mantenuta a 1.2V con lo scopo di poter meglio confrontare i risultati con gli altri test. Anche in questo caso è stato usato un separatore tipo AGM ed una piastra di Pb

commerciale ad elevata capacità. Per tutte le velocità testate (2C, 5C e 10C) sono state calcolate le efficienze di scarica e sono state analizzate le curve di carica e scarica. Infine, gli elettrodi sono stati caratterizzati al SEM per valutarne la variazione morfologica. Anche in questo caso la prima carica è stata effettuata seguendo il metodo precedentemente descritto, ossia applicando una corrente crescente a step, facendo circolare complessivamente la carica gravimetrica. In particolare, sono state seguite due differenti procedure: in un caso la corrente è stata incrementata a step fino alla corrente di ciclizzazione prescelta corrispondente a 2C, 5C o 10C; alternativamente, la corrente è stata incrementata fino alla corrente corrispondente a 1C, a cui seguono 100 cicli a questa velocità (fase di condizionamento per stabilizzare la morfologia e la bagnabilità delle nanostrutture). Conclusi i 100 cicli a 1C, la velocità è stata aumentata al valore desiderato di 2C, 5C o 10C. La scelta dei 100 cicli a 1C come fase di condizionamento trova la sua giustificazione nei risultati precedenti che hanno mostrato la necessità di effettuare almeno 50 cicli per ottenere un funzionamento stabile della batteria con alte efficienze di scarica, in conseguenza alla stabilizzazione morfologica dell'elettrodo.

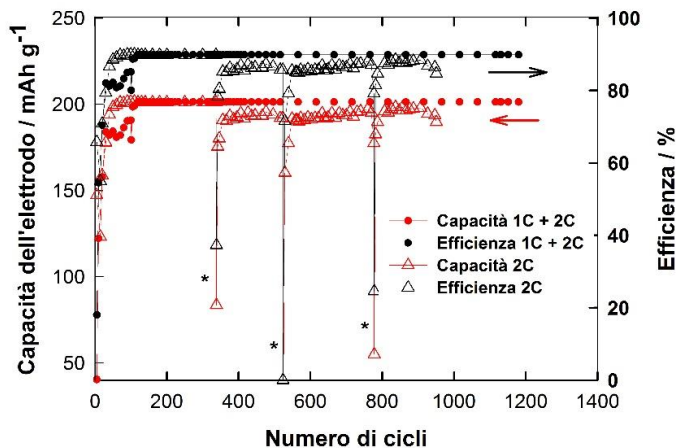


Figura 3.16: Capacità ed efficienza in funzione del numero di cicli di una batteria piombo-acido con elettrodo positivo nanostrutturato ciclata a 2C, con (1C+2C) e senza (2C) condizionamento iniziale.

La **Figura 3.16** mostra le curve relative alla capacità di scarica-efficienza in funzione del numero di cicli alla velocità 2C. In particolare è possibile fare il confronto delle prestazioni seguendo le due tipologie di carica: le curve marcate 2C indicano che la nella prima carica la corrente è stata incrementata a step fino al valore corrispondente a 2C, mentre l'indicazione 1C+2C si riferisce alle batterie i cui elettrodi nanostrutturati sono stati soggetti alla fase di condizionamento a 1C. In quest'ultimo caso, in accordo con i risultati relativi a 1C, entro i primi cento cicli si ha una stabilizzazione delle prestazioni della batteria con il raggiungimento di una capacità di circa 190 mAh/g cui corrisponde un'efficienza del 85%. In particolare, a partire dal ciclo n. 30 si ha un'efficienza superiore all'80%. Quando, conclusi i 100 cicli a 1C, la velocità di ciclizzazione viene incrementata al valore corrispondente a 2C, nel primo ciclo si manifesta un abbassamento dell'efficienza del 5%, ma in pochissimi cicli si raggiunge l'efficienza massima (90%-201mAh/g) che si mantiene costante fino al 1180° ciclo.

Nel caso di assenza della fase di condizionamento, cioè ciclizzazione direttamente a 2C, l'efficienza si stabilizza dopo pochi cicli al massimo valore e lo mantiene pressoché costante fino all'interruzione del test, al ciclo n. 951. Un aspetto da sottolineare, in questo caso, è legato ai punti indicati con l'asterisco: infatti, durante il test, sono state effettuate delle interruzioni dell'alimentazione elettrica, protratte per alcuni giorni (dai 2 ai 5 giorni), per simulare un funzionamento discontinuo del dispositivo. In tutti i casi è stata osservata un recupero delle prestazioni entro pochi cicli dalla ripartenza, indice di una scarsa tendenza dell'elettrodo a solfatazione permanente.

In **Figura 3.17** sono riportate le curve di carica/scarica relativi ai cicli 5-50 della batteria che non ha subito il condizionamento iniziale; dalle curve di carica si evince un abbassamento della tensione media di carica con l'aumento del numero di cicli, mentre dalle curve di scarica si osserva un miglioramento della capacità drenata ed un aumento della tensione media di scarica, che si stabilizza a 2.06V.

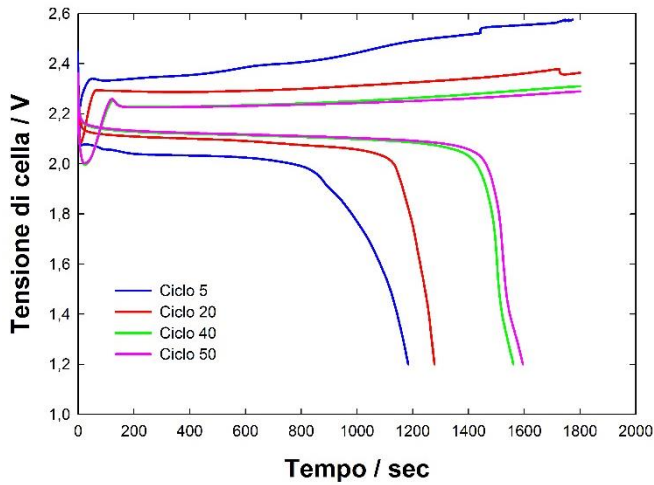


Figura 3.17: Curve di carica e scarica a 2C (senza condizionamento).

Se invece viene effettuato il condizionamento iniziale, le curve di carica e scarica a 2C si stabilizzano entro 20 cicli, mantenendo una scarica a una tensione costante di circa 2.1 V fino all'interruzione del test al ciclo n. 1600 (**Figura 3.18**).

Le tensioni di carica e scarica ai diversi cicli per una batteria sottoposta a condizionamento iniziale sono riportate in **Tabella 3.2**, dove si osserva un graduale aumento della tensione media di scarica (da 2.06 a 2.17V al 100° ciclo) mentre la tensione di carica si mantiene costante a circa 2.3V.

Confrontando i risultati relativi a batterie stabilizzate e non, si può concludere che il condizionamento iniziale ha un effetto benefico perché stabilizza il funzionamento della batteria per oltre 1000 cicli, che corrisponde alla durata del test. Infatti le tensioni di scarica e di carica si stabilizzano rapidamente al valore rispettivo di 2.17 e 2.3 V senza subire ulteriori modifiche nel corso del test. Invece, senza condizionamento iniziale, si osservano tensioni medie di carica più alte nei primi cicli, che raggiungono

quasi 2.6V, a cui si innesca lo sviluppo di ossigeno, cui segue un'efficienza di scarica più bassa.

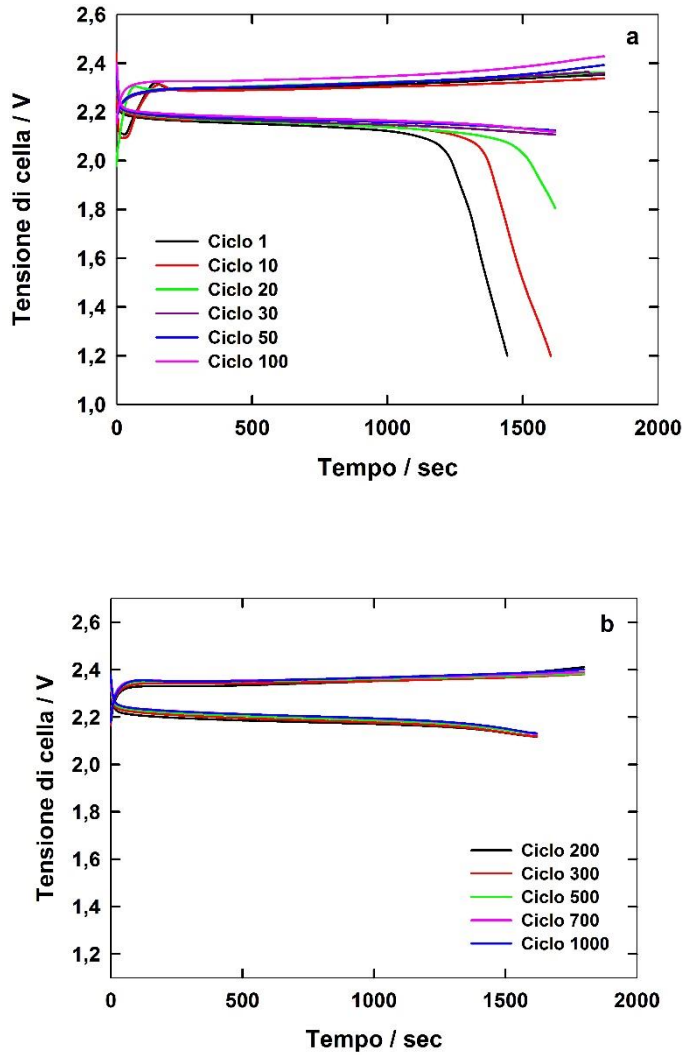


Figura 3.18: Curve di carica/scarica a 2C (test con condizionamento); a) cicli 1-100, b) cicli 200-1000.

Tabella 3.2: Tensioni medie di carica e scarica a 2C.

Numero di ciclo	Tensione media di carica/ V	Tensione media di scarica / V
1	2.31	2.06
10	2.29	2.06
20	2.32	2.13
30	2.32	2.15
50	2.32	2.16
100	2.35	2.17

In **Figura 3.19** è riportata la morfologia dell'elettrodo con condizionamento dopo 1080 cicli di carica e scarica a 2C.

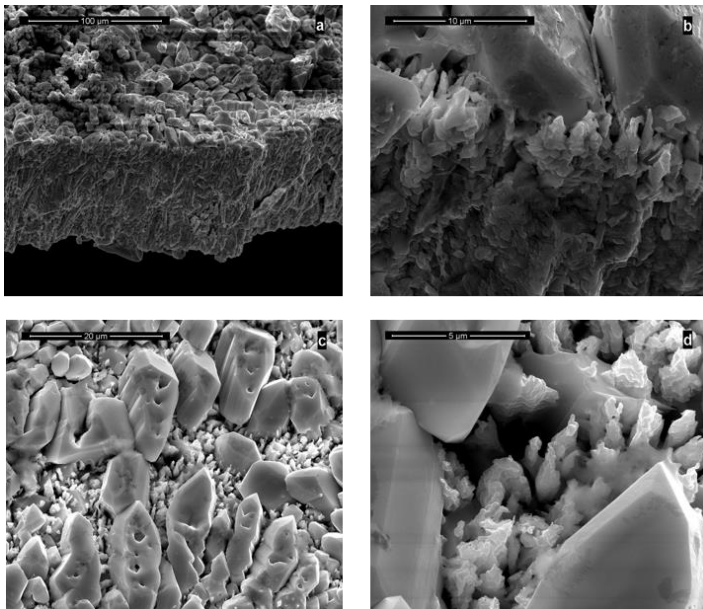


Figura 3.19: Morfologia di un elettrodo di PbO_2 dopo 1080 cicli a 2C con condizionamento; a) e b) sezione trasversale; c) e d) vista dall'alto.

In particolare nelle immagini a) e b) è riportata la sezione trasversale ed è evidente una netta distinzione tra il collettore di corrente, che appare integro, compatto ed uniforme nelle dimensioni, e la parte nanostrutturata, costituita da una morfologia completamente diversa da quella iniziale ma in cui si possono riconoscere delle strutture aghiformi verosimilmente derivanti dai nanowire iniziali. Nelle figure c) e d) si possono distinguere sulla superficie dell'elettrodo macrocristalli di solfato di piombo di dimensioni di circa $10\mu\text{m}$.

Grazie a questa morfologia, con i nanowire che assumono una rugosità che massimizza l'area di contatto tra massa attiva ed elettrolita, e grazie alla porosità che permette un'ottima permeazione dell'elettrolita all'interno del materiale attivo, si riescono a drenare elevate energie specifiche, ottenendo alte efficienze e lunghi tempi di vita.

Testi analoghi sono stati condotti alla velocità di 5C (carica e scarica in 12 minuti). Anche in questo caso sono state confrontate le prestazioni ottenute seguendo le due diverse procedure di carica iniziale. Nel caso di elettrodi condizionati a 1C, si osserva che nei primi cicli a questa velocità si raggiunge il consueto valore di capacità pari a circa 180 mAh/g. Quando alla conclusione dei 100 cicli di condizionamento la velocità viene innalzata a 5C, si osserva una perdita di capacità del 12%, che però viene recuperata dopo pochissimi cicli, stabilizzandosi a 200 mAh/g per tutta la durata del test (circa 1400 cicli). Questa diminuzione di capacità, osservata all'aumentare della velocità, ed il successivo recupero entro pochi cicli rappresenta una sorta di effetto memoria della morfologia dell'elettrodo, che si modifica con un certo ritardo alla nuova velocità imposta.

Per i test effettuati a 5C senza condizionamento iniziale, si osserva, analogamente a quanto visto per quelli a 2C, un rapido incremento della capacità di scarica fino al raggiungimento della massima capacità al ciclo n. 50, che viene mantenuta per tutta la durata del test paria a circa 1000 cicli (**Figura 3.20**).

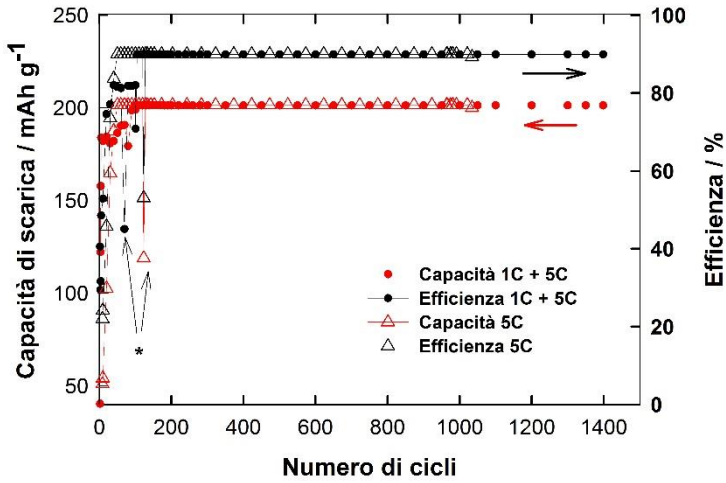


Figura 3.20: Capacità ed efficienza in funzione del numero di cicli di una batteria piombo-acido con elettrodo positivo nanostrutturato ciclata a 5C, con (1C+5C) e senza (5C) condizionamento iniziale.

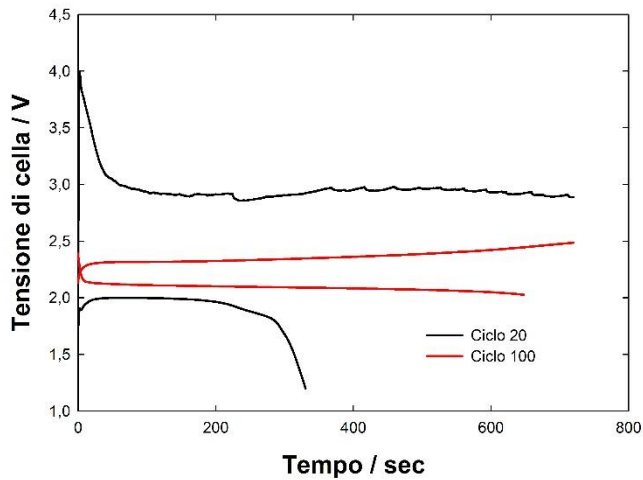


Figura 3.21: Curve di carica e scarica a 5C senza condizionamento.

La **Figura 3.21** mostra le curve di carica e scarica relative alla batteria con elettrodo nanostrutturato di PbO_2 che è stata ciclata a 5C senza condizionamento iniziale a 1C. In particolare sono riportate le curve al ciclo 20 ed al ciclo 100, da cui è possibile vedere come si modificano con l'aumento del numero di cicli. Prima di raggiungere la massima efficienza (ciclo 20), la tensione media di carica è abbastanza alta (2.96V) cui segue una tensione media di scarica di 1.90V. Dal ciclo 100 le prestazioni si stabilizzano, con tensioni medie di carica e di scarica rispettivamente di 2.36 e 2.08V.

Con il condizionamento iniziale, invece, la tensione di carica a 5C si mantiene fin dai primi cicli sotto i 2.6V (**Figura 3.22**). La prima carica presenta dei “gradini”, probabilmente dovuti al distacco delle bolle del gas prodotto in seguito all'aumento della corrente di carica. Dopo questo riadattamento alle nuove condizioni di ciclizzazione, si ha una stabilizzazione delle prestazioni.

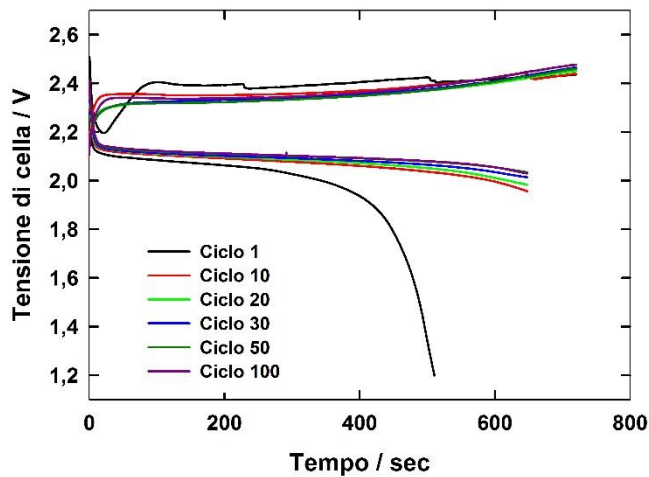


Figura 3.22: Curve di carica e scarica dal ciclo 1 al ciclo 100 a 5C, dopo condizionamento.

La **Tabella 3.3** mostra le tensioni medie di carica e scarica per i primi 100 cicli a 5C. Si osserva che la tensione di carica si mantiene praticamente costante a 2.36 ± 0.01 V,

mentre quella di scarica progressivamente aumenta da 1.97 V (1° ciclo) a 2.09 V (100° ciclo) indicando un miglioramento delle prestazioni.

Tabella 3.3: Tensioni medie di carica e scarica a 5C.

Numero di ciclo	Tensione media di carica/ V	Tensione media di scarica / V
1	2.39	1.97
10	2.37	2.04
20	2.36	2.08
30	2.36	2.08
50	2.35	2.09
100	2.37	2.09

L'analisi al microscopio elettronico ha evidenziato le morfologie riportate in **Figura 3.23**.



Figura 3.23: Micrografie a diversi ingrandimenti dell'elettrodo dopo ciclizzazione a 5C.

Si osserva un elevato grado di porosità, come mostrato in dettaglio dalle immagini b) e c) ottenute ad alto ingrandimento.

Anche i test a 10C sono stati condotti effettuando le due modalità di carica, ossia con e senza i 100 cicli di condizionamento a 1C. A differenza delle velocità 2C e 5C, a 10C non si è osservata una significativa differenza tra le due procedure in termini di capacità specifica e di efficienza di scarica. La **Figura 3.24** mostra chiaramente questo comportamento con una capacità specifica di 200 mAh/g dopo circa 100 cicli, che corrisponde ad un'efficienza di circa il 90%. Nonostante l'assenza di differenze nel condurre la prima carica, è preferibile seguire la procedura con condizionamento perché è stato visto che l'incremento della corrente fino a 10C, ancorché a step, provoca un iniziale vigoroso sviluppo di gas con conseguente frequente danneggiamento dell'elettrodo, anche permanente. Quando, dopo il ciclo n.100 a 1C, la corrente viene aumentata a 10C si registra una perdita di capacità dell'ordine del 20%, maggiore del caso a 2C e 5C, che, anche in questo caso, viene recuperata entro pochi cicli.

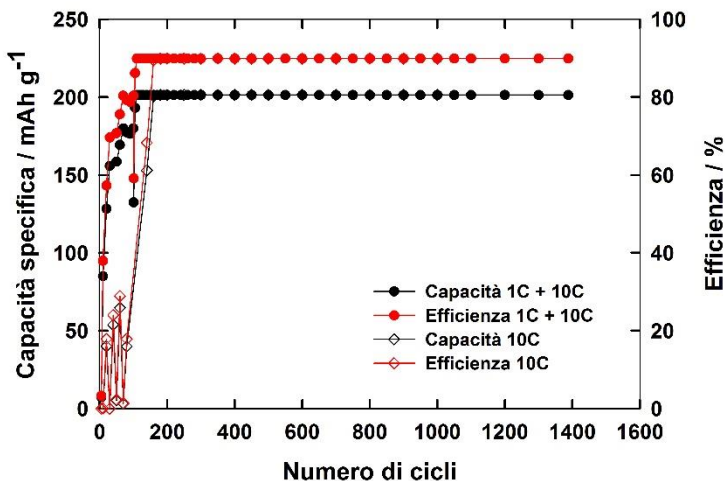


Figura 3.24: Capacità ed efficienza in funzione del numero di cicli a 10C.

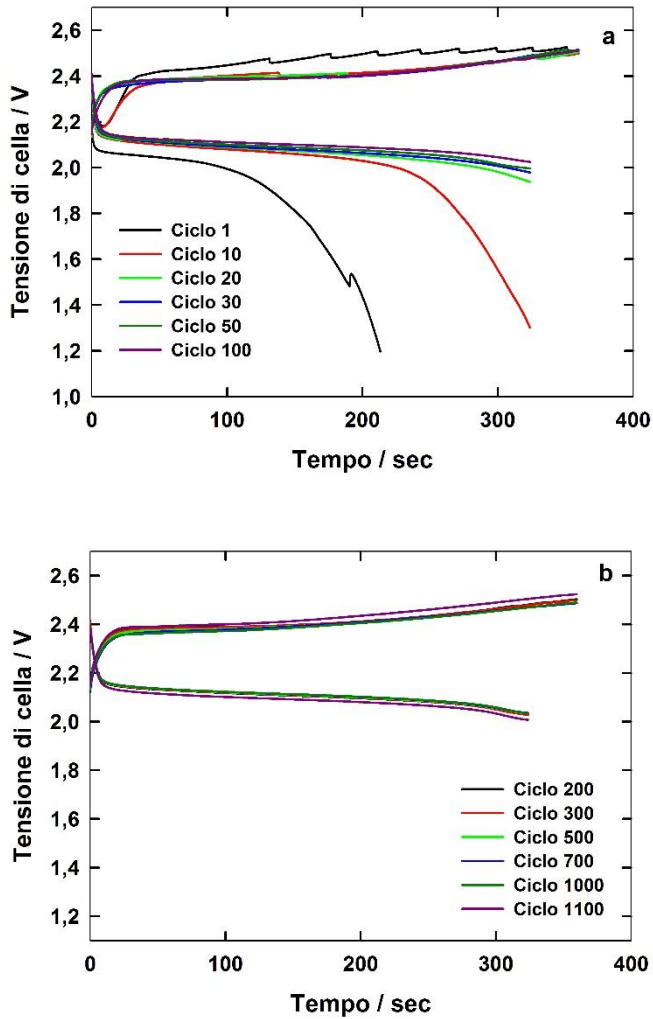


Figura 3.25: Curve di carica e scarica a 10C a) dal ciclo 1 al ciclo 100 e b) dal ciclo 200 al ciclo 1100.

La carica 1 procede a gradini (**Figura 3.25 a**), come a 5C, a causa del distacco delle bolle di ossigeno formate in seguito all'elevato valore di tensione di carica associata

alla corrente corrispondente a 10C. La prima scarica raggiunge il cut-off (1.2 V) mentre dal ciclo 10 non viene più raggiunto sebbene la tensione finale di scarica sia di 1.3V. Al ciclo 20, come si può osservare in **Figura 3.25 a**), si raggiunge la massima capacità di scarica ed una tensione finale di scarica di 1.93V, ossia si ha una tensione di scarica costante che significa un'alta energia drenabile dal sistema.

Tabella 3.4: Tensione media di carica e scarica a 10C

Numero di ciclo	Tensione media di carica/ V	Tensione media di scarica / V
1	2.46	1.87
10	2.41	1.97
20	2.41	2.06
30	2.41	2.07
50	2.41	2.08
100	2.41	2.09

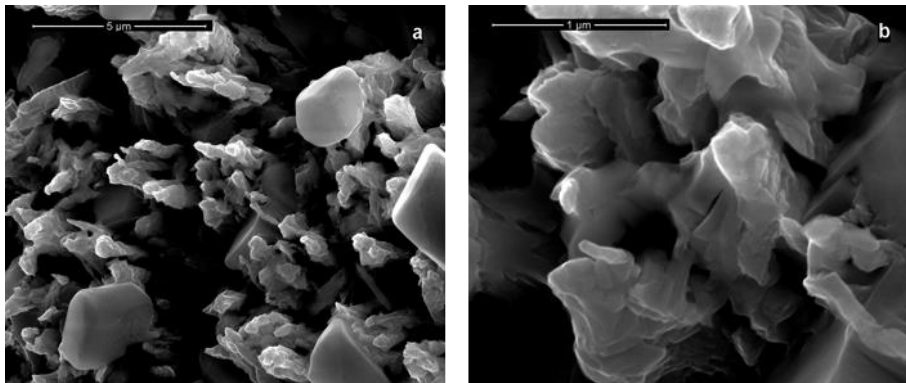


Figura 3.26: Morfologia dell'elettrodo post cicli a 10C.

Le immagini di **Figura 3.26** riportano la morfologia dell'elettrodo post ciclizzazione a 10C. Si tratta, anche in questo caso, della tipica morfologia ottenuta a partire dalle nanostrutture, caratterizzata da un'alta porosità.

L'analisi dei risultati relativi alle diverse velocità permette di concludere che i 100 cicli di condizionamento a 1C sono necessari per evitare il raggiungimento di tensioni di carica troppo elevate che potrebbero danneggiare permanentemente l'elettrodo stesso. Apparentemente il condizionamento iniziale allunga i tempi per la messa in esercizio della batteria; tuttavia va considerato che questo parametro va ottimizzato perché, in realtà, all'aumentare della C-rate la massima efficienza di scarica è raggiunta prima del completamento dei 100 cicli. Inoltre, con riferimento al processo attuale di produzione delle batterie piombo-acido, si deve considerare che il processo di curing e di formazione delle piastre allunga significativamente il tempo per l'uscita della batteria dal ciclo di produzione. L'esecuzione di 100 cicli richiede, in pratica, una settimana di tempo, cioè un tempo del tutto confrontabile con quello richiesto dal processo tradizionale delle batterie al piombo ed assolutamente accettabile visto le elevatissime prestazioni che si riescono ad ottenere. In pratica, la tensione finale di scarica si mantiene sopra i 2V per tutte le velocità testate, con una curva di scarica praticamente piatta pur ad elevatissime correnti (10C), la qual cosa non è ottenibile con le attuali batterie commerciali, se non a velocità bassissime tipo C/20 o C/24 (scarica in 20 o 24 ore).

La **Figura 3.27** mostra il confronto delle curve di scarica alle diverse velocità di ciclizzazione. Per una migliore comprensione del confronto bisogna considerare che ciascuna curva si caratterizza per un differente valore di corrente, per cui la caduta di tensione iniziale è legata ai diversi valori di sovratensione che, ovviamente, sono maggiori a 10C rispetto a 2C.

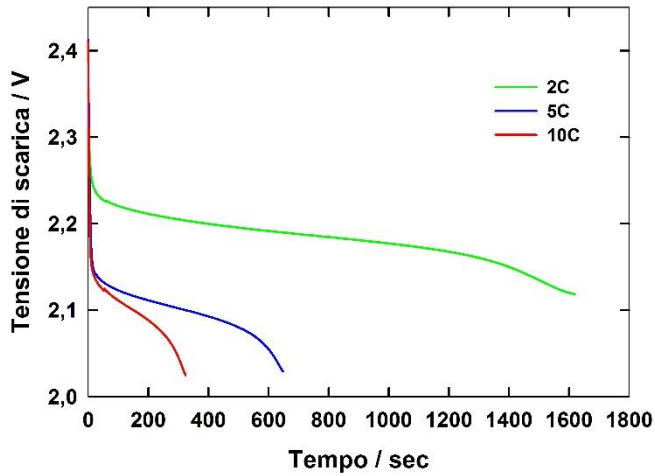


Figura 3.27: Confronto delle curve di scarica a diversa velocità

Nella **Tabella 3.5** sono riportati alcuni dei principali dati che riassumono il comportamento di un elettrodo nanostrutturato di PbO_2 quando viene fatto ciclare ad alte C-rate (2C, 5C e 10C) dopo un periodo di condizionamento di 100 cicli a 1C.

Tabella 3.5: Dati sulle batterie con PbO_2 nanostrutturato ciclato a differenti C-rate, dopo un periodo di condizionamento a 1C.

	2C	5C	10C
η al ciclo 101	80%	71%	59%
N° di ciclo in cui $\eta=90\%$	112°	103°	105°
Tensione di carica al plateau	2.31±0.030V	2.330±0.010V	2.380±0.010V
Tensione di fine carica	2.355±0.030V	2.450±0.010V	2.510±0.010V
Tensione di scarica al plateau	2.185±0.025V	2.11±0.01V	2.100±0.025V
Tensione di fine scarica	2.125±0.005V	1.995±0.035V	1.970±0.030V

In tutti i casi sono stati raggiunti più di 1000 cicli senza segni di fading nelle prestazioni. Questi risultati mostrano, nel loro insieme, che le batterie costituite da un elettrodo nanostrutturato di PbO_2 presentano prestazioni estremamente significative, connesse soprattutto alla elevata velocità di ciclizzazione. In pratica, ad esempio, operando con velocità di carica/scarica di 12 minuti (5C) si riesce a utilizzare il materiale attivo al 90% con variazioni di tensione tra inizio e fine scarica di appena 0.11 V. Inoltre, un aspetto molto interessante consiste nel tempo di vita della batteria che è superiore a 1000 cicli nonostante le severe condizioni di funzionamento. A queste caratteristiche vanno aggiunti l'estrema sicurezza, l'economicità e la pressoché completa riciclabilità delle batterie al piombo. In particolare la tecnologia attuale consente un recupero dei materiali costituenti una batteria piombo-acido dell'ordine del 90%. Questi risultati sono di estremo interesse per tutte le possibili applicazioni di sistemi di accumulo di energia dove il peso non è un fattore vincolante.

3.1.1.4 Test a bassa concentrazione di acido solforico

Nelle batterie piombo acido, l'acido solforico viene considerato il terzo componente del materiale attivo perché fornisce gli ioni SO_4^- durante la scarica quindi la sua concentrazione deve essere prioritariamente valutata sulla base della stechiometria delle reazioni di conversione. Nelle batterie commerciali viene impiegato acido solforico 5M, corrispondente ad una densità di 1.28 g/cm^3 . Assicurata la massa minima che garantisca la conversione degli elettrodi ($0.220 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{g}$ materiale attivo solido), questo valore è il risultato di un'ottimizzazione di diversi parametri. Infatti, la concentrazione dell'acido solforico deve essere tale da garantire una buona conducibilità dell'elettrolita; tuttavia non deve essere molto elevata perché:

- provocherebbe il deterioramento del separatore,
- favorirebbe l'autoscarica della batteria;

- provocherebbe la corrosione della griglia;
- risulterebbe accentuato l'inconveniente della stratificazione dell'acido con conseguente disuniformità nell'utilizzazione del materiale attivo.

La stratificazione dell'acido all'interno della batteria è una conseguenza della disuniforme distribuzione di corrente in una piastra. Tale disuniformità è dovuta al fatto che ciascuna piastra è disposta verticalmente ed è collegata ad un'estremità con il collettore di corrente. In conseguenza di questa geometria, la corrente è più intensa nelle zone sommitali della piastra e meno intensa nelle zone più distanti dal collettore di corrente. Poiché H_2SO_4 partecipa alle reazioni di conversione, si ha che la sua concentrazione varia lungo la direzione verticale. Ad esempio, nella fase di scarica la concentrazione è inferiore nelle regioni prossime al collettore di corrente e va aumentando verso il basso. La conseguenza ultima è che si ha una disuniforme utilizzazione del materiale attivo. Proprio per questo motivo Guo et al. [6] hanno messo a punto dei sensori in grado di monitorare la variazione di concentrazione durante le operazioni di carica e scarica; un altro approccio è stato quello di immobilizzare l'elettrolita nel separatore per ridurre la stratificazione dell'acido, sebbene questa soluzione non possa risolvere completamente il problema [7]. Inoltre la concentrazione dell'acido influenza la tensione a circuito aperto, la resistività elettrica, la passivazione del PbO_2 e la solubilità del PbSO_4 .

Per avere una buona conducibilità elettrica, la densità dell'elettrolita deve essere compresa tra 1.1 ed 1.3 g/cm^3 , mentre è necessario non superare 1.28 g/cm^3 per garantire una lunga vita alla batteria, inibendo la passivazione del PbO_2 ed aumentando la solubilità del PbSO_4 .

Poiché nel caso del PbO_2 nanostrutturato si realizza una profonda permeazione della materia attiva da parte dell'elettrolita, si è ritenuto utile esplorare le prestazioni del sistema abbassando la concentrazione di acido al fine, essenzialmente, di garantire una vita più lunga all'elettrodo avendo in parte inibito l'autoscarica del catodo.

Per i test è stata scelta una concentrazione 1M, corrispondente ad una densità di 1.053 g/cm³. Questa concentrazione certamente garantisce l'apporto di massa per una completa conversione degli elettrodi durante i processi di scarica e assicura una buona conducibilità elettrica. Come nei test precedenti, l'elettrodo di PbO₂ nanostrutturato è stato assemblato in una configurazione a zero gap con un separatore tipo AGM ed una piastra di Pb ad elevata capacità. La prima carica è stata effettuata imponendo, come nei test precedenti, il graduale aumento della corrente da C/5 a 1C, facendo circolare complessivamente la carica gravimetrica dell'elettrodo. I risultati sono stati confrontati con una batteria identica ma con acido solforico 5M.

In **Figura 3.28** sono riportate, in funzione del numero di cicli, le curve di efficienza e di capacità specifica drenata durante la scarica per i sistemi 1 e 5M. Da questo confronto si ricava che dopo circa 60 cicli sono migliori le prestazioni delle batterie con acido 5M, anche se nella regione intorno a 500 cicli le prestazioni tendono ad uniformarsi, a supporto che la più bassa concentrazione di acido dispiega i suoi effetti positivi ad elevato numero di cicli.

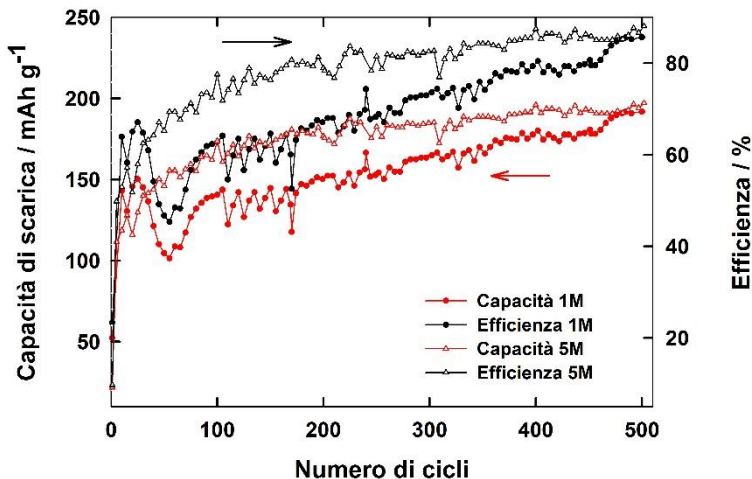


Figura 3.28: Capacità specifica di scarica ed efficienza in funzione del numero di cicli per differenti concentrazioni dell'acido solforico.

La regione a bassi numeri di cicli, in particolare entro i 60 cicli, mostra risultati non univocamente spiegabili. Come mostrato chiaramente nella **Figura 3.29** le curve presentano massimi e minimi fino a poco sopra i 40 cicli dove si osserva che le curve relative all'acido 1M evidenziano prestazioni meno soddisfacenti dei sistemi con acido 5M. Peraltro questa regione è di scarso interesse da un punto di vista operativo avendo considerato i primi 100 cicli come una fase di condizionamento del sistema.

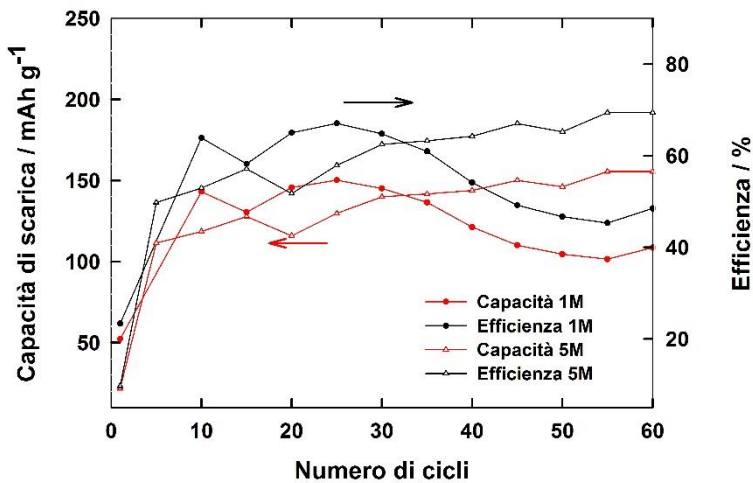


Figura 3.29: Confronto capacità di scarica ed efficienze nei primi 60 cicli.

In **Figura 3.30** è riportato il confronto delle curve di carica e scarica al ciclo 100; da queste curve sono ancor più evidenti le differenze dovute alla concentrazione dell'acido solforico: la caduta iniziale di tensione è di circa 0.14 V in H₂SO₄ 1M, contro i 0.050 V della batteria con acido 5M. Per quanto riguarda la fase di carica con soluzione di H₂SO₄ 1M, si può osservare un aumento di tensione fino ad un valore prossimo ai 2.13V che si mantiene costante fino alla fine della carica. Anche in fase

di carica, la prestazione della batteria con acido 5M appare più soddisfacente di quella con acido 1M.

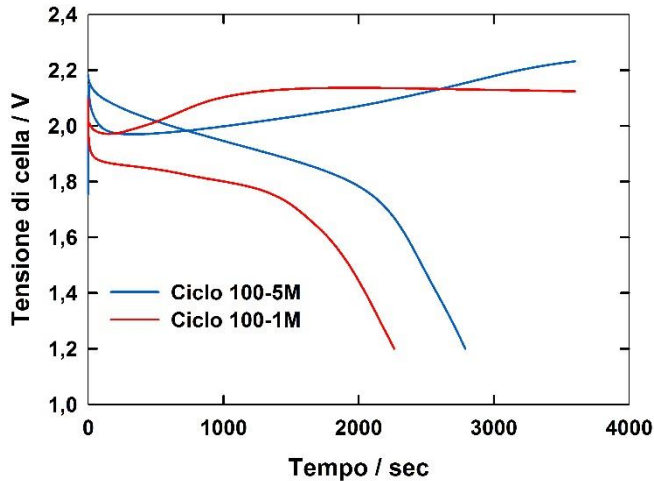


Figura 3.30: Curve di carica/scarica al ciclo 100.

Alla fine del test l'elettrodo di PbO_2 nanostrutturato è stato analizzato al microscopio elettronico e le relative micrografie sono mostrate nella **Figura 3.31**. Le immagini a) b) e c) mostrano la sezione dell'elettrodo a diversi ingrandimenti, da cui si può vedere che lo spessore del collettore di corrente rimane inalterato in tutta la sua lunghezza. La **Figura 3.31 c)** mostra, ad elevato ingrandimento, la demarcazione tra il collettore di corrente e la massa nanostrutturata costituita, come si vede meglio nella **Figura 3.31 d)**, da micro-cristalli di solfato di piombo ed una massa molto porosa che favorisce la permeazione dell'acido solforico garantendo alte efficienze ed elevato tempo di vita.

Questo risultato è tanto più importante se si considerano le condizioni a cui ha lavorato l'elettrodo. La concentrazione di acido solforico 1M è molto bassa, al limite

dell'utilizzo per le batterie al piombo acido; nonostante ciò l'elettrodo ha lavorato per oltre 500 cicli con efficienze superiori a quelle delle batterie commerciali.

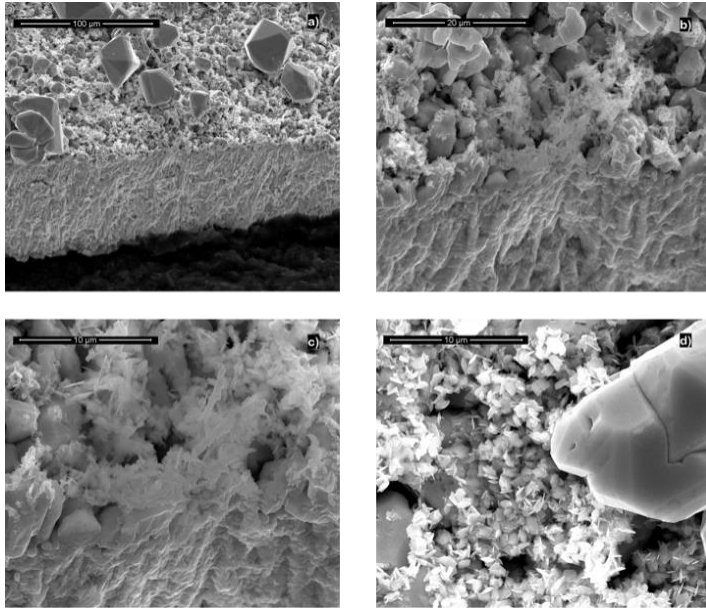


Figura 3.31: Morfologia post ciclizzazione con acido solforico 1M.

Alla luce dei risultati ottenuti, si può affermare che gli elettrodi nanostrutturati sono in grado di lavorare a concentrazioni di acido solforico molto più basse rispetto alle batterie commerciali; tuttavia, per garantire una migliore conducibilità della soluzione ed per aumentare la tensione media di scarica al fine di innalzare l'energia specifica, si deve aumentare la concentrazione di acido solforico da 1M. Queste considerazioni implicano che, in presenza di morfologie nanostrutturate, la concentrazione di acido solforico può essere diminuita ad un valore compreso tra 1 e 5M, ma devono essere condotti test dedicati per individuare il valore ottimale in quest'intervallo.

3.1.1.5 Test in batteria di PbO₂ nanostrutturato con separatore in polipropilene

Nelle batterie al piombo, come peraltro nella generalità dei sistemi elettrochimici, il separatore assolve la duplice funzione di evitare cortocircuiti tra gli elettrodi, al fine di ridurre al massimo la distanza interelettrodica, e di garantire al contempo la continuità elettrica. Per assolvere queste funzioni, il separatore deve essere meccanicamente e chimicamente stabile, e deve assicurare basse cadute ohmiche. In presenza di morfologie nanostrutturate, è stato ritenuto utile investigare la possibilità di sostituire il separatore di tipo AGM con un separatore più sottile. Infatti, volendo valorizzare il basso spessore degli elettrodi nanostrutturati al fine di ottenere assemblaggi che consentano un maggiore impacchettamento delle celle, si rende indispensabile l'utilizzo di un separatore sottile. In particolare, l'insieme collettore+NWs raggiunge uno spessore totale di circa 90 µm, laddove un separatore tipo AGM completamente impregnato di elettrolita ha uno spessore di almeno 2 mm. Desiderando realizzare sistemi di storage il più compatti possibili, sono stati investigati separatori più sottili. In particolare l'attenzione è stata rivolta ai separatori in polipropilene (PP) comunemente usati nelle batterie litio-ione, i cui dettagli tecnici sono riportati nella **Tabella 3.6**.

Questo separatore è costituito da un monostrato di polipropilene, utilizzato non solo nelle batterie al litio, ma anche nei veicoli a trazione elettrica perché è stabile dal punto di vista meccanico in un ampio range di temperatura. Inoltre è resistente ad acidi, alle basi ed all'ossidazione, ha una struttura porosa uniforme stabile chimicamente e termicamente ed è particolarmente adatto per essere utilizzato come barriera fisica.

Per meglio confrontarli, i diversi separatori sono stati esaminati al microscopio elettronico e le micrografie sono mostrate in **Figura 3.32**. Il separatore in PP è abbastanza compatto ed ha una dimensione media dei pori dell'ordine dei 100

nanometri. La sua natura idrofobica ne permetterebbe l'utilizzo solo in condizioni flooded, oltre al fatto che il suo spessore non garantirebbe l'impregnazione in acido solforico e quindi non potrebbe fungere da riserva di elettrolita.

Tabella 3.6: Caratteristiche della membrana Celgard®2500 [8].

Caratteristiche della membrana	
Spessore	25µm
Gurley (JIS)	200 sec
Porosità	55%
Dimensione dei pori (diametro medio)	0.064µm
Restringimento trasversale, a 90°C e 1h	0%
Restringimento longitudinale, a 90°C e 1h	5%
Resistenza alla perforazione	335g
Resistenza a trazione (longitudinale)	1055 kg/cm ²
Resistenza a trazione (trasversale)	135 kg/cm ²

Il separatore tipo AGM, invece, come mostrato nella **Figura 3.32 b)** ha una struttura completamente diversa: è costituito da fibre di vetro (absorbent glass mat), che sono facilmente permeabili dall'elettrolita.

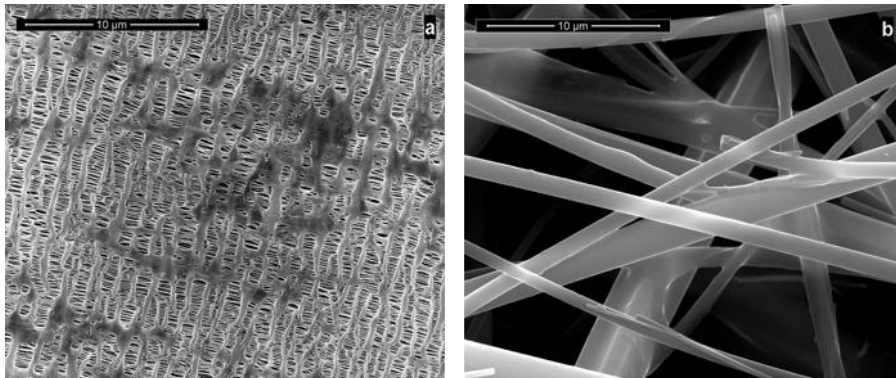


Figura 3.32: Micrografie: a) separatore in PP; b) separatore tipo AGM.

In particolare contiene l'85 % di fibre di vetro borosilicato aventi una lunghezza di 1-2mm ed il restante 15% sono fibre polimeriche (polietilene o polipropilene) che fungono da leganti per conferire una maggiore consistenza meccanica al separatore. Le fibre di vetro sono idrofiliche e favoriscono l'adsorbimento dell'elettrolita, mentre le fibre polimeriche conferiscono una piccola idrofobicità che facilita la formazione di canali preferenziali per il gas; infatti, questo separatore è stato introdotto proprio per favorire la diffusione dell'ossigeno prodotto sulla piastra positiva verso la piastra negativa, dove si ricombina con H_2 prodotto su quest'ultima, riformando acqua (batterie VRLA) [9]. In queste batterie l'elettrolita è presente solo all'interno del separatore: è quindi chiaro che, sebbene i separatori di PP potrebbero rappresentare una valida alternativa al separatore tipo AGM, la tecnologia nella quale potrebbero essere usate non ricade nelle VRLA ma nelle "flooded batteries".

I test in batteria sono stati condotti utilizzando come contro elettrodo una piastra commerciale di Pb e con il separatore di PP al posto del separatore tipo AGM in una soluzione di acido solforico 5M. La velocità era pari a 1C con una tensione di cut-off di 1.2V.

In **Figura 3.33** sono riportati i valori della capacità di scarica e delle efficienze al variare del numero di cicli. Non ci sono sostanziali differenze nei due andamenti, se non un'efficienza di scarica inferiore, nel caso di PP, di circa il 10%. Infatti, al ciclo 100 (quindi alla fine del periodo di condizionamento) la capacità di scarica della batteria con separatore AGM è di 174 mAh/g (77.5% di efficienza), contro una capacità di scarica di 151 mAh/g (67% di efficienza) per la batteria con separatore in PP. Questa diminuzione di efficienza è probabilmente legata alla maggiore difficoltà di diffusione degli ioni SO_4^{2-} attraverso il separatore di polipropilene, che comporta una minore velocità di rifornimento degli ioni sulla superficie elettrodica.

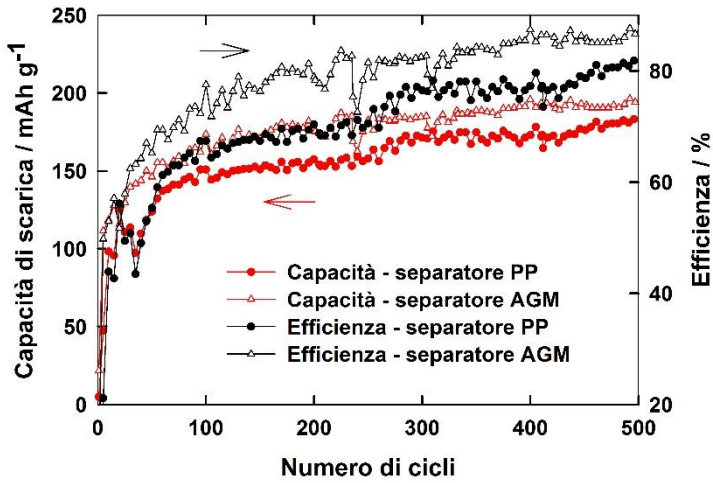


Figura 3.33: Capacità di scarica ed efficienze con separatore tipo AGM o in PP per batterie ciclata a 1C e con tensione di cut-off pari a 1.2V.

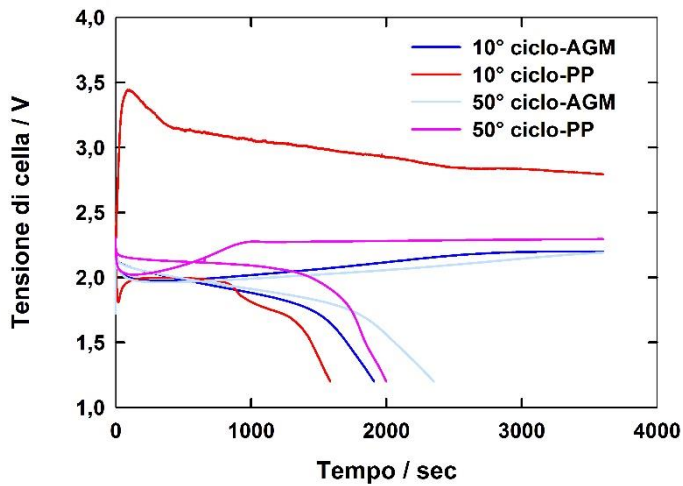


Figura 3.34: Curve di carica e scarica a 1C relative ai cicli 10 e 50 delle batterie con separatore tipo AGM e separatore in PP.

Analizzando le curve di carica e scarica delle batterie assemblate con i due differenti separatori (**Figura 3.34**) si nota che, con il separatore in polipropilene, durante i primi cicli, si ha una tensione più alta dovuta allo sviluppo di gas, il quale è tipicamente più abbondante nelle fasi iniziali a causa della scarsa bagnabilità delle nanostrutture.

Il separatore in PP viene attraversato dal gas con maggiore difficoltà e questo provoca un ulteriore aumento della tensione. Nel caso del separatore AGM, già a partire dal 10° ciclo, la tensione di carica è stabile a valori sotto i 2.5V perché il gas defluisce facilmente attraverso la componente idrofobica del separatore.

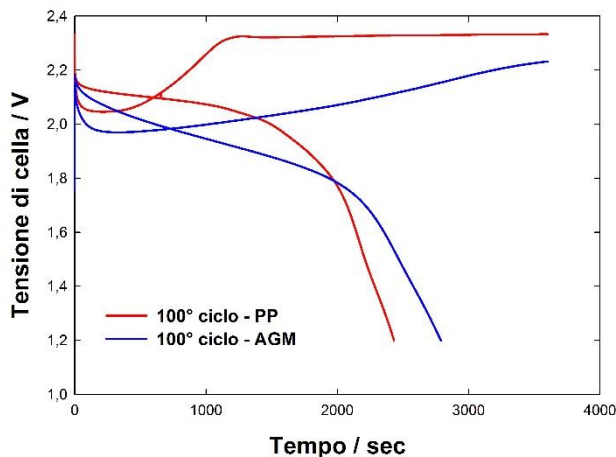


Figura 3.35: Curve di carica e scarica a 1C relative al ciclo 100 delle batterie con separatore tipo AGM e separatore in PP

La **Figura 3.35** mostra il confronto al 100° ciclo tra le batterie equipaggiate con i due diversi separatori. Considerando la batteria con il separatore in PP, si evidenzia che la curva di scarica presenta un andamento più soddisfacente, mentre la carica avviene ad una tensione superiore, verosimilmente da associare all'accumulo di bolle di gas che aumentano la caduta ohmica. A tal riguardo, bisogna considerare che anche se la tensione si mantiene a valori bassi (circa 2.3V), tuttavia il flesso è indicativo

dell'instaurarsi del processo di splitting dell'acqua, con conseguente formazione di gas. Poiché lo sviluppo di gas prolungato, durante la carica, finisce con l'abbreviare il tempo di vita dell'elettrodo, si è valutato che il separatore in PP fosse non ideale per sostituire il separatore AGM di tipo commerciale

3.1.1.6 Riduzione del peso del collettore di corrente e test in batteria

Al fine di ridurre il peso complessivo dell'elettrodo, è stato diminuito il tempo di deposizione del collettore di corrente per ridurre lo spessore. Lo scopo era ovviamente quello di diminuire le dimensioni della batteria e di aumentare l'energia specifica e la densità di energia. Il collettore di corrente, oltre ad assicurare la continuità elettrica, funge da supporto meccanico delle nanostrutture. Essendo però lo strato di $\beta\text{-PbO}_2$ molto fragile, il suo spessore deve essere adeguatamente scelto per resistere alle sollecitazioni meccaniche cui è soggetto in esercizio, soprattutto nella fase di carica quando si ha sviluppo di gas. Per individuare lo spessore minimo del collettore in grado di resistere alle sollecitazioni meccaniche sono state fatte delle prove al variare della densità di carica (C/cm^2). Il processo di crescita del collettore decorre con un'efficienza pressoché unitaria come mostrato in **Figura 3.36** che riporta, in funzione della carica circolata, sia il peso depositato che quello teorico.

Da questa indagine è risultato che lo spessore minimo per ottenere una soddisfacente stabilità meccanica è quello che si ottiene per una densità di carica di $40\text{C}/\text{cm}^2$, corrispondente, nel grafico, a 100C. Sono state infatti effettuate deposizioni a $30\text{C}/\text{cm}^2$, ma il collettore si fessurava con estrema fragilità, al punto da rendere impossibile il maneggiamento dell'elettrodo. Nelle immagini a) e b) della **Figura 3.37**, sono riportate le sezioni di due elettrodi nanostrutturati con collettori di corrente di spessore rispettivamente di $35\mu\text{m}$ e di $70\mu\text{m}$.

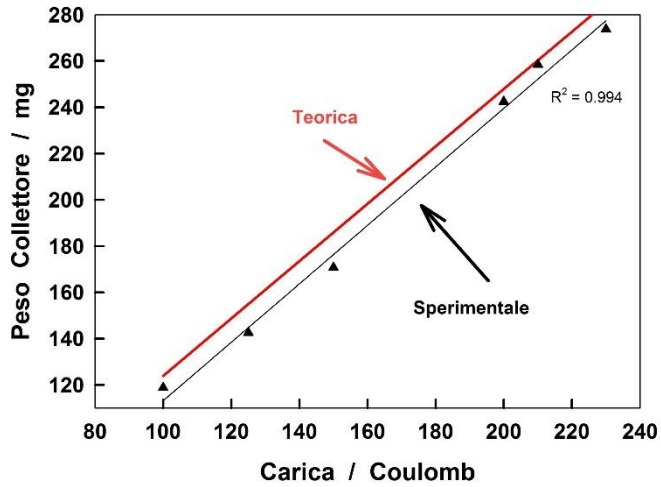


Figura 3.36: Retta teorica e retta sperimentale di deposizione del collettore.

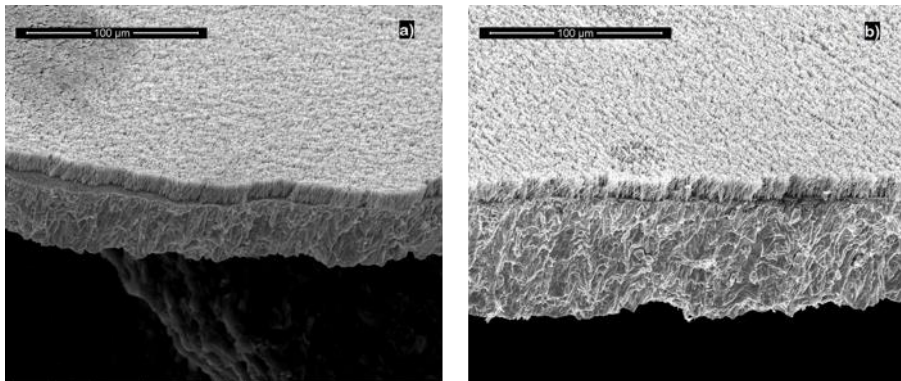


Figura 3.37: Confronto delle sezioni di due elettrodi nanostrutturati con collettori di corrente ottenuti rispettivamente ad una densità di carica di a) $40\text{C}/\text{cm}^2$ e b) $80\text{C}/\text{cm}^2$.

Questi elettrodi sono stati testati usando le usuali condizioni, ossia separatore tipo AGM, controelettrodo di Pb ad alta capacità, soluzione di acido solforico 5M, velocità di ciclizzazione 1C e tensione di cut-off di 1.2V.

Come mostra la **Figura 3.38**, la prima carica di un elettrodo con portacorrente di $35\mu\text{m}$, effettuata a corrente costante crescente a step, non presenta oscillazioni o incrementi incontrollati della tensione. Questo ci permette di concludere che, nella batteria presa in considerazione, non si sono verificate fratture del collettore in fase di avvio.

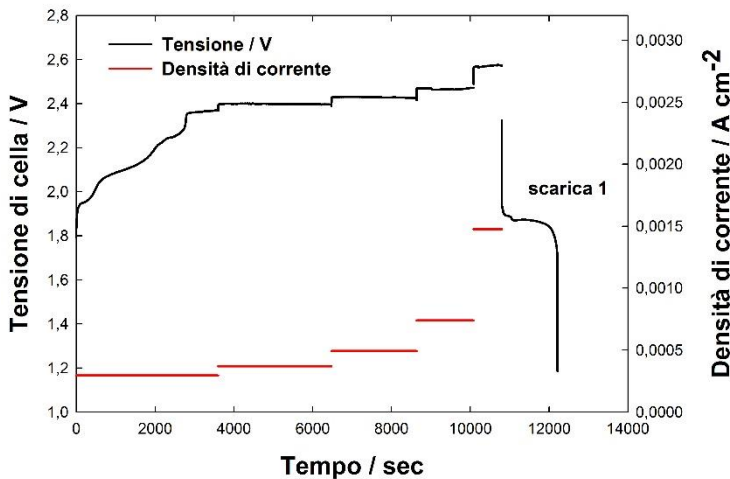


Figura 3.38: Carica a step per una batteria con PbO₂ nanostrutturato avente un elettrodo con collettore di corrente di $35\mu\text{m}$.

Lo stato dell'elettrodo sotto sviluppo di gas, tanto più intenso e vigoroso quanta più elevata è la tensione, è schematizzato in **Figura 3.39**. L'accumulo di gas nella regione periferica, all'interfaccia isolante/elettrodo, determina sollecitazioni meccaniche che possono portare a rotture delle nanostrutture e contemporanee cricche del collettore se la resistenza meccanica di quest'ultimo non è adeguata. Da qui la necessità di

mantenere la tensione di carica a valori non superiori a 2.5/2.6 V e di disporre di un collettore meccanicamente stabile.

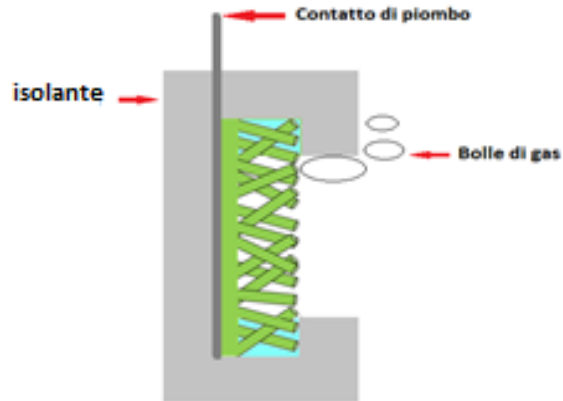


Figura 3.39: Schematizzazione dell'elettrodo in presenza di bolle di gas.

I risultati ottenuti usando un collettore di corrente di $35\mu\text{m}$ sono estremamente incoraggianti. Infatti l'andamento delle curve di carica e scarica e la capacità specifica drenata durante la scarica sono praticamente uguali a quelli ottenuti con un collettore di corrente di $70\mu\text{m}$.

3.1.1.7 Cicli di carica e scarica asimmetrici: alte velocità di carica e bassa velocità di scarica

Per esplorare le diverse possibili applicazioni, gli elettrodi di PbO_2 nanostrutturati sono stati sottoposti a test con cicli di carica e scarica asimmetrici.

Si è mostrato, in precedenza, che la morfologia nanostrutturata consente velocità di carica e scarica estremamente elevate senza abbreviare i tempi di vita. Muovendo da questi risultati, che sono sinteticamente riassunti nella **Figura 3.40**, dove è evidenziato l'elevato grado di utilizzazione del materiale (intorno al 90% a 10C), gli elettrodi, dopo condizionamento a 100 cicli a 1C, sono stati sottoposti a cicli successivi con carica veloce, a decrescere da 10C a 1C, e scarica lenta, C/14 (14h). In particolare, sono stati effettuati 20 cicli per ogni velocità di carica.

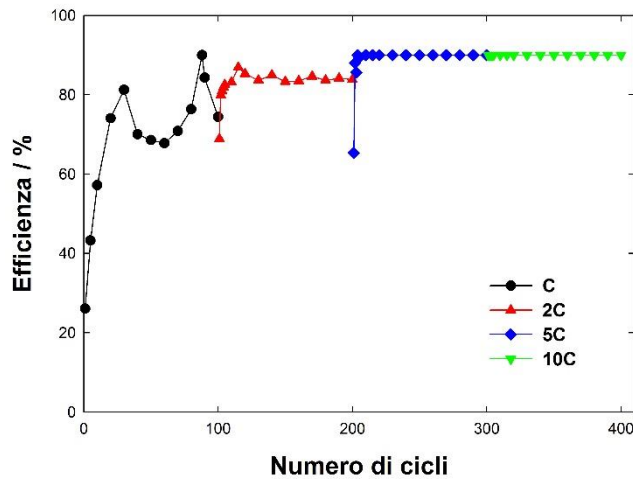


Figura 3.40: Variazione dell'efficienza all'aumentare del C-rate.

Le curve di efficienza di scarica in funzione del numero di cicli sono mostrati in **Figura 3.41**. Come detto, la successione iniziava con una carica a 10C effettuata su un elettrodo che era stato tenuto a circuito aperto per una settimana, per cui la relativa curva di efficienza di scarica di **Figura 3.41** mostra un andamento crescente fino ad un valore stazionario prossimo al 30%. Le altre curve di scarica a C/14 sono relative alle velocità di carica di 5C, 2C e 1C. In dettaglio, alla conclusione del 20° ciclo di scarica con velocità di carica pari a 10C, la corrente veniva diminuita a 5C, quindi venivano effettuati 10 cicli simmetrici a 5C, alla conclusione dei quali venivano

imposti 20 cicli con carica a 5C e scarica a C/14. In successione, concluso il 20° ciclo con cariche a 5C e scariche a C/14, la corrente veniva diminuita a 2C, quindi venivano effettuati 10 cicli simmetrici a 2C seguiti da 20 cicli asimmetrici.

L'interposizione dei 10 cicli simmetrici aveva lo scopo di generare la morfologia di elettrodo tipica di quella velocità. Le curve di efficienza presentano un andamento decrescente fino allo stazionario; questo andamento decrescente delle curve è riconducibile proprio a questa procedura.

La **Figura 3.41** mostra in particolare che, indipendentemente dalla velocità di carica, il grado di utilizzazione del materiale attivo nella scarica lenta si attesta sempre intorno ad un valore compreso tra il 30% ed il 35%.

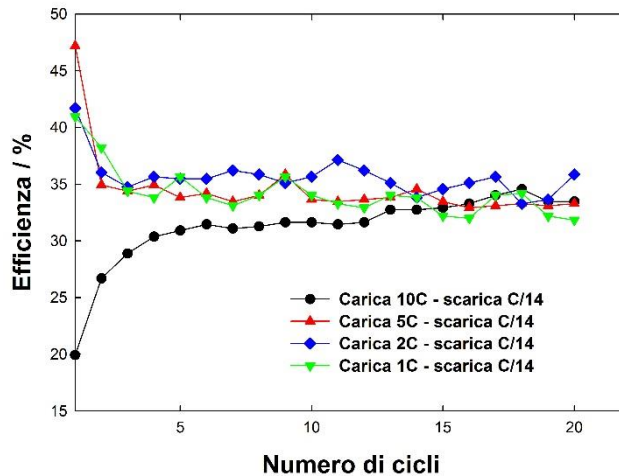


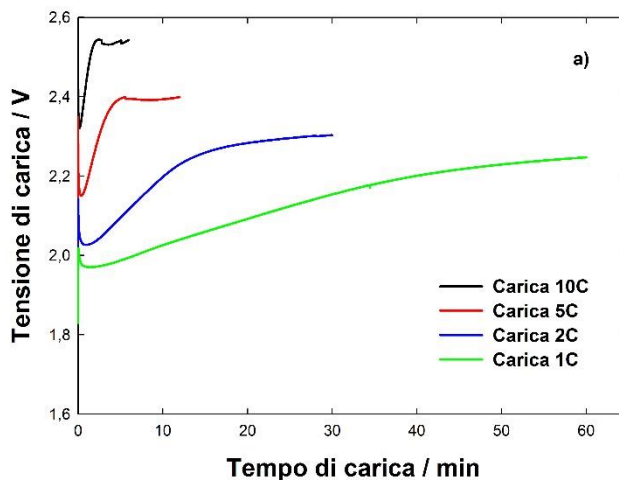
Figura 3.41: Efficienze di scarica a C/14 al variare della velocità di ricarica.

La **Tabella 3.7** mostra, in dettaglio, i valori medi di efficienza di scarica a C/14, evidenziando che il valore medio di efficienza di scarica nei cicli asimmetrici con scarica a 14 h è in tutti i casi pari al 34%.

Tabella 3.7: Efficienza media di scarica a C/14.

	Efficienza media
20 cicli carica 10C e scarica C/14	28,90%
*20 cicli carica 5C e scarica C/14	34,39%
*20 cicli carica 2C e scarica C/14	34,75%
*20 cicli carica 1C e scarica C/14	34,39%
* I 20 cicli a carica veloce-scarica lenta sono preceduti da 10 cicli di carica/scarica alla rispettiva velocità di carica.	

In **Figura 3.42** sono riportate le curve di ricarica veloce (a) e le relative curve di scarica a C/14 (b) al 15° ciclo. Le curve di carica mostrano chiaramente la dipendenza della tensione dalla densità di corrente. Per quanto riguarda le scariche a C/14, l'andamento delle curve risulta indipendente dalla velocità di carica. I risultati mostrati nella **Figura 3.41**, nella **Figura 3.42** ed in **Tabella 3.7** appaiono largamente insoddisfacenti, specie se paragonati a quelli ottenuti in cicli simmetrici ad elevate velocità; per cui si può concludere che sotto scarica lenta le prestazioni dell'elettrodo nanostrutturato di PbO_2 peggiorano.



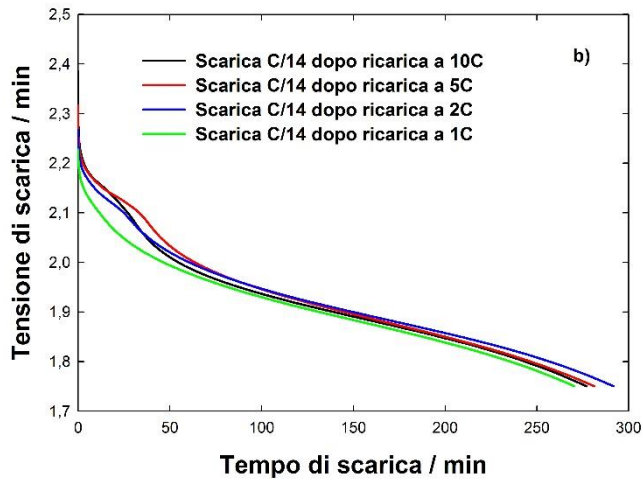


Figura 3.42: a) Curve di carica a differenti C-rate e b) curve di scarica a C/14 relative al ciclo 15°.

3.1.1.8 Impiego di un elettrodo nanostrutturato di PbO_2 in condizioni di esercizio reali

Il funzionamento in condizioni reali di un elettrodo nanostrutturato di PbO_2 , già condizionato a 1C per 100 cicli, è stato simulato collegando una cella ad un LED commerciale. La **Tabella 3.8** mostra le caratteristiche di alcune tipologie di LED commerciali. Come si può osservare, i valori caratteristici I/V di un LED sono compatibili con un'alimentazione in corrente continua attraverso una cella piombo-acido con PbO_2 nanostrutturato. Per l'esecuzione dei test è stato scelto un LED rosso alimentato da una cella avente un tensione di scarica di circa 2.1 ad una corrente costante di circa 0.015A corrispondente ad un C-rate di 10C (scarica in 6 minuti).

Tabella 3.8: Caratteristiche dei LED.

Lunghezza d'onda [nm]	Colore	Tensione in V per alimentazione a 0.02A	Materiale
660	Ultra Rosso	2.2	GaAlAs/GaAs
635	Rosso	2.2	GaAsP/GaP
623	Rosso Arancio	2.1	InGaAlP
612	Arancio	2.1	GaAsP/GaP
574	Giallo	2.4	InGaAlP
525	Verde acqua	3.5	SiC/GaN
470	Blu	3.6	SiC/GaN

In **Figura 3.43** sono mostrate la curva di carica e la successiva curva di scarica su un LED.

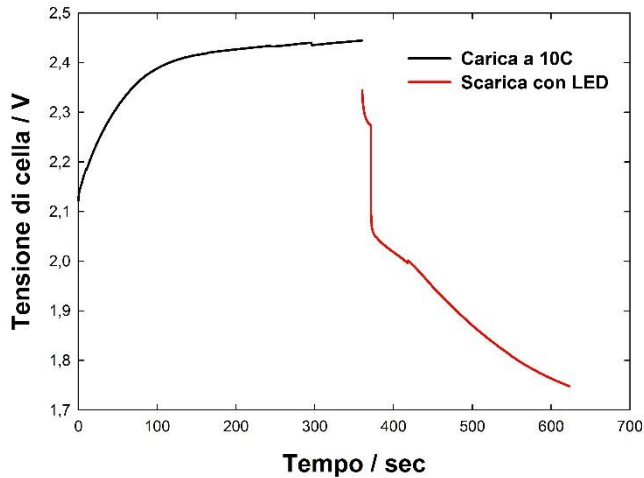


Figura 3.43: Curva di carica a 0.015A (10C, 6 minuti) di una cella piombo-acido con PbO₂ nanostrutturato e successiva scarica alla stessa velocità su un LED commerciale

La tensione di cut-off è stata fissata a 1.75V, cui corrispondeva una durata della scarica pari a 4.38 min con un'efficienza del 73%. L'assemblaggio batteria/LED è mostrato in **Figura 3.44**.

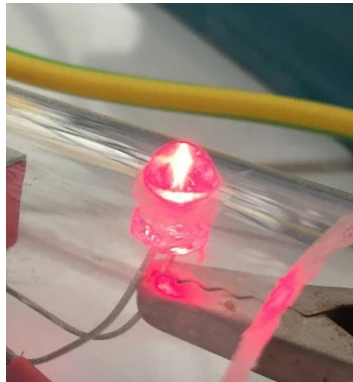


Figura 3.44: Schema assemblaggio di una cella piombo-acido con elettrodo nanostrutturato di PbO_2 /LED commerciale.

3.1.1.9 Funzionamento a basse temperature

Le migliori prestazioni delle batterie si hanno ad una temperatura compresa tra i 20-40°C. A temperature più elevate, la resistenza interna diminuisce, la cinetica delle reazioni di elettrodo migliora e, di conseguenza, la capacità e l'energia erogata aumentano. Tuttavia a temperature elevate, oltre al danneggiamento del materiale attivo, risulta favorita anche l'auto-scarica, la quale provoca una perdita di capacità. La temperatura influenza anche lo spessore dello strato di PbSO_4 e soprattutto ne influenza la morfologia. Infatti, come riportato in letteratura [10][11], all'aumentare della temperatura aumenta lo spessore del film di PbSO_4 , che va diventando anche sempre più compatto. Il PbSO_4 compatto, quando si riconverte in PbO_2 durante la fase di carica, dà origine ad una struttura della PAM (positive active mass) costituita da grossi agglomerati ($>10\mu\text{m}$) la cui morfologia cambia poco con i cicli di carica e scarica. Quindi, da un punto di vista cinetico, alte temperature migliorano la prestazione delle batteria, ma portano alla formazione di PAM con struttura compatta più difficile da convertirsi. A seconda di quale effetto prevale, il cinetico o il morfologico, si può avere un miglioramento o no delle performance della batteria. A bassa temperatura invece, si forma uno strato di PbSO_4 poroso che, durante la carica, si converte in una massa porosa di PAM costituita da piccole particelle ($<1.5\mu\text{m}$) che si agglomerano tra di loro formando dei macro-pori. Questo tipo di struttura crea una superficie di contatto molto grande tra il PAM e l'elettrolita, garantendo buone prestazioni. Sull'elettrodo positivo nanostrutturato sono stati condotti test a basse temperature; in particolare è stata scelta la temperatura di -2°C per simulare il funzionamento in un clima invernale. Anche la prima carica è stata effettuata a -2°C , seguendo la procedura a step già descritta; è rimasta invece invariata la procedura di ciclizzazione, scegliendo una velocità di 1C ed una tensione di cut-off di 1.2V. La tensione durante la prima carica è risultata leggermente più alta rispetto ai test a T ambiente. Le oscillazioni di tensione sono attribuibili allo sviluppo di ossigeno (Figura 3.45).

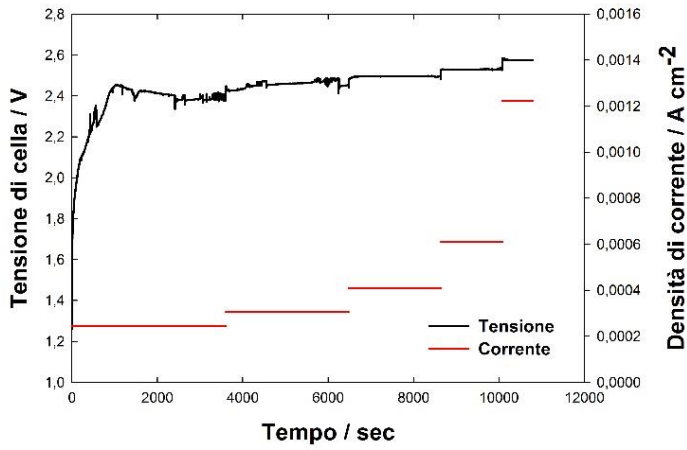


Figura 3.45: Prima carica a step di corrente a T=-2°C.

In **Figura 3.46** è riportato l'andamento della capacità specifica e dell'efficienza in funzione del numero di cicli; la capacità specifica raggiunge un valore stazionario di 180 mAh/g al 100° ciclo, cui corrisponde un'efficienza dell'80% circa.

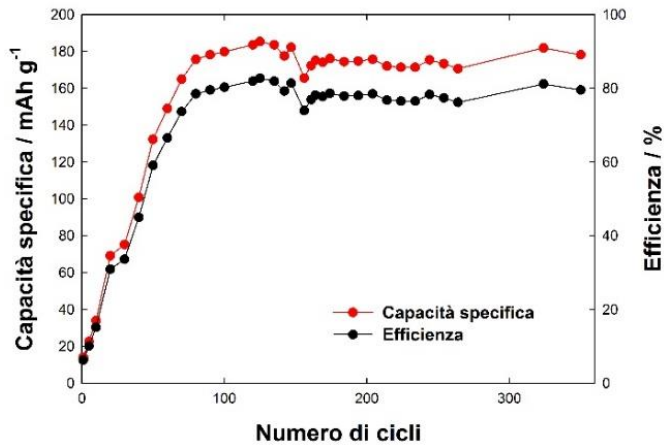


Figura 3.46: Capacità specifica ed efficienza in funzione del numero di cicli per una batteria con PbO₂ nanostrutturato, testata a T=-2°C.

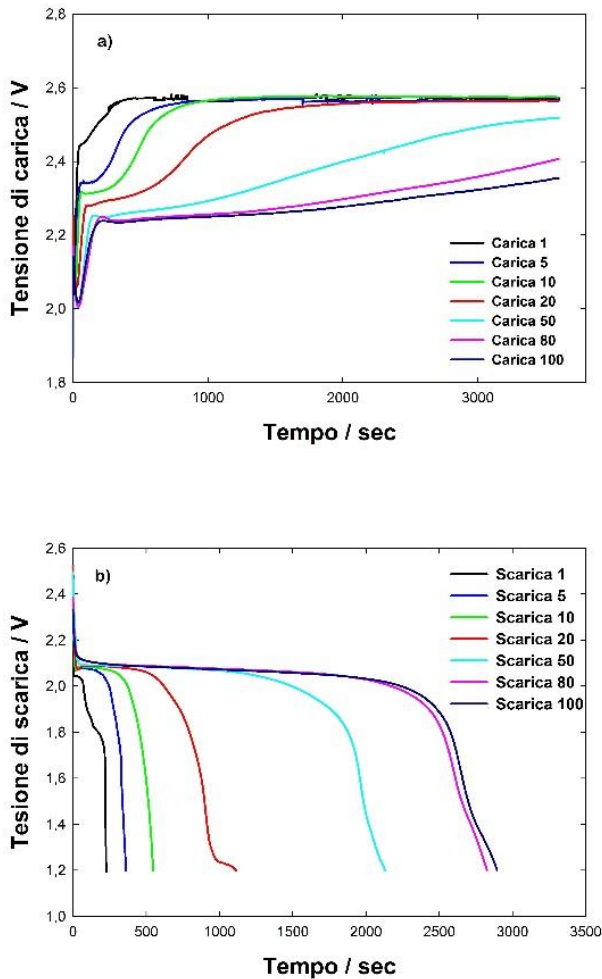
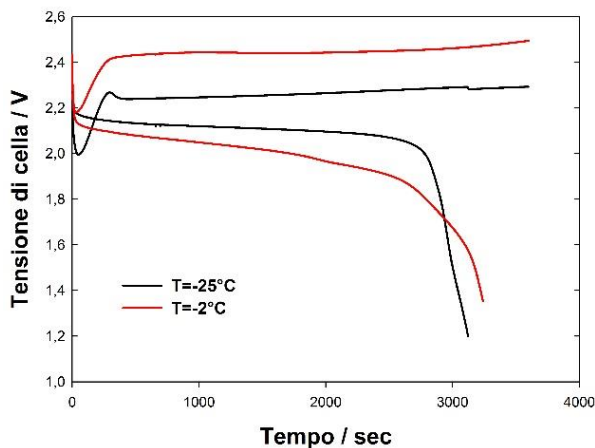


Figura 3.47: a) Curve di carica e b) di scarica di un elettrodo nanostrutturato a $T = -2^{\circ}\text{C}$.

Le curve di carica e scarica a $T = -2^{\circ}\text{C}$ e 1C sono riportate rispettivamente nelle immagini a) e b) di **Figura 3.47**. Nonostante la bassa temperatura, l'andamento delle curve non sembra esserne influenzato: le curve di carica mostrano una marcata depolarizzazione con l'aumento del numero di cicli mentre le curve di scarica

presentano un plateau più lungo, cui corrisponde una più elevata carica drenabile dal sistema. Il progressivo miglioramento delle prestazioni tra il 1° ed il 100° ciclo è da attribuire alla modificazione di morfologia che avviene in questo intervallo, che si conferma come intervallo di condizionamento.

Uno più stretto confronto tra le prestazioni a temperatura ambiente ed a $T=-2^{\circ}\text{C}$ è mostrato in **Figura 3.48** dove sono riportate le curve di carica e scarica al 400° ciclo per una batteria con PbO_2 nanostrutturato ciclata in identiche condizioni alle due temperature. Per chiarezza, la tabella sottostante la figura, mostra le tensioni medie di carica e scarica. Si può osservare che la tensione media di carica è più bassa alla temperatura più elevata, mentre alla stessa temperatura la tensione media di scarica è più elevata. Entrambi questi comportamenti sono da attribuire alla più favorevole cinetica della reazione di conversione che si ha alla temperatura più elevata.



	Tensione media di carica	Tensione media di scarica
$T=25^{\circ}\text{C}$	2.25V	2.06V
$T=-2^{\circ}\text{C}$	2.44V	1.95V

Figura 3.48: Confronto curve di carica e scarica a T ambiente ed a $T=-2^{\circ}\text{C}$.

Si può inoltre osservare che a temperatura più bassa si ha una capacità leggermente più alta, verosimilmente da attribuire alla formazione di uno strato di solfato di piombo meno spesso e più poroso che si converte completamente in PbO_2 e permette quindi di ottenere una maggiore utilizzazione del materiale attivo. Nel caso degli elettrodi nanostrutturati l'effetto morfologico gioca, insieme a quello cinetico, un ruolo molto importante, per cui le prestazioni variano con la temperatura a seconda del prevalere di un effetto rispetto all'altro, dato che sono contrastanti. In **Figura 3.49** sono riportate le morfologie di un elettrodo di PbO_2 dopo 400 cicli di carica e scarica a 1C e $T=-2^\circ\text{C}$. Le immagini a) e b) mostrano, a diversi ingrandimenti, la sezione dell'elettrodo: lo spessore è rimasto invariato sotto ciclizzazione, mentre i nanowire si sono modificati con la comparsa di una morfologia molto rugosa. Le immagini c) e d) sono relative ad una vista dall'alto dello stesso elettrodo. E' evidente una porosità nanostrutturata generata dalla ciclizzazione dei nanowire.

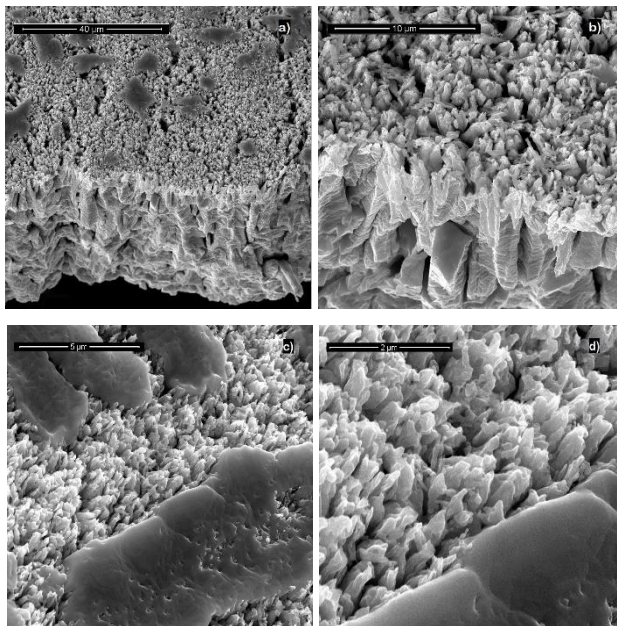


Figura 3.49: Morfologia elettrodo PbO_2 dopo 400 cicli a 1C e $T=-2^\circ\text{C}$.

3.2 Elettrodo PbO_2 impiegato nelle batterie commerciali.

Per meglio evidenziare i vantaggi degli elettrodi nanostrutturati di PbO_2 , sono state investigate anche le piastre di PbO_2 usate nelle attuali batterie commerciali. In particolare questo studio è stato condotto in Spagna nei laboratori di ricerca e sviluppo di EXIDE che è il secondo produttore al mondo di batterie al piombo.

Specificamente, l'attività svolta sulle piastre commerciali ha riguardato l'individuazione di un possibile additivo carbonioso che potesse aumentare sia la capacità che la durata delle piastre positive. A tal fine sono stati testati "conductive carbon" e nanotubi di carbonio. Inoltre sono state fatte delle modifiche al processo di produzione per indurre la formazione di nanoparticelle di 4BS (ossido di piombo tetrabasic), sempre allo scopo di allungare la vita media dell'elettrodo positivo.

In questo paragrafo saranno descritte le procedure sperimentali per la produzione delle piastre modificate ed i risultati dei test elettrochimici effettuati per ogni tipologia di piastra preparata. In particolare, i test elettrochimici sono stati effettuati seguendo protocolli prestabiliti per verificare il soddisfacimento di determinate specifiche che consentano la commercializzazione delle batterie. Di seguito vengono descritti i test condotti.

Il test di **Capacità C/20**, che è, tipicamente, uno dei primi test che viene condotto, consiste in una scarica molto lenta (20h) che va effettuato entro una settimana dalla formazione della piastra. La corrente di scarica imposta, I_{20} , è molto bassa e la temperatura viene controllata a $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ in un bagno termostatico. La scarica viene interrotta quando la tensione raggiunge il valore di 1.75V.

A seguire questo test, la cella viene ricaricata e viene effettuato il **Cold Start Test (CCA)**: la cella viene posta, per almeno 16h, in una camera climatica a $-18 \pm 1^\circ\text{C}$ in modo che anche le parti più interne della cella raggiungano questa temperatura. Il test

consiste in una scarica a questa temperatura ed alla velocità di 5C (12 minuti) fino alla tensione di cut-off di 1V. Durante il test viene registrato il tempo di scarica e l'andamento della tensione. Dopo 10s la tensione di scarica deve essere $\geq 1,25V$ e dopo 30s deve essere $\geq 1,2V$. Il tempo di scarica deve essere superiore a 50s. Dopo questo test la cella viene ricaricata e viene effettuata una seconda scarica a C/20 per determinare la variazione di capacità.

Il test di “**charge acceptance**” consiste nell'applicazione di un'alta corrente di carica per 60s. L'esecuzione del test si compone di diversi step:

- pausa per 24 della cella scarica a $T= 25\pm 0,2^{\circ}C$;
- carica alla tensione costante di 2.67V per 16h;
- pausa di 24h a $T= 25\pm 0,2^{\circ}C$;
- scarica alla corrente I_{20} per 2 ore (90% SOC);
- pausa di 72h a $T= 25\pm 0,2^{\circ}C$;
- carica a $2.42\pm 0,10V$ per 60s. Durante questa carica la corrente viene registrata ogni 0.1s ed il valore della corrente a 5s viene rilevato per confrontare i risultati;
- pausa di 24h,
- carica in 24h alla tensione di 2.67V o alla corrente massima $I_{max}=5*I_{20}=0.25A$ per una piastra da 1Ah.

Un altro test che viene effettuato alle piastre è volto alla valutazione della perdita di acqua in seguito al verificarsi delle reazioni concorrenti di sviluppo di idrogeno e ossigeno durante il processo di carica. A tal fine vengono effettuate delle cariche a corrente costante su una batteria già carica, in condizioni tali da sovraccaricare la batteria e costruire le curve di sovratensione. Vengono applicati i seguenti step a corrente costante:

- Carica a 0.20A per 50 min.
- Carica a 0.10A per 20 min.
- Carica a 0.04A per 20 min.

- Carica a 0.02A per 20 min.
- Carica a 0.01A per 20 min.
- Carica a 0.004A per 15 min.
- Carica a 0.002A per 10 min.
- Carica a 0.001A per 10 min.

I potenziali di elettrodo positivo e negativo sono misurati usando un elettrodo Ag/AgCl. Conoscendo la densità di corrente e la sovratensione, è possibile rappresentare il grafico $\log i-\eta$. Dall'intercetta e dalla pendenza delle curve è possibile caratterizzare la cinetica di sviluppo di ossigeno e di idrogeno.

Il **Cycle test** viene effettuato dopo i test di capacità C/20 e CCA. La tensione e la resistenza della cella vengono sempre misurati prima del test attraverso un tester RM3548. Le celle sono poste in un bagno termostato a 25°C e sono ciclata seguendo la seguente procedura:

- Carica per 40 minuti a $I=7 \times I_{20} = 0.35$ A per cella da 1Ah o a $V=2.4 \pm 0,05$ V;
- Scarica per 30 minuti a $I=7 \times I_{20} = 0.35$ A per cella da 1Ah.

Il test consente di rilevare il numero di cicli che la cella riesce ad effettuare senza raggiungere la tensione di scarica di 1.67V; se il numero di cicli è ≥ 1020 , la batteria ha superato il test.

3.2.1 Produzione e test delle piastre di PbO₂ contenenti “conductive carbon”

La produzione delle piastre positive commerciali parte dalla miscelazione di ossido di piombo con additivi, acqua ed acido solforico. In fase di ricerca e sviluppo la materia attiva veniva additivata con “conductive carbon” a due differenti concentrazioni.

Nella **Tabella 3.9**, dove viene mostrata la composizione della piastra di PbO₂, viene chiamato standard l'impasto che non contiene "conductive carbon", mentre PAM 1 e PAM 2 identificano gli impasti contenenti rispettivamente 10g e 15g di carbonio per 1kg di PbO.

Tabella 3.9: Composizione della pasta per la produzione del PbO₂.

	PbO	H₂O	H₂SO₄	Fibre	Conductive Carbon
Standard	1kg	14%	4%	0,22%	-
PAM 1 (10g/1kg PbO)	1kg	14%	4%	0,22%	1%
PAM 2 (15g/1kg PbO)	1kg	14%	4%	0,22%	1,5%

Dopo la miscelazione dei componenti solidi, viene aggiunta l'acqua ed in seguito l'acido solforico a densità di 1.4 g/cm³: la velocità di aggiunta dell'acido, la velocità di mixing e la temperatura devono essere accuratamente controllati per ottenere un impasto omogeneo; infatti, bisogna ricordare che la reazione è esotermica e durante l'aggiunta dell'acido solforico si ha un incremento della temperatura che, se non controllato, potrebbe far seccare la pasta o provocare aumenti di temperatura localizzati con conseguente formazione di disomogeneità nella pasta che si traducono in valori non ottimali di densità e di penetrazione. La densità dei tre impasti è riportata nella **Tabella 3.10**.

Tabella 3.10: Densità dell'impasto.

	Densità (g/mL)
Standard	4.49
PAM 1 (1%)	4.47
PAM 2 (1,5 %)	4.44

Dopo la miscelazione si procede con il pasting, ossia con il riempimento della griglia con la materia attiva. Questa fase è molto delicata in quanto deve essere garantita la

continuità elettrica mediante l'intimo contatto con la griglia, opportunamente progettata per permettere una buona distribuzione della corrente. La quantità di materia attiva è pesata accuratamente per garantire una capacità nominale 1Ah. Tuttavia, viene considerato un coefficiente di utilizzazione della pasta, per cui la quantità di impasto effettivamente applicata alla griglia è superiore rispetto alla quantità gravimetrica corrispondente a 1Ah.

Le piastre sono poste nella camera di curing dove sono mantenute per circa 30h in condizioni di umidità controllata alla temperatura di 60°C. Dopo questa fase, le piastre vengono essiccate a temperatura ambiente per ulteriori 30h. Durante il processo di curing, le condizioni di umidità e temperatura vengono controllate accuratamente in modo da massimizzare la conversione del piombo residuo in ossido di piombo e piombo tribasico grazie alla diffusione dell'ossigeno all'interno della materia attiva. Inoltre, proprio in questa fase, si genera una morfologia molto porosa che favorirà il seguente processo di formazione.

Dopo il curing, le piastre vengono analizzate per verificarne la composizione ed in particolare per determinare la quantità di piombo residuo, la percentuale di carbonio e la quantità di solfato di piombo; ne viene stimata anche la porosità, la dimensione dei pori e la superficie specifica tramite BET. L'analisi XRD, invece, serve a valutare la presenza dei cristalli di solfato monobasico, tribasico o tetrabasico. Grazie ad un software dedicato (Peaks®) vengono determinate le percentuali di solfato tribasico e tetrabasico. Tipici risultati della analisi condotte sia con metodi strumentali che con procedure analitiche sono mostrati in **Tabella 3.11**.

La porosità della materia attiva cresce da 34.4% a 36.3 e 39.6% rispettivamente per la PAM 1 e la PAM 2, mentre il contenuto di carbonio non sembra influenzare la dimensione media dei cristalli (0.21 μm).

Dopo il curing, le piastre vengono assemblate in una cella da 2V, formate e testate elettrochimicamente. Una piastra di PbO_2 viene assemblata con due piastre di Pb, aventi una capacità superiore, in modo che le prestazioni siano attribuibili alla piastra

positiva. La cella viene riempita con la soluzione di acido solforico avente densità di 1.28 g/cm^3 .

Tabella 3.11: Risultati tipici delle analisi chimico/fisiche condotte sulle piastre dopo il processo di curing.

Analisi Chimiche					
Campione	Pb residuo (%)	Carbonio (%)	PbSO ₄ (%)	Umidità (%)	
Standard	12.7	0.9	4.2±0.3	0.08	
PAM 1	13.2	1.7	3.7±0.1	0.08	
PAM 2	7	1.8	2.2±0.1	0.08	
Porosità e Superficie specifica da BET					
Campione	Porosità (%)	Densità apparente (g/mL)	Diametro medio dei pori (µm)	Superficie specifica BET (m ² /g)	
Standard	34.4	5.09	0.21	1.12	
PAM 1	36.30	4.89	0.21		
PAM2	39.60	4.86	0.21	1.58	
Diffrazione XRD					
	Pb (%)	α-PbO(%)	β-PbO(%)	1BS(%)	3BS(%)
Standard	12	39.5	4.4	14.3	24.1
PAM 1	13	17.9	6.4	19.9	34.
PAM2	7	64.1	3.8	12.4	10.3

La formazione delle piastre avviene mediante cicli di carica/scarica a corrente costante della durata complessiva di circa 40h, che servono a generare Pb e PbO₂, vera e propria materia attiva delle batterie al piombo. Il processo viene condotto alla temperatura di

60°C. Le curve riportate in **Figura 3.50** riportano il processo di formazione al variare della composizione delle piastre, ed ogni curva è il risultato della media di tre campioni. Le celle relative alla PAM 1 e 2 presentano quasi lo stesso andamento, mentre la cella Standard presenta, nella prima carica, una tensione di cella più alta legata, probabilmente, all'assenza del conductive carbon ed alla porosità più bassa che si è generata nel curing. Inoltre essendo la massa meno porosa, il contatto materia attiva-elettrolita è più limitato per cui la tensione è più alta.

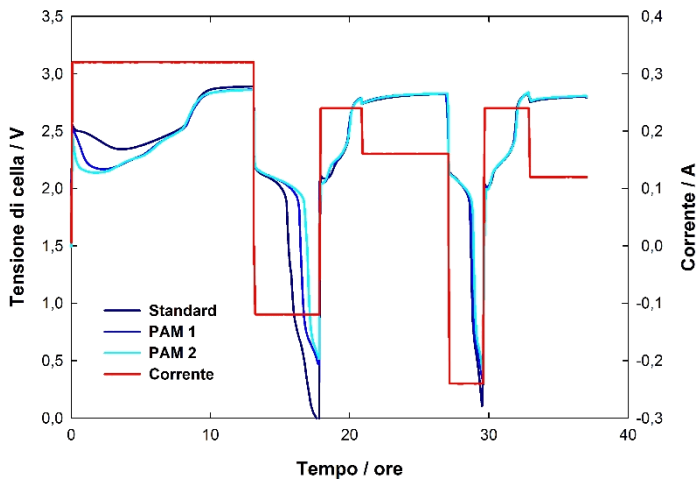


Figura 3.50: Processo di formazione delle piastre positive standard e con contenuti differenti di conductive carbon (PAM1 e PAM2).

Il primo test che viene effettuato è quello sulla capacità. I risultati mostrati in **Figura 3.51** sono basati sulla media di due prove, ed evidenziano una capacità media più alta per le celle contenenti carbonio. Infatti, la capacità per la PAM Standard è di 0.461 Ah, contro i 0.641Ah e 0.749Ah rispettivamente per la PAM 1 e la PAM 2, cui corrisponde un incremento percentuale di +37.77% e +39.12%. La seconda capacità, effettuata dopo il CCA test, presenta un comportamento analogo, sebbene l'incremento percentuale sulla capacità della batteria standard è più basso.

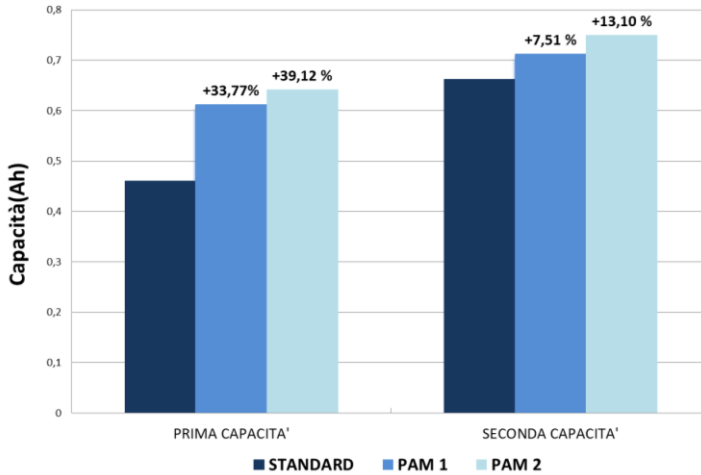


Figura 3.51: Confronto della capacità a C/20 per celle equipaggiate con piastre positive standard e piastre contenenti masse differenti di conductive carbon (PAM1 e PAM2).

Dopo il test di capacità, la cella viene posta in una camera climatica a -19°C per effettuare il test CCA, al fine di valutarne le prestazioni in condizioni drastiche di temperatura.

In **Figura 3.52** sono riportati i risultati del test di “cold start test”, il quale è stato ripetuto per tre volte, alla fine del test C/20 e seguente ricarica. Il risultato migliore, per il primo CCA, si ha per la PAM 1 contenente 10g di carbonio/1 kg di PbO. Il tempo di scarica a 5C fino alla tensione di cut-off di 1V è di 64.91s. Tutte le celle hanno comunque superato la specifica, in quanto il tempo deve essere superiore a 50s. La PAM 2 ha un tempo di scarica più basso nel primo CCA, ma riesce a recuperare nel secondo e terzo CCA, restituendo valori ben più alti rispetto alla formulazione standard. Il tempo di scarica più lungo è stato di 88.7 s per la PAM 1, alla terza ripetizione del test. Nella **Tabella 3.12** sono dettagliati i valori tipici della tensione

iniziale della cella e della sua resistenza interna prima del test, nonché i valori della tensione a 10 e 30 secondi ed il tempo totale della scarica relativi al terzo CCA test.

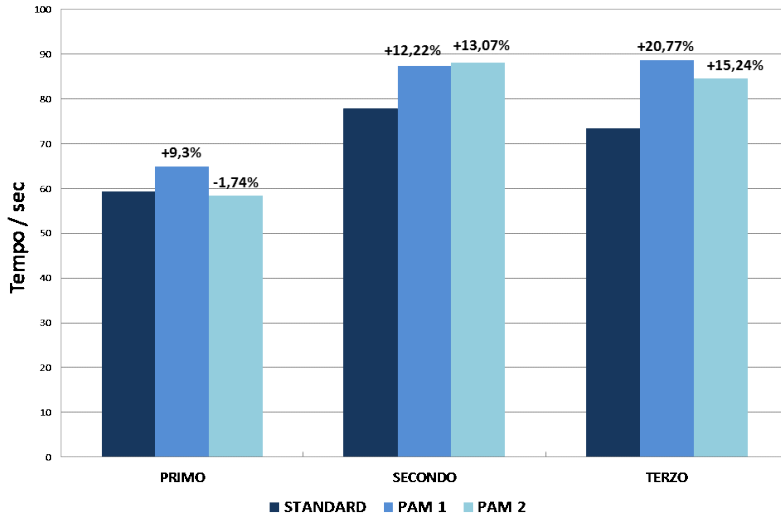


Figura 3.52: Risultati tipici del primo, secondo e terzo CCA test (cold start test)

Tabella 3.12: Confronto tra piastre positive a differenti contenuto di conductive carbon: valori tipici delle iniziali tensioni e delle resistenze interne delle celle, nonché i valori della tensione a 10 e 30 secondi ed il tempo totale della scarica relativi al terzo CCA test.

	Tensione iniziale (OCP)	Resistenza interna a -19°C	Tensione di cella (10s)	Tensione di cella (30s)	Tempo per raggiungere 1V
Standard	2,15 V	20,335 mΩ	1,7 V	1,66 V	73,44 s
PAM 1	2,17 V	22,35 mΩ	1,745 V	1,695 V	88,69 s
PAM 2	2,18 V	21,38 mΩ	1,65 V	1,605 V	84,635 s

Per quanto riguarda la Charge acceptance, i risultati mostrano un comportamento peggiore per le masse contenenti carbonio. Solitamente capacità e charge acceptance non vanno di pari passo perché i test vengono condotti a correnti differenti.

L'aumento di porosità indotto dal conductive carbon migliora l'utilizzazione della materia attiva e quindi la capacità C/20 (bassa corrente). Sotto carica veloce (Charge acceptance) la conversione del solfato può essere incompleta, per cui la continuità elettrica potrebbe essere peggiore con i conseguenti meno soddisfacenti risultati in termini di accettazione di carica. In generale, per le piastre positive, la presenza di carbonio non ha particolari benefici su questo test.

In **Figura 3.53** sono riportati i valori della corrente al tempo $t=5\text{sec}$ ed il confronto tra le diverse composizioni della materia attiva.

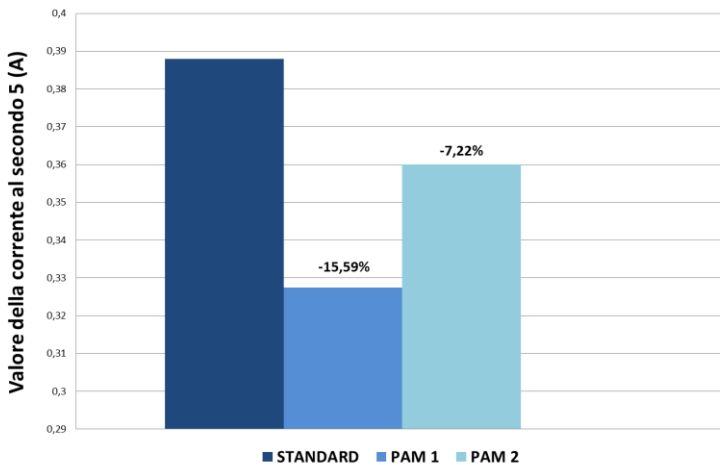


Figura 3.53: Charge acceptance delle celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre di PbO_2 .

La corrente più alta è relativa alla cella Standard ed è pari a 0.388A.

Al fine di valutare lo sviluppo di ossigeno sulla piastra positiva, sono state costruite le rette di sovratensione seguendo la procedura descritta precedentemente. Le rette ottenute sono riportate in **Figura 3.54**, da cui si evince una sovratensione più alta per la PAM 1.

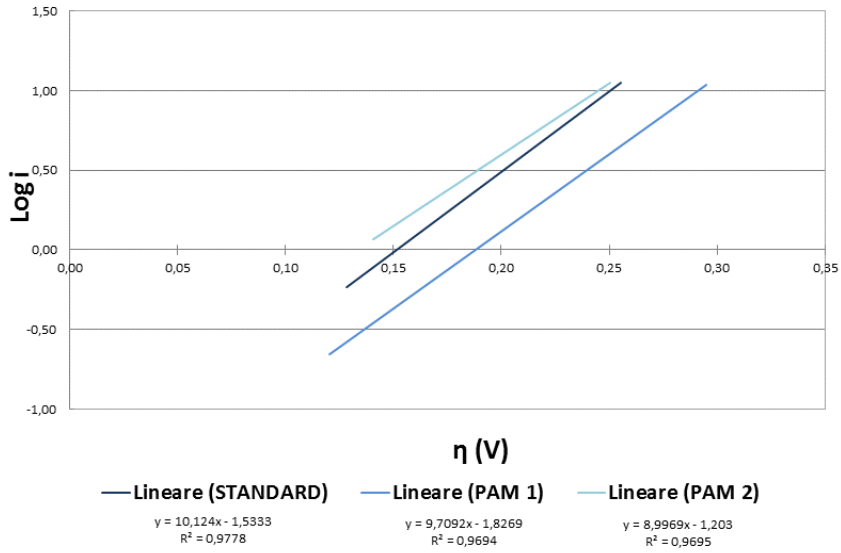


Figura 3.54: Curve di sovrattensione delle tre tipologie di piastre di PbO₂.

I valori delle sovrattensioni per lo sviluppo di ossigeno, estrapolati dalle curve secondo la relazione $\log i = a \eta + b$, sono riportati nella **Tabella 3.13**.

Tabella 3.13: Sovrattensione per lo sviluppo di ossigeno, valutata dall'intercetta a $\text{Log } i=0$ della retta di Tafel, delle tre tipologie di piastre di PbO₂.

	η (mV)
Standard	151
PAM 1	188
PAM 2	133

3.2.2 Produzione e test delle piastre di PbO₂ contenenti “multi-walled nanotubes”

Sebbene i nanotubi di carbonio siano utilizzati principalmente come additivo per le piastre negative delle batterie al piombo, è stato visto che la loro aggiunta alla piastra positiva comporta dei benefici in termini di charge acceptance e numero di cicli di vita. Sembrerebbe che i nanotubi multi-walled funzionalizzati (CNT), aggiunti alla materia attiva positiva, riescano ad inibire la crescita eccessiva dei cristalli di 4BS (solfato tetrabasico) durante il processo di curing, effettuato ad alte temperature (>80°C). Bisogna ricordare infatti che, la formazione dei cristalli di solfato tetrabasico avviene solo se la temperatura del processo è superiore agli 80°C, altrimenti si forma soltanto solfato tribasico. A tal fine, durante il processo di mixing devono essere controllati bene molti parametri tra cui la temperatura, il rapporto H₂SO₄/PbO, il tempo e la velocità di miscelazione. Lo scopo è quello di garantire la presenza di piccoli cristalli di 4BS, che aumentano il tempo di vita della batteria, ma limitarne l'accrescimento.

La formulazione dell'impasto è riportata in **Tabella 3.14**, dove sono riportati anche i valori della densità della pasta dopo il processo di mixing. Le composizioni % sono rapporti di massa (e non frazioni di massa) riferiti al PbO.

Tabella 3.14: Composizione (in rapporti di massa) e densità delle paste che contengono CNT.

	PbO	H ₂ O*	H ₂ SO ₄ * (1,4 g/cm ³)	Fibre*	CNT**	Densità della pasta (g/cm ³)
PAM Control	-	14 %	4%	0.22%	0	4.35
PAM C	-	14 %	4%	0.22%	2.5X	4.39
PAM B	-	14 %	4%	0.22%	5X	4.30
*Rapporti di massa % riferiti alla massa di PbO; ** Massa di dispersione di nanotubi						

Per quanto riguarda il rapporto di massa di CNT, è stata usata una dispersione della quale non è conosciuta la concentrazione di base (nota solo al produttore), per cui non essendo nota la massa effettiva di nanotubi introdotta, si indica con 2.5X e 5X la massa di dispersione introdotta, dove i fattori 2.5 e 5 indicano che le masse di dispersione sono state raddoppiate. Durante il processo di mixing la massima temperatura raggiunta dalla pasta è di 46°C, per cui difficilmente si formavano cristalli di 4BS. Per questa ragione, il processo di curing è stato condotto ad alta temperatura e in un ambiente molto umido per convertire i cristalli di 3BS in 4BS. In particolare il processo è stato condotto in due stadi: il primo stadio, consistente nel curing della pasta, è stato condotto a 90°C, con un'umidità relativa (RH) dell'85% per 24h; il secondo stadio, di essiccazione, è stato condotto a 70°C con RH del 30% per 24h. Sono state preparate sia piastre da 1Ah che da 10Ah; i risultati delle analisi chimico-fisiche sono riportate rispettivamente nella **Tabella 3.15** e nella **Tabella 3.16**.

Tabella 3.15: Analisi chimico-fisiche sulle piastre da 1Ah.

Piastre da 1Ah	Analisi Chimiche	Porosità		
	Pb residuo (%)	Porosità (%)	Densità apparente (g/cm ³)	Diametro medio dei pori (µm)
PAM control	14.4	46.00	4.57	0.36
PAM C	13.9	45.00	4.64	0.28
PAM B	13.1	45.20	4.53	0.22

Tabella 3.16: Analisi chimico-fisiche sulle piastre da 10Ah.

Piastre da 10Ah	Analisi Chimiche		
	Pb residuo (%)	Carbonio (%)	PbSO ₄ (%)
PAM Control	4	0.1	4.4±0.2
PAM C	15.4	0.1	3.8±0.1
PAM B	13.4	0.2	4.4±0.1

	Porosità e BET			
	Porosità (%)	Densità apparente (g/cm³)	Diametro medio dei pori (μm)	Superficie specifica BET (m²/g)
PAM Control	49.40	4.29	0.44	85.2
PAM C	47.80	4.42	0.32	76.3
PAM B	47.20	4.36	0.25	73.9
	Diffrazione XRD			
	Pb (%)	α-PbO(%)	β-PbO(%)	3BS(%)
PAM Control	4.0	85.2	-	10.8
PAM C	15.4	76.3	0.7	8.3
PAM B	13.4	73.9	-	10.9

Nella **Figura 3.55** sono riportate le immagini delle tre formulazioni di pasta, dopo il processo di curing. Dal punto di vista morfologico non sono evidenti particolari differenze al variare della composizione dei nanotubi di carbonio: questa conclusione era prevedibile visti i risultati ottenuti sulla porosità, i cui valori cambiano solo di alcuni punti percentuale tra una formulazione ed un'altra. Tuttavia è possibile notare come l'impasto precursore della materia attiva delle batterie commerciali abbia una morfologia completamente diversa dalle nanostrutture, le quali invece, grazie allo stampo scelto, riescono a garantire un alto grado di vuoto.

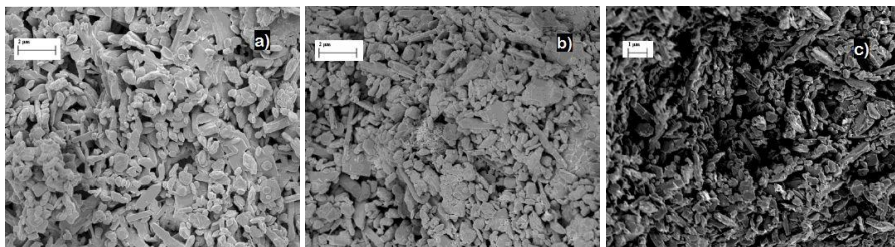
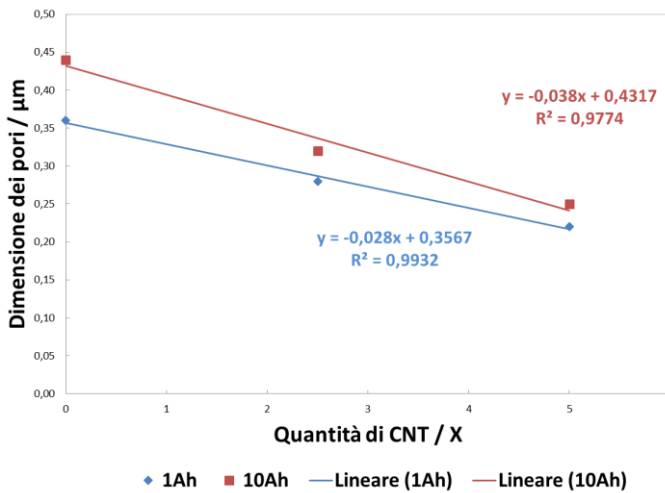


Figura 3.55: Immagini SEM relative a: a) PAM Control, b) PAM C e b) PAM B.

Le analisi XRD effettuate sulle piastre da 10Ah mostrano che non si sono formati cristalli di piombo tetrabasico, nonostante il processo di curing sia stato appositamente modificato.

Un dato molto interessante, invece, riguarda il diametro medio dei pori che diminuisce linearmente con il contenuto di CNT, come mostrato in **Figura 3.56**.



	PAM Control	PAM C	PAM B
Quantità di CNT (X)	0X	2.5X	5X

Figura 3.56: Correlazione lineare tra la dimensione dei pori e la quantità di CNT per le tre tipologie sperimentali di piastre di PbO₂.

In particolare, all'aumentare del contenuto di CNT, si ha una dimensione dei pori più piccola. Le differenze tra la dimensione dei pori delle piastre da 1Ah e da 10Ah sono attribuibili allo spessore ed alla superficie differenti delle piastre che, inevitabilmente, influenzano il meccanismo di curing delle stesse.

Il processo di formazione del PbO_2 è stato condotto seguendo un procedura in due step: nel primo è usato acido solforico avente densità 1.1 g/cm^3 ; mentre nel secondo è usato acido da 1.28 g/cm^3 . Questa procedura serve a massimizzare la conversione in PbO_2 . Inoltre nel primo step è stata applicata una corrente di carica di 0.32A fino ad una capacità di 4.4Ah . Nel secondo step sono stati imposti cicli di carica e scarica seguendo la procedura riportata nella **Tabella 3.17**.

Tabella 3.17: Procedura di formazione di PbO_2 nel secondo dei due step in cui si completa il processo.

Densità acido solforico	1.28 g/cm ³					
	Scarica	Carica	Carica	Scarica	Carica	Carica
Corrente (A)	-0.12	0.24	0.16	-0.24	0.24	0.12
Cut-off	1.75V	2.67V	0.2Ah	1.75V	2.67V	0.2Ah

La **Figura 3.57** mostra le curve tensione vs. tempo relative al primo (**Figura 3.57 a**) ed al secondo stadio (**Figura 3.57 b**) del processo di formazione di piastre da 1Ah . Una delle fasi più critiche del processo di formazione consiste nella sostituzione dell'acido solforico tra il 1° ed il 2° step, poiché bisogna garantire che il separatore di fibre di vetro si impregni con l'acido solforico a concentrazione più alta; si rende quindi necessario aspettare un certo tempo per garantire l'effettiva sostituzione.

Nella **Figura 3.57 a**) è possibile osservare che la tensione di fine carica è esattamente la stessa per PAM Control e PAM C (2.79V), mentre la PAM B presenta una tensione di fine carica più bassa (2.74V). Questo comportamento si traduce in una prima scarica (all'interno del processo di formazione) più breve per la PAM B. Per quanto riguarda la PAM Control e la PAM B, è possibile osservare che la PAM Control raggiunge più rapidamente (circa 15 minuti prima) la tensione di inizio di sviluppo di ossigeno rispetto alla PAM B e questo si traduce, anche in questo caso, in una scarica più lunga per la PAM Control rispetto alla PAM B.

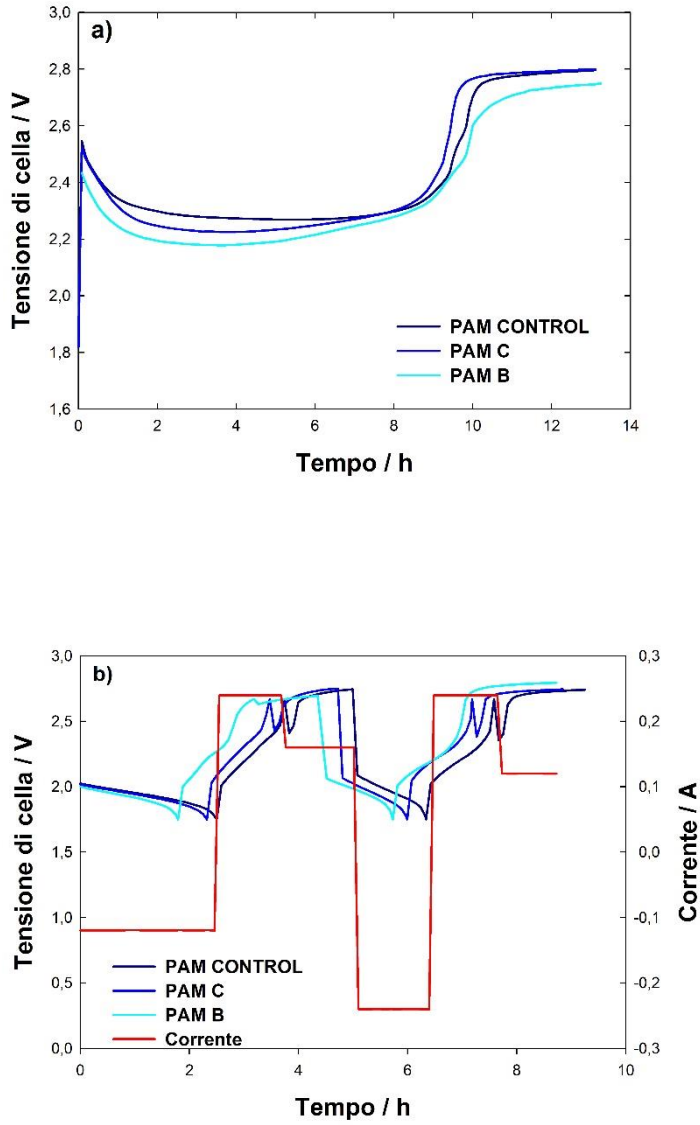


Figura 3.57: Processo di formazione della materia attiva contenente CNT a) 1° stadio: scarica a 0.32A con $d_{H_2SO_4}=1.1 \text{ g/cm}^3$; b) 2° stadio: $d_{H_2SO_4}=1.28 \text{ g/cm}^3$.

3.2.2.1 Test elettrochimici sulle piastre da 1Ah

I test di capacità C/20 della batteria che contiene piastre sperimentali di PbO₂ caricate con CNT non mostrano particolari miglioramenti. Questo risultato è strettamente legato alla minore porosità delle piastre che contengono nanotubi di carbonio.

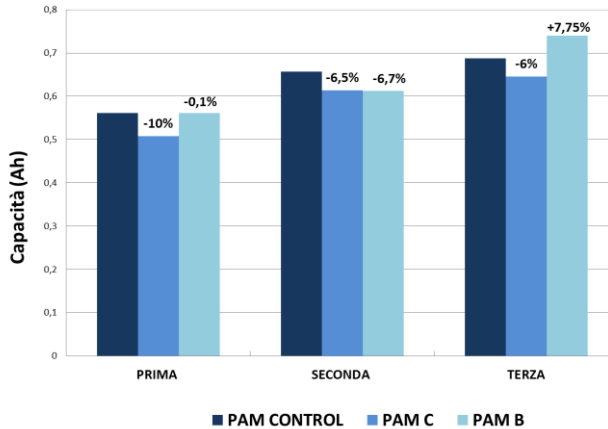


Figura 3.58: Confronto della capacità C/20 di piastre di PbO₂ da 1Ah senza (PAM CONTROL) e con nanotubi di carbonio

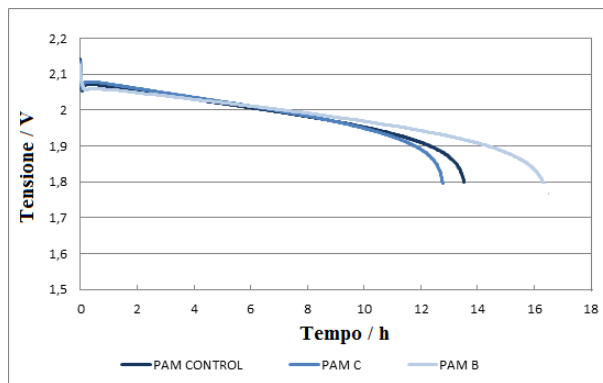


Figura 3.59: Curve di scarica a C/20 relative alla terza ripetizione del test di capacità a C/20 per celle equipaggiate con le tre tipologie sperimentali di piastre di PbO₂ da 1Ah.

Solo nella terza ripetizione del test di capacità a C/20 si ha un incremento della capacità del +7.75% della formulazione PAM B rispetto alla PAM Control. In **Figura 3.59** sono mostrate le curve di scarica della terza ripetizione del test di scarica a C/20. Il tempo di scarica è di circa 16h per la PAM B, e di 13h circa per la PAM Control e la PAM C.

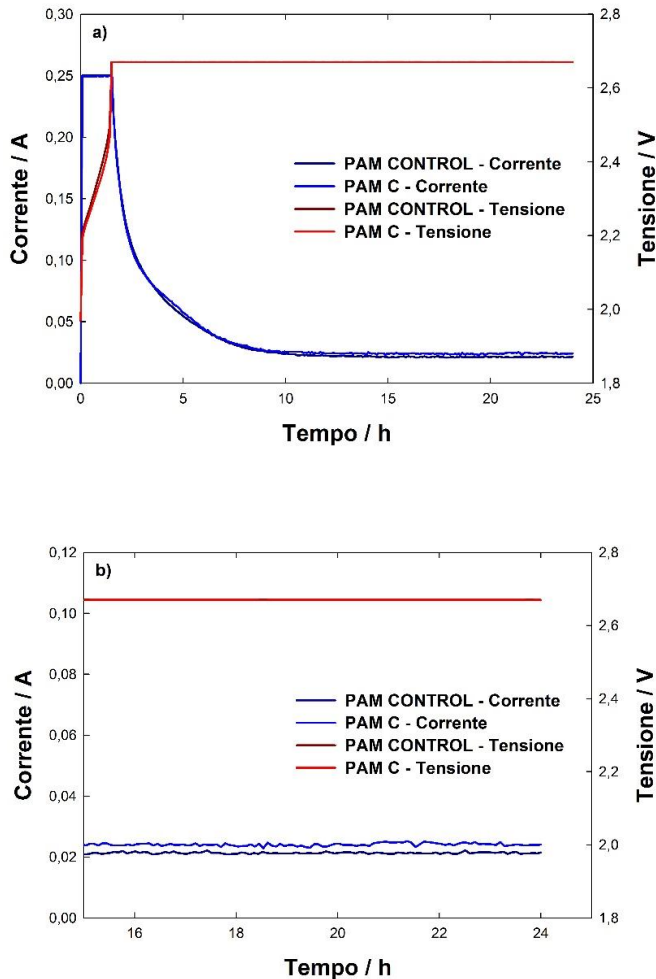


Figura 3.60: Celle assemblate con le tre tipologie di piastre di PbO₂ da 1Ah: a) Carica alla tensione costante di 2.67V; b) ingrandimento della corrente finale di carica.

In **Figura 3.60** sono riportate le curve di carica a tensione costante per le celle assemblate con le tre tipologie di piastre di PbO₂ dalle quali non emergono sostanziali differenze in assenza o presenza di nanotubi di carbonio. Questa conclusione è supportata dalla **Figura 3.60 b)** che mostra, a scala ingrandita, l'andamento finale della corrente di carica.

Per quanto riguarda il CCA test, in tutti e tre i casi, il comportamento migliora con la seconda ripetizione del test. Il miglior risultato è dato dalla PAM B, che riesce a mantenere la corrente di scarica di 5A per 72s (**Figura 3.61**).

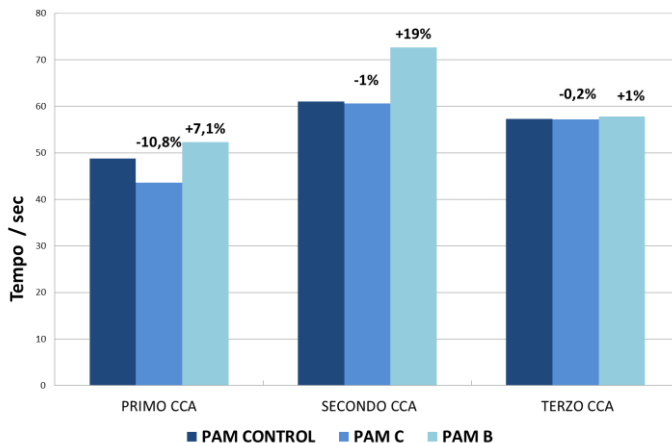


Figura 3.61: CCA test di celle equipaggiate con le tre tipologie sperimentali di piastre di PbO₂ da 1Ah.

La “charge acceptance” (**Figura 3.62**) è migliore, invece, per la concentrazione intermedia di nanotubi di carbonio (PAM C) riuscendo a registrare una corrente di 0.38A. La PAM B restituisce un valore di corrente di 0.33A.

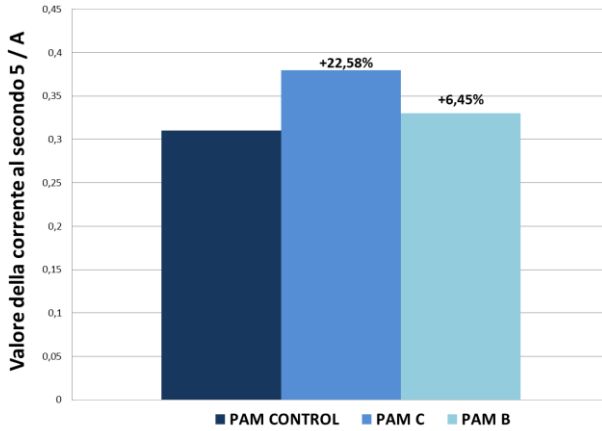


Figura 3.62: Charge acceptance di celle equipaggiate con le tre tipologie sperimentali di piastre di PbO₂ da 1Ah; valore della corrente dopo 5s di carica a 2,42V.

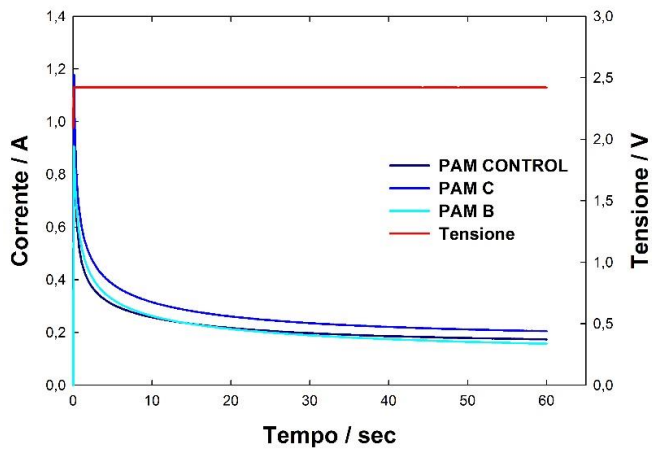


Figura 3.63: Test di charge acceptance: carica di 60s a tensione costante 2,42V di celle equipaggiate con le tre tipologie sperimentali di piastre di PbO₂ da 1Ah.

Dalla **Figura 3.63** emerge che la corrente di fine carica per la PAM B è leggermente più bassa, da cui si possono trarre delle prime conclusioni circa lo sviluppo di ossigeno sulla piastra positiva: infatti, a parità di tensione, essendo la corrente più bassa, è ipotizzabile che la sovratensione di sviluppo di ossigeno è più alta. Dalle analisi delle sovratensioni di sviluppo di ossigeno, computate dall'intercetta a $\text{Log } i=0$ della retta di Tafel, emerge, come previsto, una sovratensione di sviluppo di ossigeno più alta per la PAM B. I valori delle sovratensioni sono stati calcolati e riportati in **Tabella 3.18**; il valore di sovratensione per la PAM B è pari a circa 233 mV.

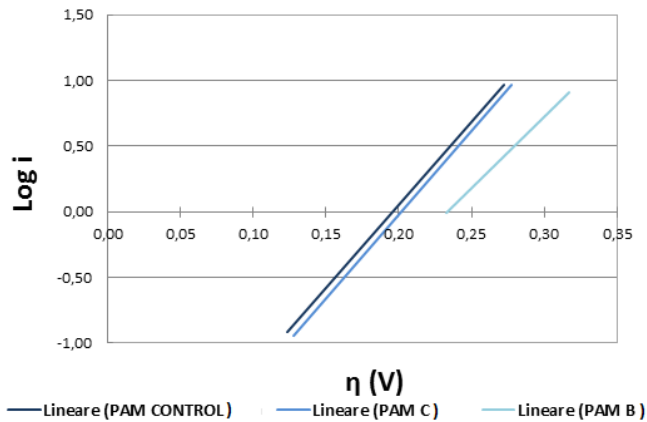


Figura 3.64: Log i vs. η delle tre tipologie sperimentali di piastre di PbO_2 da 1Ah.

Tabella 3.18: Sovratensioni computate dall'intercetta a $\text{Log } i=0$ della retta di Tafel, delle tre tipologie di piastre sperimentali di PbO_2 da 1Ah.

	η (mV)
PAM Control	195.6
PAM C	201.6
PAM B	233.3

In **Figura 3.65** sono riportate le tensioni di fine scarica al variare del numero di cicli per le celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre sperimentali di PbO₂. Il numero di cicli ottenuto è molto basso ed è probabilmente legato all'assenza di cristalli di 4BS. La cella con la PAM B sostiene un numero di cicli maggiore, nonostante negli ultimi 150 cicli la tensione di scarica si mantiene ad un valore di circa 1.95V più basso rispetto al valore medio dei cicli precedenti.

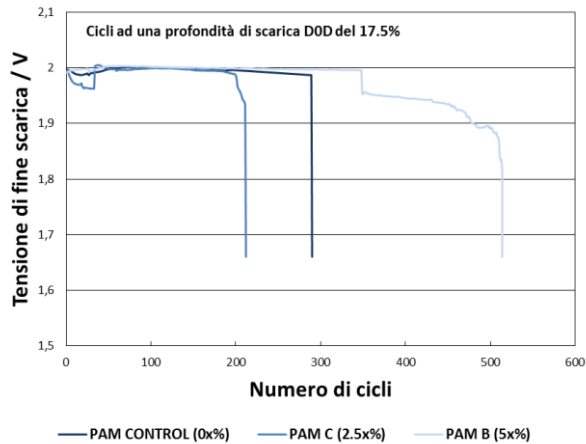


Figura 3.65: Ciclizzazione al 17.5% DOD delle celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre sperimentali di PbO₂ da 1Ah.

Dopo la ciclizzazione sono state analizzate le piastre per valutare il contenuto di carbonio e di solfato di piombo. I risultati delle analisi chimiche sono riportate in **Tabella 3.19**.

Tabella 3.19: Analisi chimica dopo ciclizzazione delle celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre sperimentali di PbO₂ da 1Ah.

	Carbonio (%)	PbSO₄ (%)
PAM Control	0.22	18.1
PAM C	0.22	10.5
PAM B	0.16	23.4

Il contenuto maggiore di solfato di piombo è stato riscontrato nella piastra relativa alla cella PAM B ed è direttamente correlabile con il numero maggiore di cicli effettuato dalla stessa.

3.2.2.2 Test elettrochimici sulle piastre da 10Ah

Sono stati effettuati alcuni test elettrochimici anche su celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre di PbO_2 con capacità nominale di 10Ah. I risultati ottenuti sono relativi alla media di tre differenti celle. L'uso dei nanotubi di carbonio non sembra avere particolari benefici sulla capacità a C/20 della piastra. Solo nella prima determinazione si ha un incremento della cella PAM B, ma tale effetto non si mantiene con la ripetizione del test (**Figura 3.66**).

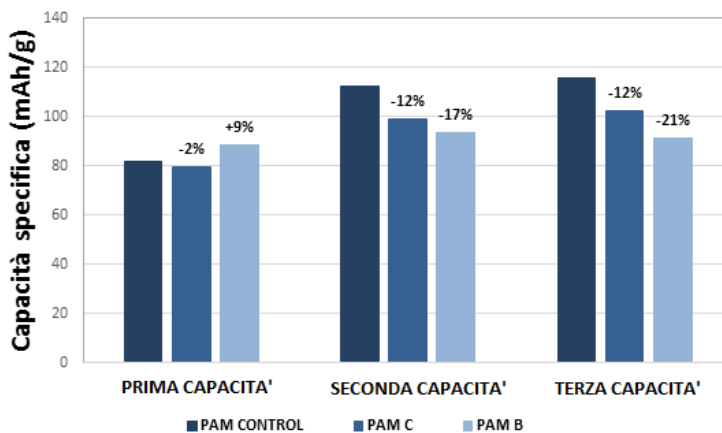


Figura 3.66: Capacità specifica a C/20 delle celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre di PbO_2 con capacità nominale di 10Ah

Anche il test di charge acceptance ha evidenziato un peggioramento delle prestazioni con l'aumento del contenuto di nanotubi di carbonio (**Figura 3.67**).

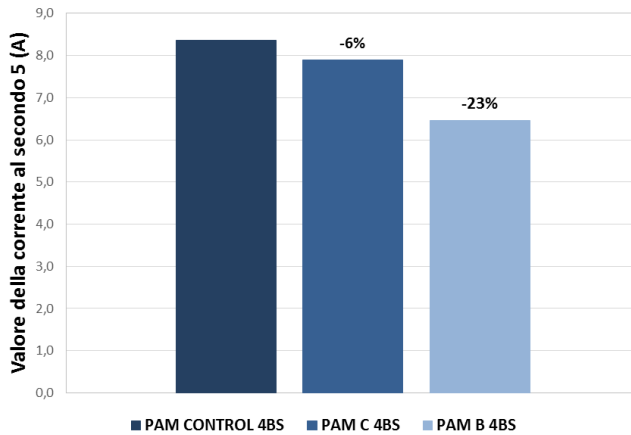


Figura 3.67: Charge Acceptance delle celle equipaggiate con le tre tipologie di piastre di PbO_2 con capacità nominale di 10Ah.

Dai risultati ottenuti si può dedurre che il processo di curing per le piastre da 10 Ah deve essere ottimizzato in modo da assicurare, verosimilmente, una percentuale di piombo residuo inferiore al 10%. Infatti sia le piastre da 1Ah che quelle da 10Ah sono state fabbricate utilizzando lo stesso impasto; ciononostante sono stati ottenuti risultati in parte differenti. Nel caso delle piastre da 1Ah la quantità di Pb residuo è confrontabile per tutte e tre le formulazioni; nel caso delle piastre da 10Ah, solo la piastra PAM Control ha un contenuto di Pb residuo inferiore al 10%, ed ha mostrato le migliori prestazioni. Durante il processo di curing le condizioni del forno devono essere le più omogenee possibili; inoltre i parametri di temperatura e di umidità relativa devono essere scelti ed ottimizzati a seconda dello spessore e della dimensione delle piastre.

3.2.2.3 Aumento della temperatura di mixing

Alla luce dei risultati ottenuti in termini di vita della batteria e volendo evitare di aggiungere nanocristalli di 4BS che fungano da nucleanti per la formazione di cristalli di solfato tetrabasico, sono stati modificati alcuni parametri sia nel processo di mixing che in quello di curing allo scopo di studiare il loro effetto sulle prestazioni delle piastre.

Uno dei metodi più comunemente utilizzati per assicurare la presenza di cristalli di solfato tetrabasico nella pasta attiva è quello di aumentare la temperatura durante il processo di mixing. Per ottenere questo risultato sono state apportate alcune modifiche al processo, prevedendo un sistema di riscaldamento che mantenga la temperatura all'interno del reattore superiore ai 50°C. Grazie alla esotermicità della dissoluzione di H_2SO_4 si raggiungono temperature più alte che portano alla formazione di cristalli di 4BS. Il profilo di temperatura è mostrato in **Figura 3.68**: l'acqua viene preriscaldata ed aggiunta alla temperatura di 60°C per aumentare ulteriormente la temperatura dell'impasto; la massima temperatura di 72°C viene raggiunta dopo pochi minuti dall'inizio dell'addizione di acido solforico.

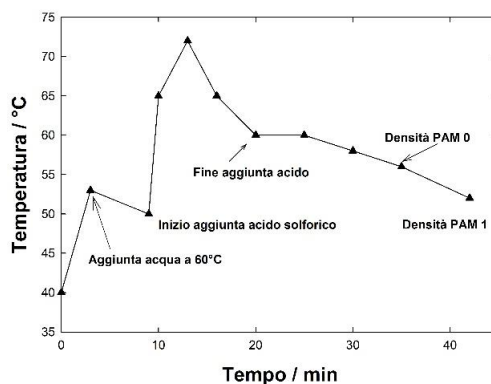


Figura 3.68: Profilo di temperatura della pasta durante il processo di mixing.

Al minuto 35 viene prelevato un campione di pasta (PAM 0) per misurarne la penetrazione e la densità e confrontarle con quelle ottenute dopo una modesta aggiunta di acqua che serve a rendere più lavorabile la materia attiva durante il processo di pasting. L'aggiunta di acqua si rende necessaria in seguito al raggiungimento di alte temperature, che fanno essiccare più rapidamente l'impasto. I valori della densità e della penetrazione sono riportati nella **Tabella 3.20**.

Tabella 3.20: Densità e penetrazione dell'impasto.

	Densità (g/cm ³)	Penetrazione Humboldt
PAM 0	4.34	455
PAM 1	4.09	484

Anche il processo di curing è stato ottimizzato con lo scopo di massimizzare la conversione del piombo residuo e di ottenere cristalli di solfato tetrabasicco. La temperatura del processo di curing è stata fissata a 85°C e l'umidità all'85%. I tempi ed i parametri impostati sono riportati nella **Tabella 3.21**.

Tabella 3.21: Condizioni del processo di curing e drying per la preparazione di piastre sperimentali di PbO₂ da 1 e 10 Ah additivate con conductive carbon e nanotubi di carbonio

	Tempo / h		Temperatura /°C		Umidità relativa / %	
	<i>Set Point</i>	<i>Reale</i>	<i>Set Point</i>	<i>Reale</i>	<i>Set Point</i>	<i>Reale</i>
Curing	24	21	80	78.74±0.61	85	83.29±1.85
Drying	4	4	90	91.40±0.53	15	15.78±0.86

Il profilo della temperatura e dell'umidità, registrato durante tutto il processo di curing mediante una sonda inserita nella camera, è riportato nella **Figura 3.69**.

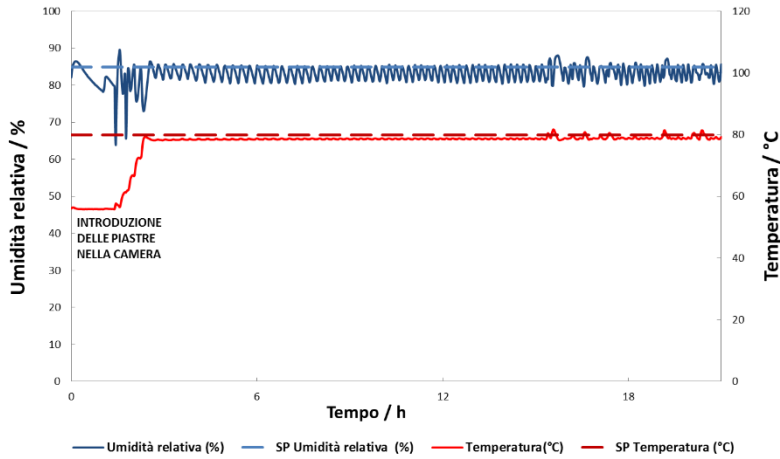


Figura 3.69: Profilo di temperatura ed umidità relativa nella camera di curing di piastre sperimentali di PbO₂ da 1 e 10 Ah additate con conductive carbon e nanotubi di carbonio.

Per meglio valutare l'efficacia del processo di curing, il piombo residuo viene valutato prima e dopo il processo di curing e drying. I valori ottenuti sono riportati nella **Tabella 3.22**.

Tabella 3.22: Pb residuo prima e dopo il curing di piastre sperimentali di PbO₂ da 1 e 10 Ah additate con conductive carbon e nanotubi di carbonio.

	Piombo residuo / %
PAM 0	23.05
PAM 1	22.06
Piastra dopo curing	4.9

Il quantitativo di piombo residuo, inferiore al 5%, conferma che il processo di curing è stato effettuato correttamente. Tuttavia, dalle analisi XRD, è stato visto che non si è formato solfato tetrabasico 4BS. Questo risultato suggerisce che si rende necessario

un ulteriore aumento della temperatura di mixing per assicurare la formazione di 4BS. La composizione della pasta prima e dopo il processo di curing, calcolata mediante il programma Peaks®, è riportata nella **Tabella 3.23**.

Tabella 3.23: Analisi XRD prima e dopo il curing di piastre sperimentali di PbO₂ da 1 e 10 Ah additivate con conductive carbon e nanotubi di carbonio.

	Diffrazione XRD			
	Pb (%)	α -PbO(%)	β -PbO(%)	3BS(%)
PAM 1	22	55.9	0.1	20.1
Piastra curata	4	75.3	0.1	18

3.3 Confronto tra le procedure di preparazione e testing di elettrodi di PbO₂ nanostrutturato e piastre positive commerciali

La preparazione di elettrodi di PbO₂ nanostrutturato per batterie piombo-acido è assolutamente diversa dalla tecnologia attualmente in uso per produrre le piastre positive delle batterie commerciali. Gli elettrodi di PbO₂ nanostrutturato sono ottenuti semplicemente mediante un processo di elettrodeposizione in template e dopo formazione, richiedono un periodo di condizionamento per raggiungere le migliori prestazioni. Le piastre commerciali passano attraverso uno stadio di pasting, di curing ed infine di formazione.

Uno dei risultati più interessanti relativo agli elettrodi di PbO₂ nanostrutturato consiste nel netto miglioramento delle prestazioni a velocità molto elevate (da 1C a 10C), per cui si può ragionevolmente prevedere che i test sulle velocità di spunto (CCA) a basse

temperature e la charge acceptance non costituiscono un problema per gli elettrodi nanostrutturati.

Tuttavia bisogna rilevare che le condizioni di testing per le batterie piombo-acido commerciali non si adattano alle batterie con PbO_2 nanostrutturato. Infatti, la C-rate di targa per una batteria commerciale è $C/5$, per cui i test sono tarati per garantire il buone prestazioni a questa velocità. Invece le batterie con PbO_2 nanostrutturato funzionano bene a velocità crescenti da 1 a 50 volte la velocità delle batterie commerciali. Allora, accettando per le batterie con PbO_2 nanostrutturato una velocità operativa non inferiore a $1C$, bisogna riformulare i test in modo da garantire prestazioni accettabili a questa velocità, fermo restando che a velocità più elevate le prestazioni migliorano.

¹ X. Li, D. Pletcher, F. Walsh, Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.* (2011) 40, 3879-3894.

² A.B. Velichenko, R. Amadeli, A. Benedetti, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, F.I. Danilov, Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films, *Journal of Electrochemical Society* 149(9), (2002) C445-C449.

³ R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, "Growth and Characterization of ordered PbO₂ nanowire arrays" *J. of Electrochemical Society*, 155, (2008) K205-K210.

⁴ A. J. Salkind, R. O. Hammel, A.G. Cannone, F.A. Trumbore, "*Valve regulated Lead_Acid Batteries*" - Chapter 24, *Handbook of Batteries*, fourth ed., McGraw-Hill, New-York, 2010.

⁵ M. Dimitrov, D. Pavlov, Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries, *Journal of Power Sources* 93 (2001) 234-257.

⁶ Y. Guo, W. Yan, J. Hu, Effects of Electrolyte Stratification on Performances of Flood Lead-Acid Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 154, 1 (2007) A1-A6.

⁷ J. Hu, Y. Guo, Effects of electrolyte stratification on performances of AGM valve-regulated lead-acid batteries, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6734-6740.

⁸ <http://www.ldcgm.com/celgard/celgard-4550.pdf>

⁹ D. Pavlov, "*Methods to restore the water decomposed during charge*" - Chapter 14. *Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

¹⁰ D. Pavlov, "*Soaking of Cured Plates Before Formation*" - Chapter 9. *Lead Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011.

¹¹ S. Grugeon-Dewaele, J.B. Leriche, J.M Tarascon, A. Delahaye-Vidal, L. Torcheux, J.P. Vaurijoux, F. Henn, A. De Guibert, Soaking and formation of tetrabasic lead sulfate, *Journal of Power Sources* 64 (1997) 71-80.

4 Elettrodo Pb

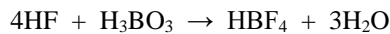
Oltre all'elettrodo di PbO_2 , anche il Pb è stato ottenuto mediante il metodo descritto nel capitolo 2, ossia mediante la "Restrictive Template-Based Electrodeposition" che sfrutta la porosità di uno stampo poroso, nel nostro caso policarbonato, per l'ottenimento di un array regolare di nanowire del metallo desiderato.

L'elettrodeposizione del Pb metallico presenta molte criticità legate alla tendenza di accrescimento dendritico. In questo capitolo saranno descritte le ottimizzazioni effettuate sul processo di elettrodeposizione per l'ottenimento di nanostrutture di Pb, le analisi chimico fisiche sui campioni ottenuti ed i risultati dei test elettrochimici.

4.1 Preparazione degli elettrodi

Come nel caso del PbO_2 , anche l'elettrodo di Pb è ottenuto mediante un procedimento a due step che prevede, per prima, la deposizione del collettore di corrente che funge da supporto meccanico ed elettrico, e, in una seconda fase, l'accrescimento dei nanowire all'interno dei canali delle membrane di policarbonato, le cui caratteristiche sono riportate nel capitolo 2, nella **Tabella 2.2**.

Per quanto riguarda l'elettrodeposizione del Pb, è necessario sottolineare che la fattibilità del processo è resa possibile grazie all'alta sovratensione per lo sviluppo di idrogeno; il Pb metallico può quindi essere facilmente depositato da soluzioni acide pur garantendo un'alta efficienza catodica (circa del 100%). Possono essere utilizzati diversi tipi di elettrolita a seconda delle caratteristiche morfologiche che si vogliono ottenere. L'uso della soluzione di tetrafluoroborati è il processo più comunemente usato per l'elettrodeposizione del piombo, essendo il tetrafluoroborato di piombo un sale stabile ed altamente solubile in acqua. L'acido tetrafluoroborico è formato dalla reazione dell'acido fluoridrico con l'acido borico



È possibile che, in soluzione acquosa, l'anione tetrafluoroborato sia idrolizzato in F^- ed acido borico, con possibile formazione e precipitazione di PbF_2 . Questa tendenza è notevolmente ridotta grazie all'aggiunta di acido borico ed è per questo motivo che il bagno elettrolitico contiene sempre da 20 a 30g/L di H_3BO_3 [1].

Oltre alle soluzioni acide, possono essere usate anche soluzioni basiche a base di pirofosfati o anioni del piombo.

Il piombo elettrochimico tende ad accrescersi in forma dendritica, formando grandi ed isolati cristalli soprattutto ai bordi del catodo. La deposizione compatta ed uniforme del piombo è possibile solo utilizzando degli additivi in determinate quantità. Gli additivi più comuni sono l'acido ligninsulfonico, il polietilenglicole e la gelatina. La ricerca attuale è volta all'ottimizzazione del processo di elettrodeposizione del piombo con l'obiettivo di ottimizzare le condizioni di deposizione e la composizione della soluzione elettrolitica. Oltre alla via diretta, un'altra via percorribile è quella di ridurre il PbO_2 a piombo metallico in una soluzione di acido solforico o solfato di sodio. Questo metodo presenta però una importante criticità, legata alla variazione volumetrica per la conversione da PbO_2 a Pb che può portare alla presenza di cricche nel film di piombo convertito [2].

4.1.1 Preparazione collettore di corrente

La principale criticità per l'ottenimento dell'elettrodo nanostrutturato, risiede nella deposizione del collettore di corrente di Pb. Il film di Pb, infatti, deve essere quanto più uniforme e compatto possibile per garantire un accrescimento omogeneo dei nanowire all'interno dei pori della membrana; se così non fosse, i nanowire troverebbero una base di appoggio discontinua che comprometterebbe la loro buona stabilità meccanica. Per prima cosa è stata scelta il controlettrodo più efficace e, dopo vari tentativi, è stato trovato che una rete di platino assicurava una migliore distribuzione di corrente con conseguente maggiore uniformità del deposito di Pb. Il bagno elettrolitico utilizzato era costituito da piombo tetrafluoroborato ed acido tetrafluoroborico, cui venivano aggiunti, come riportato in letteratura, lignina ed acido borico per ottenere un film più compatto [3]. Sempre con l'obiettivo di ottenere un film compatto, è stata applicata una corrente pulsata, con una forma d'onda tale da livellare la superficie nella fase anodica per dissoluzione dei picchi superficiali. Come riportato in letteratura [4,5], l'elettrodeposizione pulsata migliora anche l'aderenza del deposito al substrato. Questa tecnica è largamente utilizzata per migliorare le prestazioni dell'anodo delle batterie al litio [6], per la preparazione di nanoparticelle di Cu_2O [7,8] o per la deposizione di leghe Cu-Ni [9]. Il processo è schematizzato nella **Figura 4.1**. Nella **Figura 4.2** è riportata la curva di crescita del collettore di corrente di Pb, ottenuta applicando 700 cicli in corrente pulsata. La densità di corrente catodica è pari a 10mA/cm^2 ed è applicata per 5s, mentre la corrente anodica, pari a 1mA/cm^2 è applicata per 0.25s. La figura mostra chiaramente che la curva di tensione ha un andamento regolare fino a poco più di mille secondi con un valore minimo intorno a -2.4V lentamente decrescente. Questo andamento è indicativo di una graduale, lenta polarizzazione dell'elettrodo. Dopo questa soglia di poco più di 1000 secondi, la velocità di polarizzazione aumenta progressivamente finché la tensione si porta abbastanza rapidamente verso il valore di -3V .

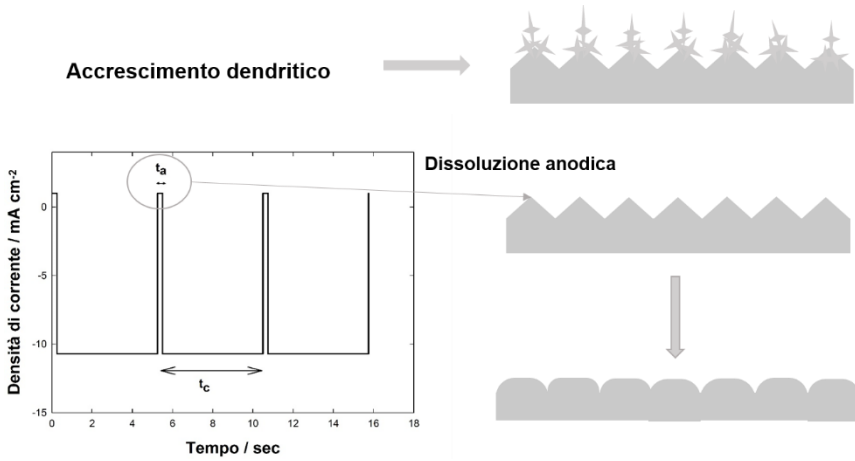


Figura 4.1: Schematizzazione dell'azione livellante di una corrente pulsata per l'accrescimento di un deposito di piombo.

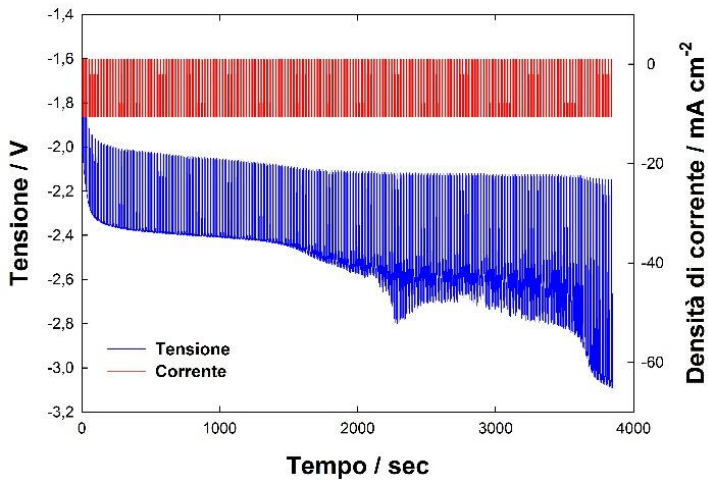


Figura 4.2: Tensione in funzione del tempo nella deposizione di uno strato di Pb in corrente pulsata (700 cicli) per la fabbricazione di un collettore di corrente.

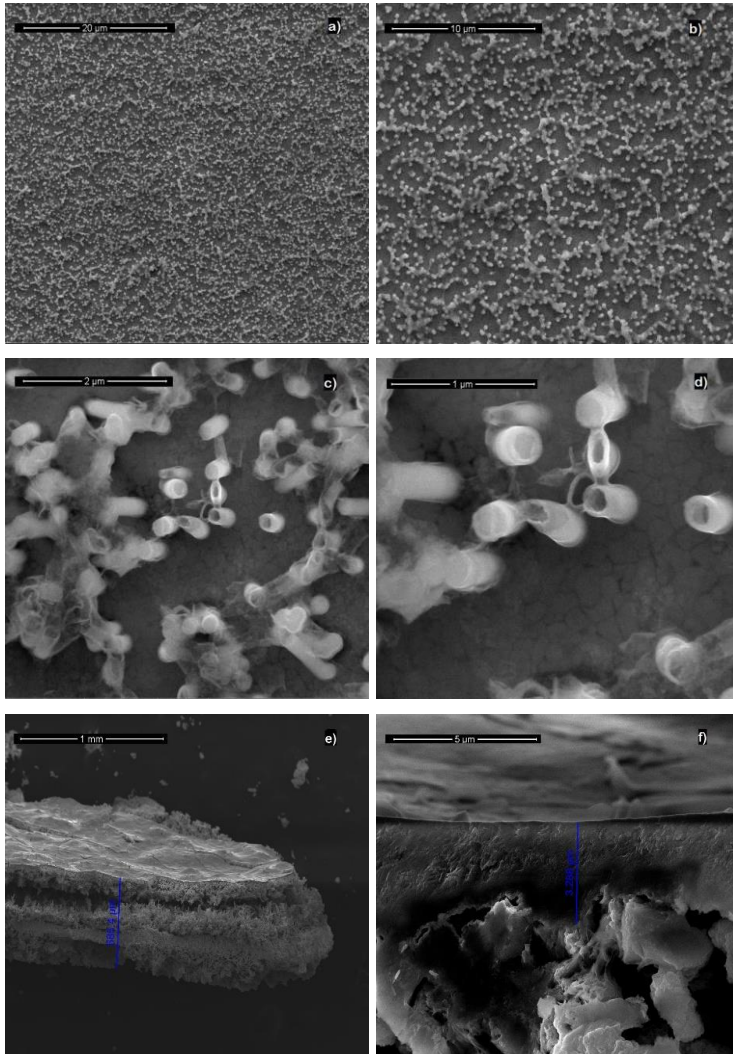


Figura 4.3: Immagini SEM del collettore di corrente di Pb ottenuto in un unico stadio consistente di 700 cicli in corrente pulsata.

Questo andamento disuniforme della tensione trova riscontro nella morfologia del deposito che è mostrato nella **Figura 4.3** dove sono riportate le micrografie del deposito.

Le micrografie a) e b) mostrano, a basso ingrandimento, la morfologia del deposito lato membrana, dopo dissoluzione di quest'ultima. Le immagini c) e d) mostrano i particolari della superficie ad elevati ingrandimenti. Si possono osservare cortissimi nanowire che si formano in quanto il film di oro non sigilla il fondo dei pori, ma li occlude parzialmente. Di conseguenza, all'atto dell'immersione, la soluzione permea il fondo dei pori con successiva formazione di corti nanowire quando viene applicata una corrente catodica. Infine, le immagini e) e f) di **Figura 4.3** mostrano, a diversi ingrandimenti, la sezione del deposito, dove sono chiaramente distinguibili una zona compatta a contatto con la membrana ed una sottostante molto porosa con cavità e cricche. Lo spessore totale era di $580\mu\text{m}$. Poiché lo strato compatto è quello formato nella fase iniziale di deposizione, si può associare questa morfologia all'andamento regolare della tensione nei primi 1000 secondi di deposizione. Pertanto la procedura di deposizione è stata suddivisa in tre stadi successivi di circa 1000 secondi cadauno. Ciascun stadio di deposizione è stato condotto in soluzione fresca.

Inoltre è stata modificata la composizione del bagno variando la concentrazione di lignina, inizialmente fissata a 20g/L. Dopo specifiche prove alle concentrazioni di 4,5g/L ed 1g/L si è osservato che non vi erano particolari benefici nell'uso di una soluzione molto concentrata (20g/L), per cui è stata scelta la concentrazione intermedia da 4,5 g/L che garantisce un deposito compatto ed uniforme. Nella **Figura 4.4** è mostrato il grafico relativo ai tre stadi di deposizione del collettore di corrente. Ogni stadio ha una durata di 960 s (cui corrispondono 175 cicli in corrente pulsata) al termine del quale viene sostituita la soluzione. La polarizzazione di elettrodo è maggiore nel 1° stadio mentre nel 2° e 3° stadio risulta uguale e più bassa. Questo comportamento può essere attribuito al fatto che nel primo stadio la deposizione avviene sul fondo dei pori che sono irregolarmente ricoperti dal film di oro. Negli stadi successivi si registra, invece, una polarizzazione più bassa legata alle minori sovratensioni associate al processo di deposizione di piombo su piombo.

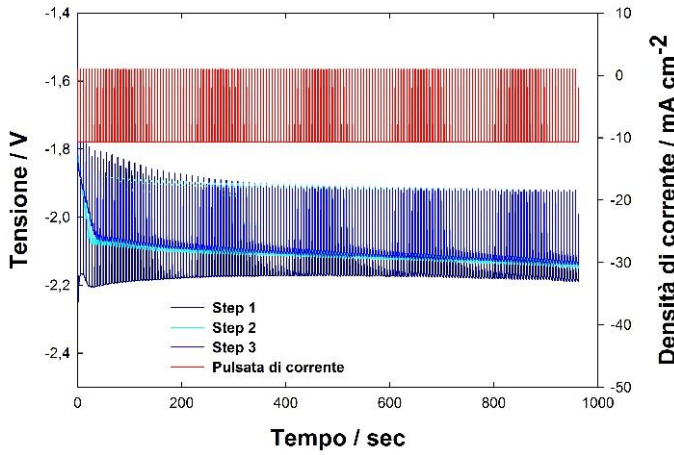


Figura 4.4: Deposizione del collettore di corrente di Pb in corrente pulsata, con sostituzione della soluzione ogni 175 cicli (~960 s).

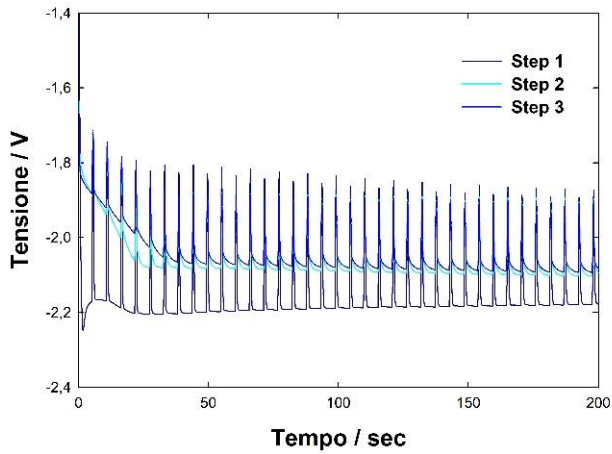


Figura 4.5: Ingrandimento della curva di deposizione di **Figura 4.4** nei primi 200s.

Questi aspetti sono più evidenti in **Figura 4.5** che mostra un dettaglio della **Figura 4.4**, limitato ai primi 200 secondi di deposizione. Si osserva che la curva relativa al 1°

stadio si mantiene sempre più bassa, mentre quelle relative al 2° e 3° stadio diventano praticamente coincidenti entro i primi 50 secondi.

Seguendo questa procedura si deposita uno strato di Pb estremamente compatto, come mostrato nella **Figura 4.6** dove è riportata la sezione del collettore di corrente a diversi ingrandimenti.

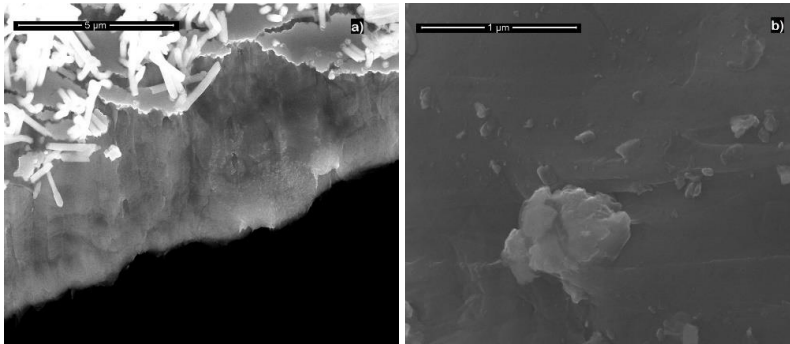


Figura 4.6: Morfologia del collettore di corrente ottenuto mediante tre step di deposizione da 960s ognuno.

Dal peso della membrana, prima e dopo la deposizione, è possibile risalire al peso del deposito di Pb, che è risultato pari a 343.28 ± 3.22 mg distribuito su un'area di circa 10 cm^2 . Questo peso indica che la deposizione decorre con efficienza faradica unitaria. Infatti la massa teorica di Pb depositato è di 302 mg, a cui sono da aggiungere i 40 mg dovuti al peso della membrana, per un peso totale teorico di 342 mg. La velocità di deposizione risulta pari a 0.38 g/h, e lo spessore del deposito, alla fine del terzo step, è di circa $25 \mu\text{m}$.

4.1.2 Preparazione nanowire di Pb

Anche la deposizione dei nanowire di piombo è stata largamente studiata al fine di individuare le giuste condizioni che garantiscano una crescita omogenea in tutti i pori

della membrana ed una buona stabilità meccanica dei nanowire stessi. Infatti, se le condizioni di deposizione non sono scelte opportunamente, in alcuni pori della membrana si manifesta la crescita di dendriti che, essendo delle strutture molto fragili, vengono facilmente distrutte durante la dissoluzione della membrana. In questi casi l'analisi SEM mostra delle disuniformità nelle altezze delle nanostrutture, come mostrato in **Figura 4.7**.

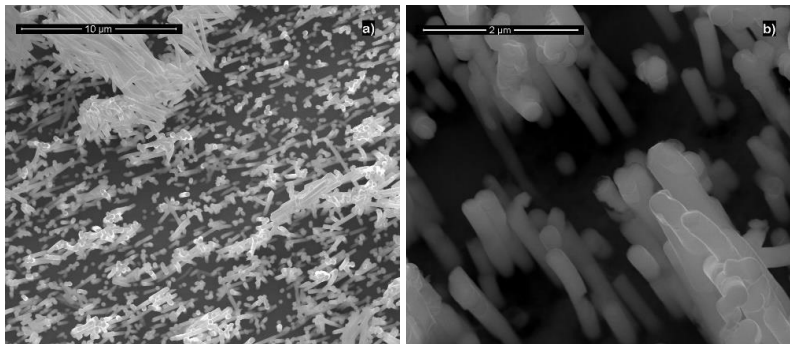


Figura 4.7: Nanowire di Pb che mostrano disuniformità di altezza dopo deposizione nei pori di una membrana di policarbonato.

Come per la deposizione del collettore di corrente, gran parte dell'attenzione è stata rivolta all'ottimizzazione della concentrazione dell'agente livellante (lignina) aggiunto alla soluzione per inibire l'accrescimento di strutture dendritiche all'interno dei pori della membrana di policarbonato. Sono state testate soluzioni contenenti 1g/L, 1.5g/L, 2g/L, 2.5 g/L e 4.5 g/L di lignina. La concentrazione di 1g/L è stata individuata come la minima concentrazione utile per ottenere nanowire uniformemente distribuiti su tutta la superficie del collettore di corrente.

La deposizione dei nanowire veniva effettuata in un unico step della durata di 330 s, applicando una densità di corrente catodica di deposizione di 10mA/cm^2 per 5s ed una densità di corrente anodica di 1mA/cm^2 per 0,5s. Il tempo di applicazione della corrente anodica di dissoluzione è stato raddoppiato rispetto a quello applicato per la

deposizione del collettore di corrente perché in questo modo è stata ottenuta una maggiore compattezza dei nanowire.

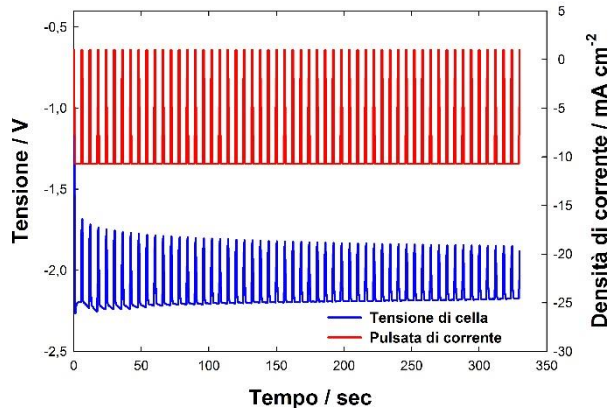


Figura 4.8: Curve di crescita in corrente pulsata di nanowire di Pb all'interno dei pori di una membrana di policarbonato.

In **Figura 4.8** viene mostrato l'andamento della tensione in funzione del tempo durante la deposizione. Si può osservare che dopo i primi secondi di deposizione, la tensione massima di deposizione si mantiene costante ad un valore di 2.18V.

Completata la deposizione dei nanowire, la membrana viene rimossa per dissoluzione in diclorometano. Per garantire la completa rimozione del policarbonato, la dissoluzione viene ripetuta almeno tre volte, impiegando ogni volta diclorometano fresco.

La morfologia dei nanowire di Pb, dopo dissoluzione dello stampo è mostrata in **Figura 4.9**. Si può osservare che sono abbastanza uniformi in altezza, e molto compatti, con un'altezza di circa 10 μ m (immagine d).

La capacità di un elettrodo è stata determinata, come nel caso del PbO₂, per via gravimetrica, restituendo un valore di 6.82 mAh.

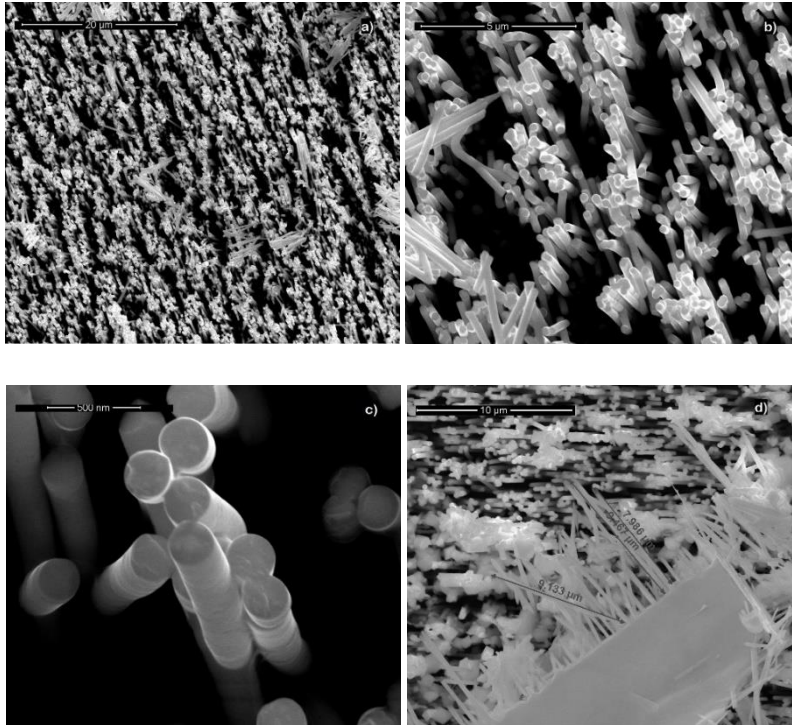


Figura 4.9: Morfologie dei nanowires di Pb a diversi ingrandimenti dopo rimozione dello stampo di policarbonato.

Nel caso delle batterie commerciali, determinato il valore gravimetrico, quest'ultimo viene maggiorato assumendo un grado di utilizzazione del materiale attivo del 45%^[10].

I nanowire sono stati caratterizzati attraverso diffrazione (XRD) e dispersione (EDS) di raggi X. Lo spettro XRD è riportato nella **Figura 4.10**.

L'identificazione dei picchi è stata effettuata sulla base dei dati di letteratura^[11]. I picchi indicati con * e ° sono relativi rispettivamente al β -PbO e β -PbO·xH₂O ed è stata trovata una perfetta coincidenza.

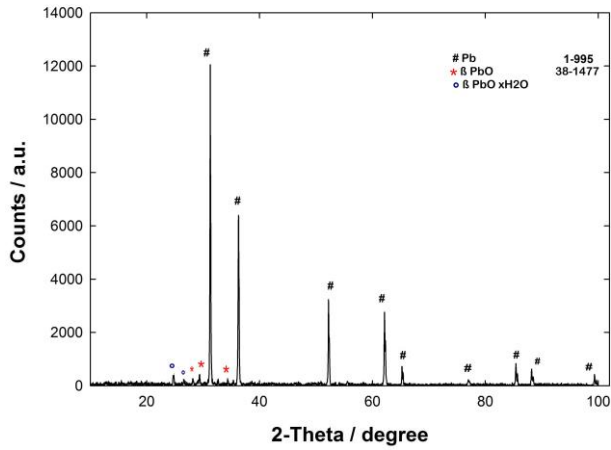


Figura 4.10: XRD dei nanowires di Pb.

Lo spettro EDS è riportato in **Figura 4.11**, in cui sono presenti anche un picco del C, derivante dalla membrana di policarbonato, ed un picco di O derivante dalla veloce ossidazione del Pb in aria.

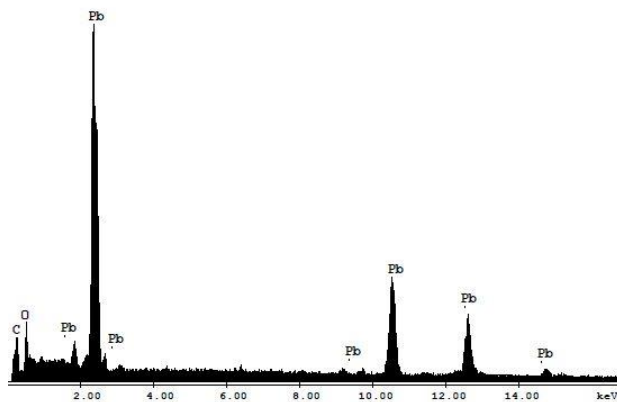


Figura 4.11: Spettro EDS.

Come nel caso dei nanowire di PbO_2 è stata studiata la bagnabilità delle nanostrutture di Pb. Nella **Figura 4.12** sono riportate rispettivamente le foto di un elettrodo di Pb (immagine a)) e di PbO_2 (immagine b)) sui quali è stata posta una goccia di acido solforico 5M. Sull'elettrodo di PbO_2 , come mostrato in figura, sono state poste sia una goccia di H_2O che una di H_2SO_4 5M. In questa figura si può osservare che l'elettrodo di Pb risulta essere maggiormente bagnabile rispetto a quello di PbO_2 , che pertanto necessita di una preimmersione prima di essere sottoposto ai test di carica/scarica al fine di consentire una sufficiente permeazione delle nanostrutture.

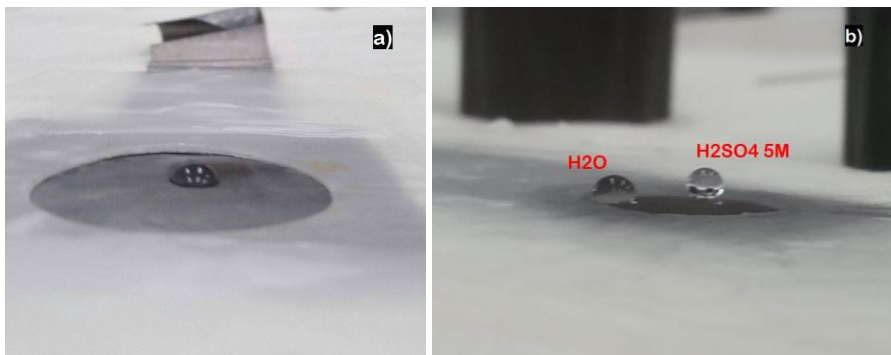


Figura 4.12: Prove di bagnabilità di nanowire: a) nanowire di Pb con goccia di acido solforico 5M e b) nanowire di PbO_2 con gocce di H_2O e H_2SO_4 5M.

In **Figura 4.13** è mostrata l'immagine AutoCAD della goccia di acido solforico 5M su nanowire di Pb. θ_c indica l'angolo di contatto tra il liquido e la superficie, γ_{SG} è la tensione interfacciale solido-vapore, γ_{SL} è la tensione interfacciale solido-liquido e γ_{LG} è la tensione interfacciale liquido-vapore. Il valore di θ_c risulta essere di circa 80° , che indica una scarsa bagnabilità dei nanowire di Pb, sebbene migliore rispetto di quella di PbO_2 .

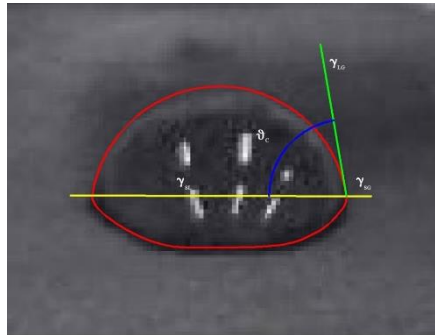


Figura 4.13: Immagine AutoCad della goccia di acido solforico su nanowire di Pb.

4.2 Test elettrochimici dei nanowire di piombo

I nanowire di piombo sono stati testati in una cella avente come contro elettrodo una piastra di PbO_2 ricavata da una batteria commerciale e di capacità nettamente superiore a quella dell'elettrodo negativo così da essere quest'ultimo l'elemento controllante. L'assemblaggio della cella a zero gap è stato completato con un separatore anch'esso ricavato da una batteria commerciale tipo VRLA. La cella è riempita con soluzione di acido solforico 5M. I test di funzionamento sono stati condotti a diverse velocità a partire da 1C.

4.2.1 Funzionamento a 1C-rate

Il test di funzionamento ad 1C-rate è stato effettuato, analogamente ai test di PbO_2 , imponendo una tensione di cut-off a 1.2V ed una profondità di scarica del 90%. La

prima carica dell'elettrodo viene effettuata impostando una corrente via via crescente in modo da far circolare la carica gravimetrica dell'elettrodo.

La prima carica deve mantenersi al di sotto dei 2.5V per evitare e limitare lo sviluppo di idrogeno, reazione secondaria all'elettrodo negativo per le batterie al piombo.

La **Figura 4.14** mostra un tipico andamento della tensione durante la prima carica di una cella assemblata con un elettrodo negativo nanostrutturato ed una griglia di PbO_2 di capacità nettamente superiore.

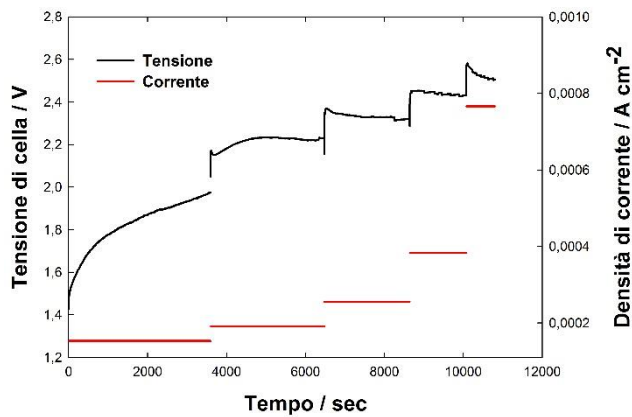


Figura 4.14: Prima carica di una cella a step di corrente di una cella con nanowire di Pb e una piastra commerciale di PbO_2 .

Si può osservare come, con questa procedura di carica, è possibile mantenere la tensione, fin dall'inizio al di sotto di 2.5V, in modo da evitare danneggiamento dell'elettrodo per effetto di un energico sviluppo di gas. In particolare, fino al terzo step (velocità di carica C/3) la tensione si mantiene abbastanza regolare ad un valore massimo di 2.37V. Nel quarto step, invece, viene raggiunta una tensione di 2.4V e si manifestano delle piccolissime oscillazioni nel valore della tensione legate alla produzione di alcune bolle di idrogeno.

In **Figura 4.15** sono riportate le curve relative alla capacità specifica e all'efficienza della cella in funzione del numero di cicli.

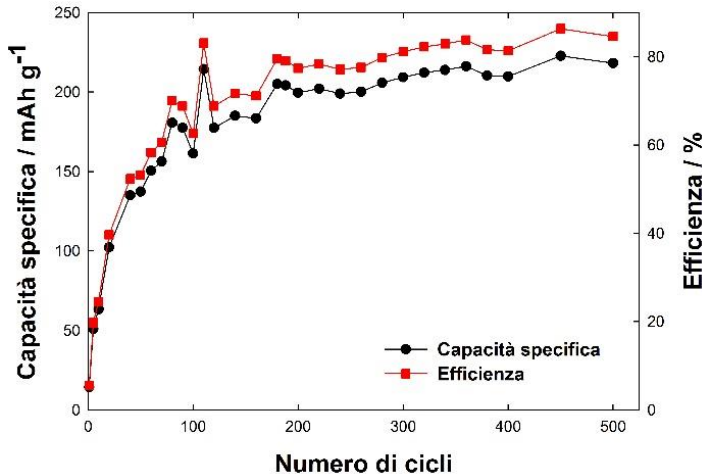


Figura 4.15: Andamento della capacità specifica e dell'efficienza in funzione del numero dei cicli di una cella assemblata con nanowire di Pb e con una piastra commerciale di PbO₂ ciclata a 1C-rate.

Come osservato per gli elettrodi nanostrutturati di PbO₂, anche in questo caso, si osserva un miglioramento delle prestazioni della cella con la ciclizzazione, raggiungendo un valore stabile di capacità di circa 210 mAh/g a cui corrisponde un'efficienza dell'80% circa.

Le curve di carica e scarica sono riportate in **Figura 4.16**, dove si osserva una depolarizzazione del processo di carica ed un aumento della carica drenata durante la scarica con l'aumento del numero dei cicli.

Nella **Tabella 4.1** sono riportati i valori medi delle tensioni di carica e scarica in funzione del numero di cicli

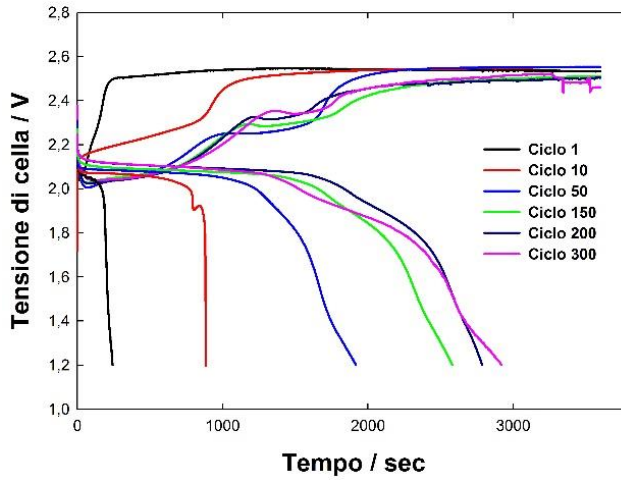


Figura 4.16: Curve di carica e scarica a 1C di una cella assemblata con nanowire di Pb e con una piastra commerciale di PbO₂.

Tabella 4.1: Tensioni medie di carica e scarica a 1C di una cella assemblata con nanowire di Pb e con una griglia commerciale di PbO₂.

	Tensione media di carica	Tensione media di scarica
Ciclo 1	2.51V	1.91V
Ciclo 10	2.45V	2.03V
Ciclo 50	2.36V	1.92V
Ciclo 150	2.33V	1.94V
Ciclo 200	2.33V	1.97V
Ciclo 300	2.34V	1.91V

Dopo essere stati sottoposti ai test di ciclizzazione a corrente costante, gli elettrodi di piombo nanostrutturato sono stati esaminati al SEM per verificarne la morfologia, sia dopo un centinaio di cicli sia a fine vita.

Nella **Figura 4.17** sono mostrate le morfologie tipiche di elettrodi nanostrutturati di Pb che hanno sostenuto 200 cicli a 1C. Le immagini a) b) e c) mostrano la morfologia superficiale, caratterizzata da un'elevata porosità nonostante non sia più individuabile la morfologia originaria costituita da nanowire. L'immagine d), in cui è riportata la sezione trasversale, evidenzia una netta differenza tra il collettore di corrente e la parte nanostrutturata.

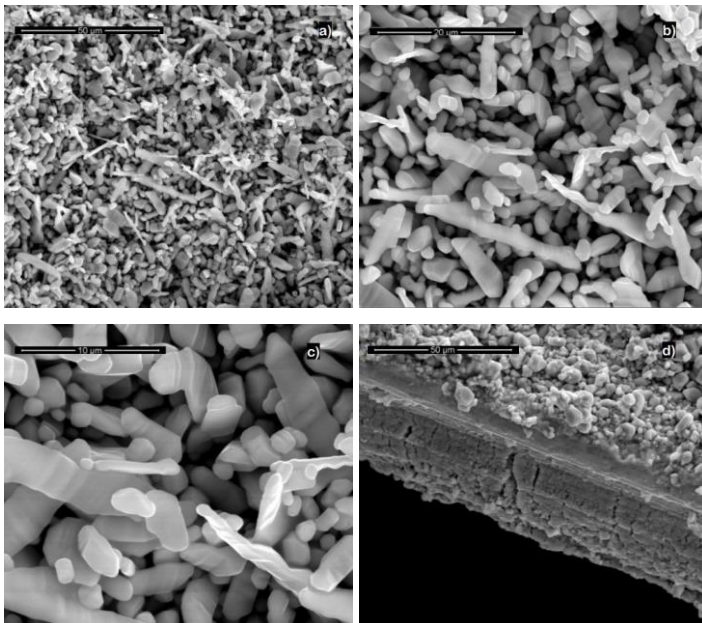


Figura 4.17: Micrografie superficiali (immagini a, b, c) e sezione (immagine d) di un elettrodo di Pb nanostrutturato che ha sostenuto 200 cicli a 1C in una cella assemblata con una piastra commerciale di PbO_2 .

In **Figura 4.18** sono riportate le immagini SEM di un elettrodo nanostrutturato di Pb giunto a fine vita dopo ciclizzazione a 1C. A confronto con la **Figura 4.17**, le immagini di **Figura 4.18** mostrano una morfologia molto più compatta e meno porosa. In particolare si osserva un forte addensamento di piccoli masse che formano agglomerati che diminuiscono il grado di vuoto della struttura porosa.

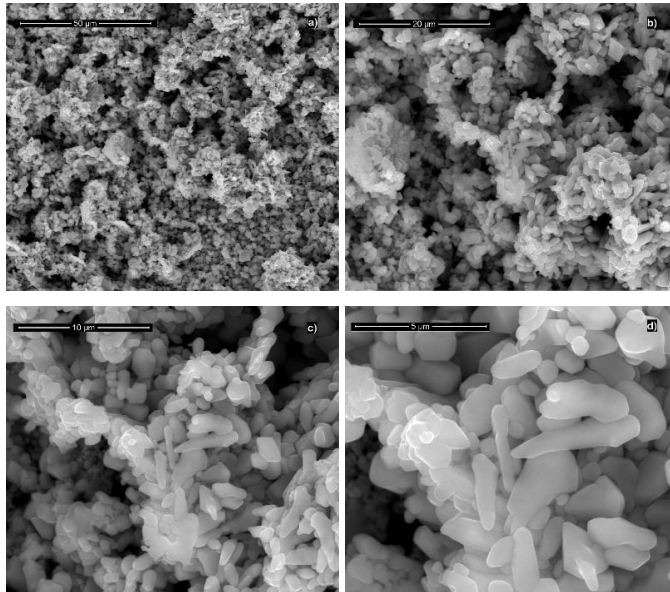


Figura 4.18: Micrografie a diverso ingrandimento di un elettrodo di Pb nanostrutturato dopo ciclizzazione a 1C in una cella assemblata con una piastra commerciale di PbO₂.

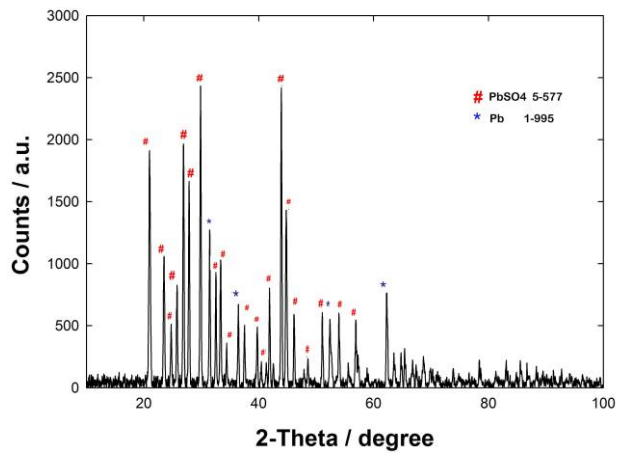


Figura 4.19: Spettro XRD di un elettrodo di Pb nanostrutturato dopo ciclizzazione a 1C in una cella assemblata con una piastra commerciale di PbO₂.

In **Figura 4.19** è riportato lo spettro XRD tipico di un elettrodo di Pb nanostrutturato ciclato a 1C fino a fine vita. I picchi sono stati identificati sulla base dei dati di letteratura [11] e delle schede disponibili in varie banche dati.

4.2.2 Funzionamento ad alte C-rate

Anche l'elettrodo nanostrutturato di Pb, come il PbO_2 è stato sottoposto a ciclizzazioni ad alte velocità. In particolare i test sono stati condotti a 2C, 5C e 10C. Nel caso del Pb è stato visto che la prima carica a step decorre con bassa polarizzazione e non vengono mai raggiunte, neanche nell'ultimo step, tensioni da provocare il breakdown dell'elettrodo. A titolo esemplificativo la **Figura 4.20**, in cui è riportata la carica a step effettuata prima del test a 2C, mostra che la tensione si mantiene sempre al di sotto di 2.6V e non sono presenti oscillazioni. Il massimo valore di tensione raggiunto è di 2.56V, all'inizio dell'ultimo step alla velocità 2C.

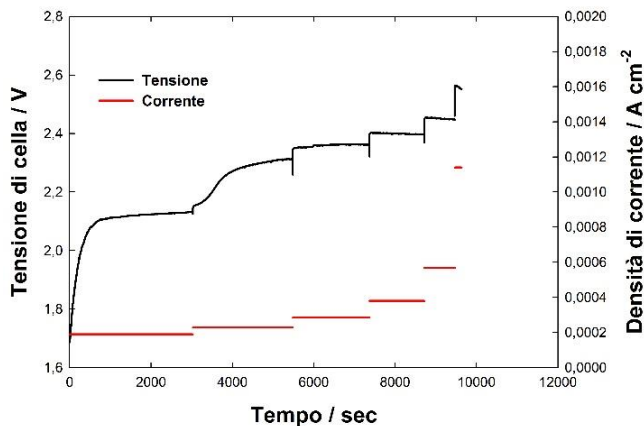


Figura 4.20: Tipico andamento della prima carica a step fino alla velocità di ciclizzazione di 2C per una cella Pb-acido assemblata con un elettrodo di Pb nanostrutturato e con una piastra di PbO_2 di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

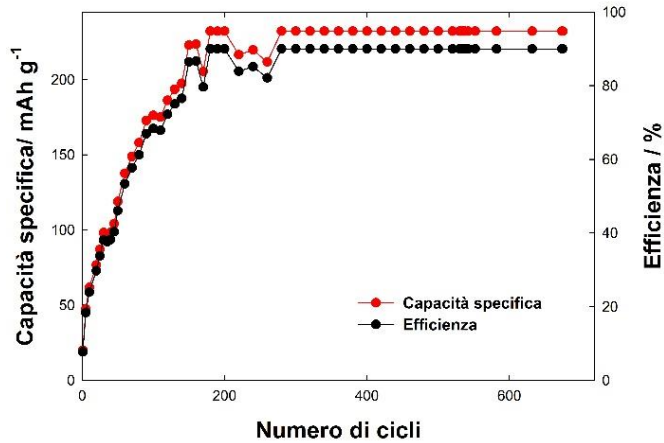


Figura 4.21: Capacità specifica ed efficienza al variare del numero di cicli a 2C-rate per una cella Pb-acido assemblata con un elettrodo di Pb nanostrutturato e con una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale

La **Figura 4.21** mostra i valori di capacità specifica ed efficienza al variare del numero di cicli a 2C per una cella Pb-acido assemblata con un elettrodo di Pb nanostrutturato e con una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale. Per raggiungere un'efficienza dell'80% sono necessari circa 160 cicli. In particolare al ciclo 160 si ha un'efficienza dell'86%, cui corrisponde una capacità specifica di 223.6 mA h/g. A partire dal ciclo 180 si raggiunge un'efficienza del 90%, la massima raggiungibile in relazione alle condizioni di ciclizzazione imposte alla batteria. Tale valore viene mantenuto costante fino alla fine del test.

La **Figura 4.22** mostra, per lo stesso tipo di cella, le tipiche curve di carica e scarica relative ai cicli 1-100 (immagine a) e 150-500 (immagine b). Nei cicli iniziali di carica la tensione raggiunge rapidamente la tensione di sviluppo di idrogeno e le cariche drenate in scarica sono basse perché la tensione di cut-off di 1.2V viene raggiunta in pochi minuti. Gradualmente, entrambi i processi di carica e scarica si depolarizzano e la cella raggiunge le migliori prestazioni.

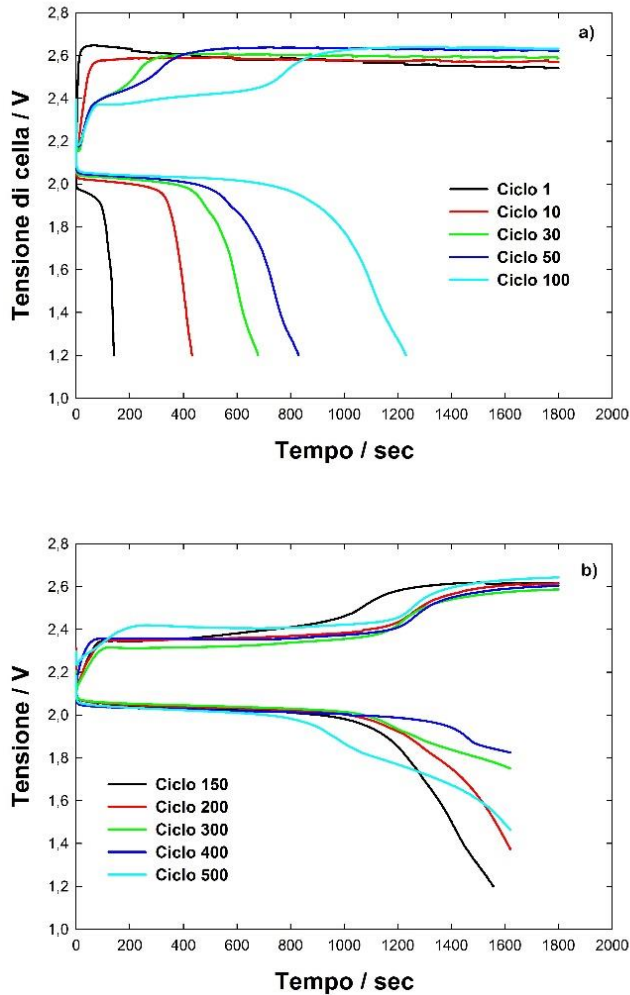


Figura 4.22: Curve di carica e scarica a 2C per una cella Pb-acido assemblata con un elettrodo di Pb nanostrutturato e con una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale: a) dal ciclo 1 al ciclo 100; b) dal ciclo 150 al ciclo 500.

Le tensioni medie di carica e scarica per la stessa cella di **Figura 4.22** sono riportate nella **Tabella 4.2**. La tabella conferma la progressiva depolarizzazione dell'elettrodo in carica mentre, in scarica, la tensione si mantiene elevata fin dai cicli iniziali. Tuttavia anche in scarica le prestazioni migliorano con il numero di cicli come

mostrato in **Figura 4.21**. Questo miglioramento delle prestazioni sotto ciclizzazione può verosimilmente essere attribuito ad un aumento della bagnabilità del materiale attivo.

Tabella 4.2: Tensioni medie di carica e scarica dei primi 300 cicli a 2C per la stessa cella di **Figura 4.22**.

	Tensione di carica	Tensione di scarica
Ciclo 1	2.58V	1.86V
Ciclo 10	2.57	1.92V
Ciclo 30	2.57V	1.89V
Ciclo 50	2.59V	1.89V
Ciclo 100	2.53V	1.90V
Ciclo 300	2.40V	1.98V

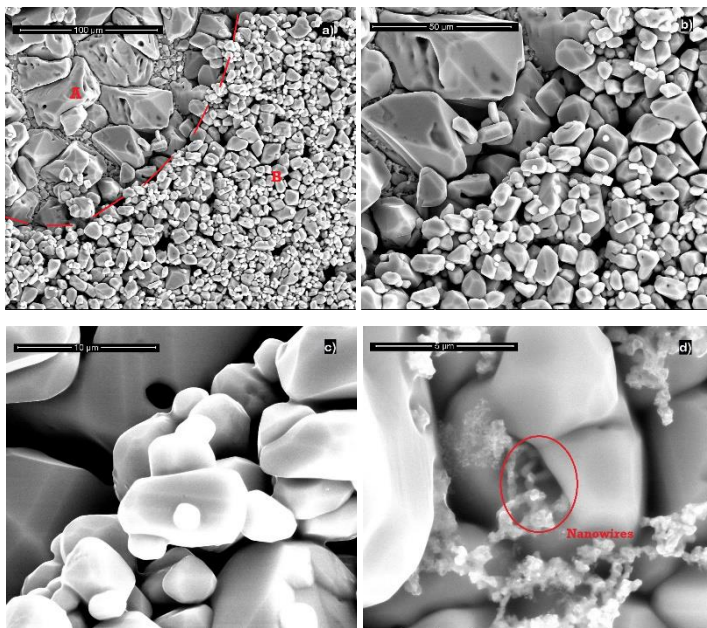


Figura 4.23: Morfologia dopo 700 cicli di un elettrodo di Pb nanostrutturato che ha lavorato a 2C in una cella Pb-acido assemblata con una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

La **Figura 4.23** mostra la morfologia dopo 700 cicli di un elettrodo di Pb nanostrutturato che ha lavorato a 2C in una cella Pb-acido assemblata con una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale. Nell'immagine a) è possibile notare due differenti zone: la zona A, in cui sono presenti grossi grani di solfato di Pb, e la zona B con struttura morfologica molto più fine.

Nelle immagini b) e c) sono mostrati ad elevati ingrandimenti i particolari della zona di demarcazione della due differenti aree. Le microstrutture visibili nell'immagine d) sono da attribuire ai nanowire di Pb.

Sono stati effettuati gli stessi test anche alla velocità 5C, ossia carica e scarica completa in 12 minuti. La prima carica è stata effettuata aumentando gradualmente la corrente da C/5 a 5C, riuscendo a mantenere la tensione al di sotto di 2.6V. Gli andamenti dell'efficienza e della capacità della cella Pb-acido costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato assemblato con una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale sono mostrati in **Figura 4.24**. Dopo un rapido transitorio iniziale, la capacità specifica si stabilizza ad un valore di circa 225 mAh/g, cui corrisponde un'efficienza dell'87% circa.

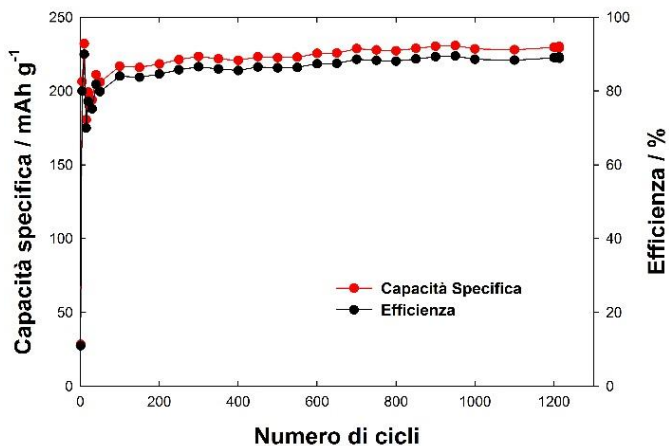


Figura 4.24: Andamento della capacità specifica e dell'efficienza alla velocità 5C in funzione del numero di cicli di una cella Pb-acido costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato e da una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

Le curve di carica e scarica sono riportate in **Figura 4.25**; la forma delle curve è analoga a quella registrata alla velocità 2C, con il raggiungimento in carica di una tensione costante di 2.6V, in cui si ha sviluppo di H₂.

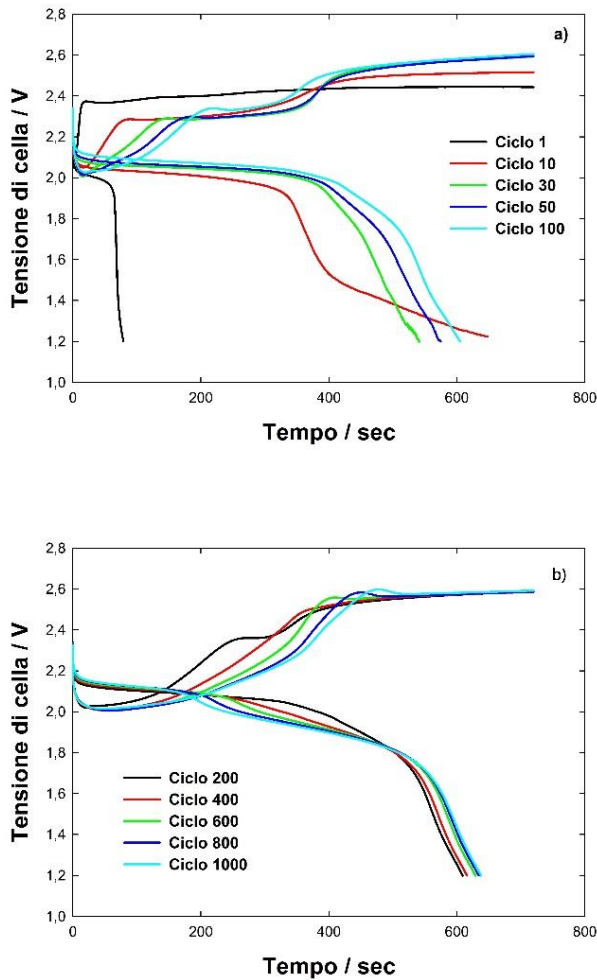


Figura 4.25: Curve di carica e scarica a 5C di una cella Pb-acido costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato e da una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale: a) dal ciclo 1 al ciclo 100; b) dal ciclo 200 al ciclo 1000.

Anche alla velocità 5C si osserva un miglioramento delle prestazioni nei primi 100 cicli. Le prestazioni si stabilizzano a partire dal ciclo 200, e si mantengono tali fino a più di 1200 cicli. Al ciclo 400 (rappresentativo delle condizioni stabili della batteria) la tensione media di scarica è di 1.94V mentre la tensione media di carica è di 2.36. La tensione finale di carica, invece, è di 2.58V mentre quella di scarica è di 1.2V.

La **Figura 4.26** mostra le micrografie dopo la ciclizzazione a 5C. L'immagine a) mostra la morfologia assunta dai nanowires dopo 1000 cicli di carica e scarica, mentre nell'immagine b) è riportata la sezione, sempre dopo 1000 cicli, da cui si evince la compattezza dello strato di piombo che ha funzionato da collettore di corrente e che è rimasto invariato durante il test.

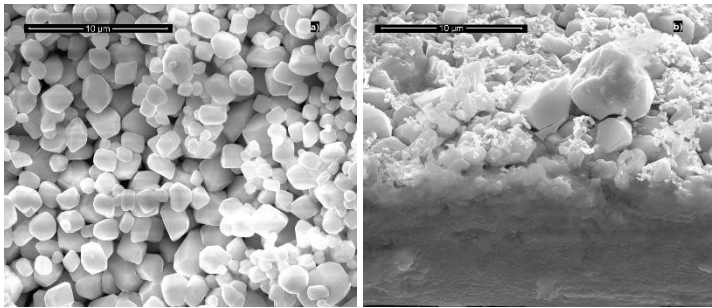


Figura 4.26: Morfologia elettrodo di Pb ciclato come a 5C: a) morfologia dopo 1000 cicli di carica e scarica; b) la sezione dopo 1000 cicli.

Infine batterie della stessa tipologia sono state testate alla velocità 10C, velocità che permette di ricaricare la batteria in soli 6 minuti. La prima carica è stata effettuata seguendo l'usuale procedura di carica a step di corrente progressivamente crescenti, fino alla velocità di ciclizzazione di 10C e facendo circolare, complessivamente, la carica corrispondente alla capacità gravimetrica dell'elettrodo. Dalla **Figura 4.27** è possibile vedere che la massima tensione raggiunta si mantiene al di sotto di 2.6V nonostante una C-rate di 10C. La tensione si mantiene praticamente costante fino alla velocità C/4, cominciando a crescere solo a partire dalla velocità 1C.

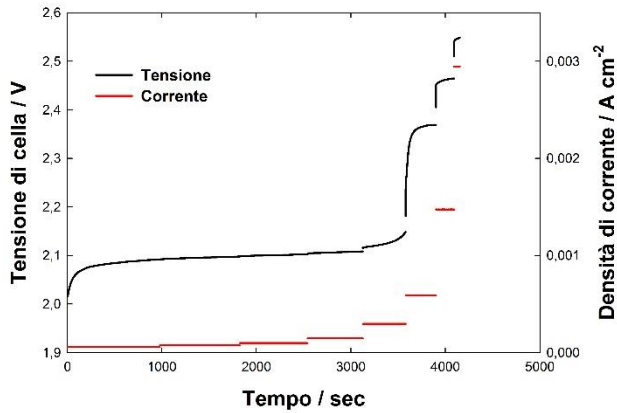


Figura 4.27: Prima carica condotta a step di corrente fino a 10C per una cella Pb-acido costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato e da una piastra di PbO₂ di assai più elevata capacità, ricavata da una batteria commerciale.

Le tensioni medie di carica nei differenti step di corrente sono riportati nella **Tabella 4.3**.

Tabella 4.3: Tensioni medie calcolate ad ogni step di corrente durante la prima carica di una cella Pb-acido, relative alle curve di **Figura 4.27**.

	Tensione media di carica
Carica a C/5	2.07V
Carica a C/4	2.09V
Carica a C/3	2.10V
Carica a C/2	2.10V
Carica a C	2.13V
Carica a 2C	2.35V
Carica a 5C	2.46V
Carica a 10C	2.55V

La **Figura 4.28** mostra, in funzione del numero di cicli, gli andamenti della capacità specifica drenata e dell'efficienza per una cella che cicla alla velocità 10C. Si può

osservare che i valori massimi di entrambe le grandezze si raggiungono dopo un alto numero di cicli, anche se a partire dal 200° ciclo sono state raggiunte già efficienze di circa l'80%, che continuano a crescere fino a stabilizzarsi al 90%. E' interessante altresì notare che questo valore di efficienza si mantiene fino alla fine del test, a 1600 cicli. Il comportamento della cella a questa velocità può essere spiegato in termini di aumento di bagnabilità della materia attiva. Poiché un ciclo completo di carica/scarica a 10C ha una durata di soli 12 minuti, nel tempo necessario a raggiungere una completa bagnabilità dell'elettrodo nanostrutturato vengono eseguiti un elevato numero di cicli. In dettaglio, il tempo di 540 cicli a 10C è di 6480 minuti, identico a quello per l'esecuzione di 108 cicli a 1C. Questo risultato indica che la completa bagnabilità di un elettrodo di Pb nanostrutturato si raggiunge dopo poco meno di 11h, che può essere assunto come il tempo di condizionamento di questa tipologia di elettrodo.

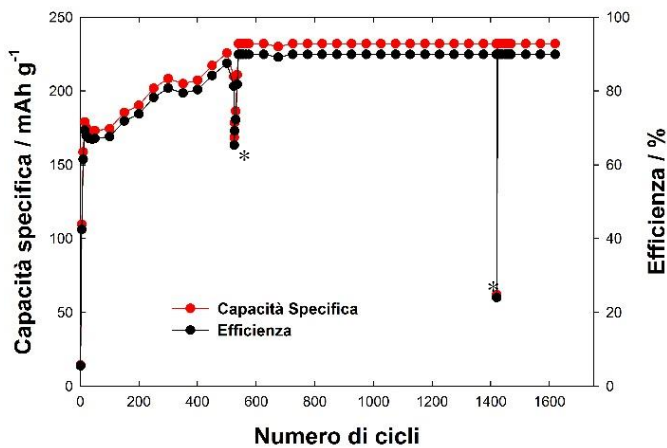


Figura 4.28: Capacità specifica ed efficienza in funzione del numero di cicli a 10C di una batteria costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato e da una piastra di PbO₂ di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

Ai cicli 525 e 1419, indicati con * in **Figura 4.28**, è stata effettuata un'interruzione dell'alimentazione elettrica. E' interessante osservare che la cella ha ripreso a

funzionare esattamente come prima dell'interruzione entro pochissimi cicli. Questo indica che l'autoscarica non ha danneggiato l'elettrodo. Le curve di carica e scarica sono riportate in **Figura 4.29**. Anche in questo caso si osserva una significativa depolarizzazione dell'elettrodo con il numero di cicli. E' interessante osservare in **Figura 4.29 b)** che, dopo 1000 cicli, la cella scarica fino al valore imposto del 90% ad una tensione di ben 2.1V con un andamento pressoché costante.

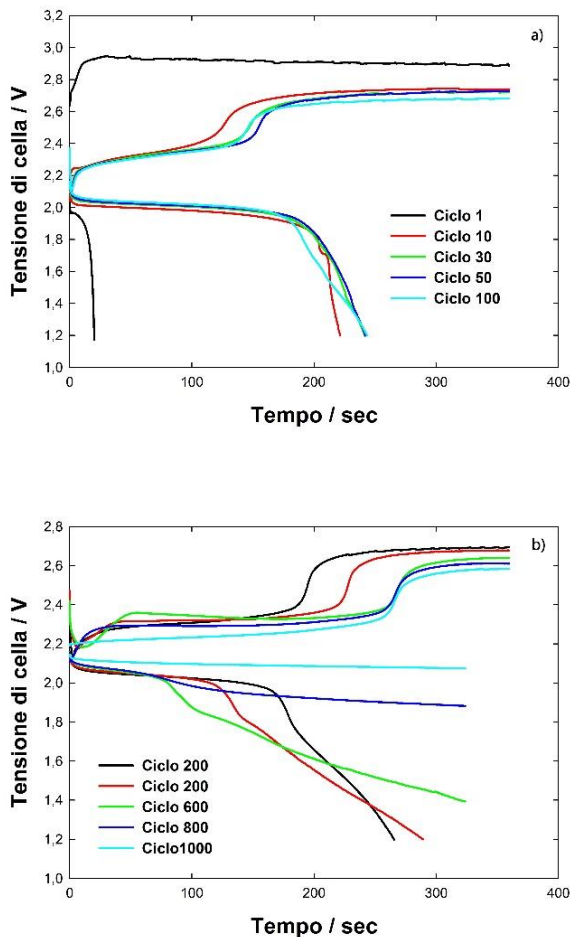


Figura 4.29: Curve di carica e scarica a 10C per una cella come in **Figura 4.27:** a) dal ciclo 1 al ciclo 100 e b) dal ciclo 200 al ciclo 1000.

L'andamento sigmoidale delle curve di carica di **Figura 4.29 b)** è analizzato in particolare nella **Figura 4.30**, dove è riportata la curva di carica al 200° ciclo. Si distinguono una regione (I) a bassa tensione, una regione (III) a tensione più elevata ed una regione (II) di transizione. Nella regione (I) avviene in maniera praticamente esclusiva la conversione di PbSO_4 a Pb che procede con più facilità nella zona più esterna della struttura porosa. La durata di questa fase è di 177s, che corrisponde quindi a circa metà della carica. Essendo la conversione delle aree più interne della struttura porosa controllata dal trasporto di massa degli ioni solfato che devono diffondere verso l'esterno, la tensione di carica aumenta portandosi ad un valore dove la reazione di conversione è accompagnata dal simultaneo sviluppo di idrogeno. È importante sottolineare che questo andamento sigmoidale è stato riscontrato a tutte le velocità testate, a conferma del ruolo della velocità del trasporto di massa nel controllare le prestazioni della cella.

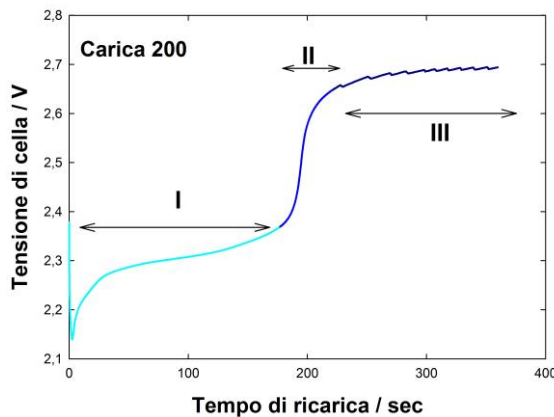


Figura 4.30: Carica al 200° ciclo a 10C per una cella costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato e da una piastra di PbO_2 di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

La **Figura 4.31** mostra la morfologia dopo 1030 cicli a 10C di un elettrodo nanostrutturato di Pb. L'elettrodo è caratterizzato dalla presenza di grani di

dimensioni dell'ordine del μm che tuttavia garantiscono ancora una buona porosità nonostante l'elevato numero di cicli. Infatti la cella supera i 1600 cicli.

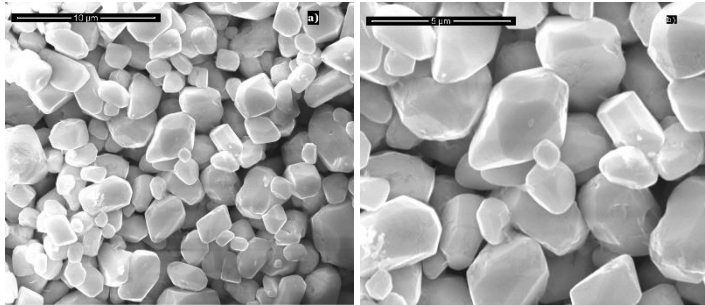


Figura 4.31: Morfologia dopo 1030 cicli a 10C per una cella costituita da un elettrodo di Pb nanostrutturato e da una piastra di PbO_2 di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

Volendo fare un confronto tra le quattro C-rate, sembrerebbe che, anche nel caso dell'elettrodo negativo, le prestazioni migliorano con la velocità di scarica. Tuttavia è necessario un periodo di tempo maggiore per raggiungere la massima efficienza di scarica. Nella **Tabella 4.4** sono riportati valori delle efficienze alle diverse velocità di ciclizzazione da cui si evince che, a partire dal ciclo 100, si hanno delle efficienze abbastanza alte per le batterie al piombo a velocità di ciclizzazione almeno 10 volte maggiori rispetto alle batterie commerciali.

Tabella 4.4: Confronto tra le prestazioni a diverse C-rate di celle Pb-acido costituite da un elettrodo di Pb nanostrutturato accoppiato ad una piastra di PbO_2 di capacità molto maggiore ricavata da una batteria commerciale.

	2C	5C	10C
Efficienza al 1° ciclo	7.76%	6.98%	5.56%
Efficienza al 100° ciclo	68.33%	68.03%	67.61%
Efficienza al 200° ciclo	90.01%	84.59%	73.77%
Efficienza al 500° ciclo	90.01%	88.29%	87.5%

E' rilevante evidenziare che, superato il tempo di condizionamento, la cella con Pb nanostrutturato mostra, indipendentemente dalla C-rate, valori di efficienza di circa il 90% che è il valore di profondità di scarica imposto.

-
- ¹ M. Jordan, “*Electrodeposition of Lead and Lead Alloys*” - Chapter 8, Modern Electroplating, Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, USA, 2000.
- ² R. Inguanta, E. Rinaldo, S. Piazza, C. Sunseri, Formation of lead by reduction of electrodeposites PbO₂ : comparison between bulk films and nanowires fabrication, J. Solid State Electrochem. (2012) 16:3939-3946.
- ³ M. Jordan, “*Electrodeposition of Lead and Lead Alloys*” - Chapter 8, Modern Electroplating, Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, USA, 2000.
- ⁴ M. Paunovic, M. Schlessinger, D. D. Snyder, “*Fundamental Considerations*” – Chapter 1, Modern Electroplating, Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, USA, 2000.
- ⁵ B. K. Purushothaman, P. W. Morrison, U. Landau, Reducing Mass-Transport Limitations by Application of Special Pulsed Current Modes, Journal of The Electrochemical Society, 152 (4), (2005) J33-J39.
- ⁶ S. javadian, J. Kakemam, A. Sadeghi, H. Gharibi, Pulsed current electrodeposition parameters to control the Sn particle size to enhance electrochemical performance as anode material in lithium ion batteries, Surface and Coatings Technology, 305 (2016) 41-48.
- ⁷ Y. Gu, X. Su, Y. Du, C. Wang, Preparation of flower-like Cu₂O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application, Applied Surface Science 256 (2010) 5862–5866.
- ⁸ Y. Yanga, Y. Lia, M. Pritzker, Control of Cu₂O Film Morphology Using Potentiostatic Pulsed Electrodeposition, Electrochimica Acta 213 (2016) 225-235.
- ⁹ I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephen, Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu–Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties, Materials Letters 60 (2006) 1990-1995.
- ¹⁰ D. Pavlov, “*Calculation of the Active Materials for Lead-Acid Cells*” - Chapter 15. Lead Acid Batteries: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- ¹¹ D. Pavlov, “*Appendices*” Lead Acid Batteries: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2011.

5 Batterie nanostrutturate

Nella prospettiva di una possibile ingegnerizzazione del processo, si è studiato anche il comportamento di una batteria con entrambi gli elettrodi nanostrutturati. Inoltre in questa prospettiva, muovendo dai risultati ottenuti dal prototipo di laboratorio, è apparso necessario cominciare ad individuare il mercato nel quale la batteria potrebbe inserirsi, valutare lo scenario competitivo e costruire un modello di business.

5.1 Assemblaggio e test elettrochimici su batterie con entrambi gli elettrodi nanostrutturati

La batteria è stata assemblata utilizzando due elettrodi nanostrutturati, acido solforico 5M, e separatore tipo AGM. Come tensione di cut-off è stata scelto il valore di 1.2V, mentre la profondità di scarica è stata fissata al 90%. Come nelle batterie commerciali dove uno dei due materiali attivi è in eccesso rispetto all'altro, nelle celle con elettrodi nanostrutturati è stato scelto di impiegare un eccesso di Pb, essendo l'elettrodo negativo quello più debole, perché è quello che più facilmente si danneggia a causa della solfatazione. I test della batteria sono stati pertanto effettuati utilizzando un elettrodo di Pb nanostrutturato avente capacità più alta di quello di PbO₂. In particolare, l'area geometrica dell'elettrodo di PbO₂ era di 1.3 cm² mentre quella di

Pb era di circa 7 cm^2 . Le correnti sono state selezionate però sulla capacità gravimetrica dell'elettrodo di PbO_2 , che è stato previamente condizionato mediante l'applicazione di 100 cicli a velocità 1C. Una volta assemblato con l'elettrodo nanostrutturato di Pb, veniva effettuata la carica a step di corrente, il cui andamento è mostrato in **Figura 5.1**.

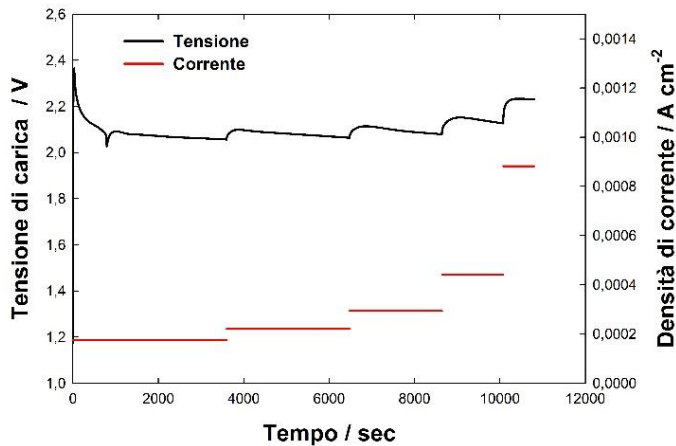


Figura 5.1: Prima carica a step fino a 1C di una batteria Pb-acido con entrambi gli elettrodi nanostrutturati.

In **Figura 5.2** sono riportati gli andamenti della capacità specifica e dell'efficienza di scarica in funzione del numero di cicli per una cella Pb-acido con entrambi gli elettrodi nanostrutturati, ciclata a 1C. Si può osservare che le prestazioni si stabilizzano ad una capacità di circa 160 mAh/g , cui corrisponde un'efficienza del 70% circa.

In

Figura 5.3 sono riportate le curve di carica e scarica, dal ciclo 1 al ciclo 200. Per quanto riguarda le curve di scarica, dopo il primo ciclo nel quale si ha una bassa efficienza, le prestazioni si stabilizzano a partire dal ciclo 30. Le curve di carica, invece, mostrano, a partire dal ciclo 30, un andamento simile a quello registrato per

gli elettrodi negativi, con un andamento sigmoidale che fa aumentare la tensione fino al valore di 2.6V. Le tensioni medie di carica sono riportate nella **Tabella 5.1**.

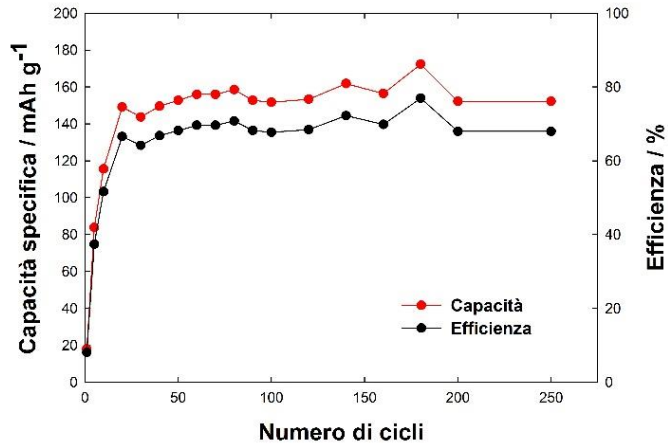


Figura 5.2: Capacità specifica ed efficienza al variare del numero di cicli per una cella Pb-acido, con entrambi gli elettrodi nanostrutturati, ciclata a 1C dopo condizionamento dell'elettrodo positivo per 100 cicli a 1C.

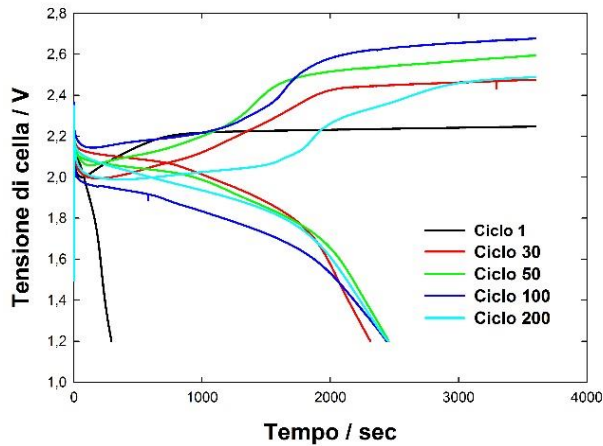


Figura 5.3: Curve di carica e scarica dal ciclo 1 al ciclo 100 della batteria di cui alla **Figura 5.2**.

Tabella 5.1: Tensione media di carica della batteria di cui alla **Figura 5.2.**

	Tensione media di carica/ V
Ciclo 1	2.21
Ciclo 30	2.29
Ciclo 50	2.38
Ciclo 100	2.44

Sono stati effettuati test senza effettuare il condizionamento del PbO₂ ma assemblando direttamente la batteria con entrambi gli elettrodi nanostrutturati subito dopo la loro formazione. Gli andamenti di capacità specifica ed efficienza al variare del numero di cicli a 1C sono mostrati in **Figura 5.4** che evidenzia un tempo di condizionamento di circa 100 cicli. I punti indicati con l'asterisco sono relativi ad interruzione dell'alimentazione elettrica.

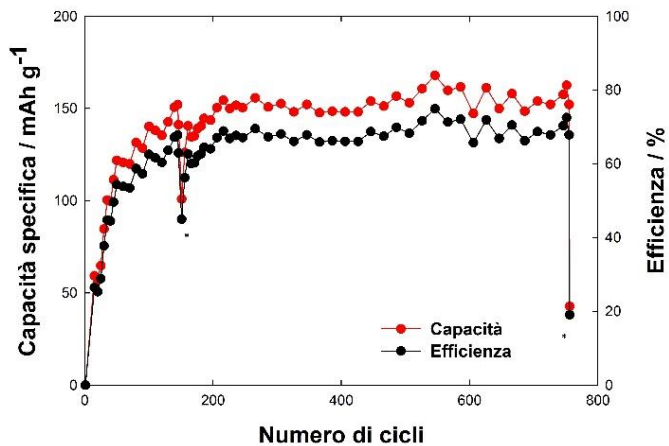


Figura 5.4: Andamento della capacità e dell'efficienza al variare del numero di cicli di una batteria Pb-acido con entrambi gli elettrodi nanostrutturati, ciclata a 1C, senza condizionamento iniziale dell'elettrodo positivo.

Al 100° ciclo si ha una capacità di 140 mAh/g, cui corrisponde un'efficienza del 62.5%. Nel caso della batteria in cui è stato utilizzato un elettrodo di PbO_2 condizionato a 100 cicli (**Figura 5.2**) si ha, già al 20° ciclo, una capacità di 149 mAh/g (66.5% di efficienza). Da questi valori si deduce che il condizionamento previo dell'elettrodo positivo consente dopo assemblaggio con l'elettrodo negativo nanostrutturato, di raggiungere prima le prestazioni ottimali. Tuttavia dal confronto tra **Figura 5.2** e **Figura 5.4** appare limitato il vantaggio di effettuare prioritariamente il condizionamento del solo elettrodo positivo; per cui risulta conveniente assemblare direttamente gli elettrodi nanostrutturati dopo la loro formazione ed effettuare il condizionamento dei due elettrodi nella cella in configurazione definitiva. Inoltre, sapendo che anche l'elettrodo di Pb nanostrutturato migliora sotto ciclizzazione, assemblare insieme i due elettrodi può solo migliorare le prestazioni generali della batteria nanostrutturata. In **Figura 5.5** sono riportate le curve di carica e scarica a partire dal ciclo 20 fino al ciclo 600 da cui è evidente che, superati i 100 cicli, le prestazioni sono stabili e riproducibili.

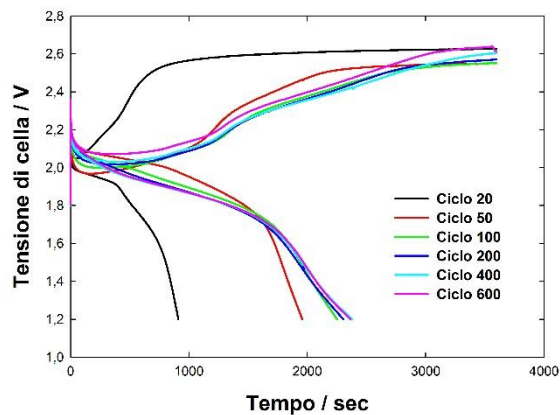


Figura 5.5: Curve di carica e scarica dal ciclo 20 al ciclo 600 della batteria relativa alla **Figura 5.4**.

Dopo 600 cicli a 1C, gli elettrodi sono stati esaminati al SEM e le relative micrografie sono riportate in **Figura 5.6**. Nella figura **Figura 5.6 a)** è mostrata la superficie di un

elettrodo di Pb mentre nell'immagine **Figura 5.6 b)** è mostrata la sezione con le relative dimensioni. Le immagini c) e d) sono relative alla superficie e alla sezione dell'elettrodo di PbO₂ che ha lavorato nella stessa cella. Dal confronto tra i due elettrodi è possibile notare che le morfologie sono molto differenti tra loro. Infatti, mentre il Pb è ancora molto poroso, il PbO₂ presenta dei grani molto più voluminosi che ne abbassano notevolmente l'area superficiale. Questo è verosimilmente dovuto al fatto che l'elettrodo positivo era quello limitante, essendo la sua capacità specifica inferiore. Lo spessore, invece, rimane invariato per entrambi gli elettrodi, non essendo in alcun modo coinvolto nelle reazioni di solfatazione e desolfatazione dell'elettrodo. In aggiunta, la **Figura 5.6** mostra che nel caso del Pb si ha uno spessore di circa 20µm, mentre per il PbO₂ si ha uno spessore di circa 70µm. Entrambi sono integri ed uniformi ed è evidente la netta differenza tra materia attiva nanostrutturata e collettore di corrente, nonostante l'elevato numero di cicli.

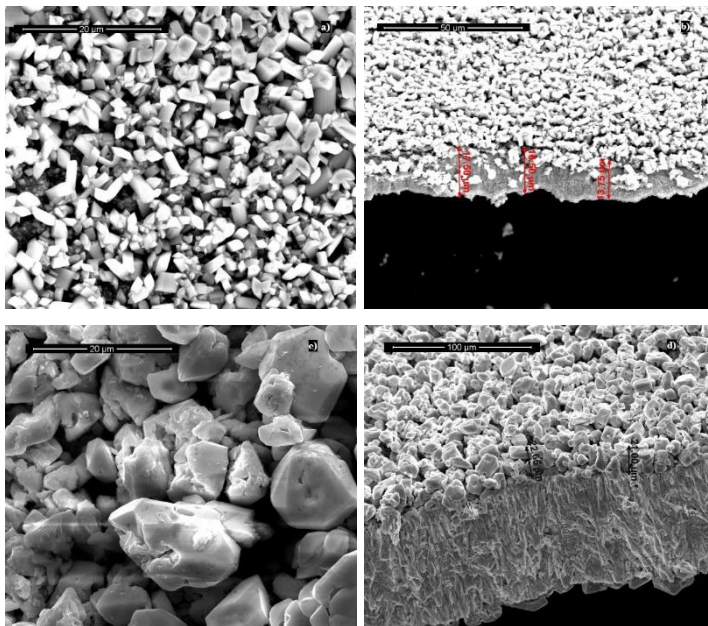


Figura 5.6: Morfologia dopo 600 cicli a 1C degli elettrodi nanostrutturati della cella di cui alla Figura 5.4: a) superficie dell'elettrodo negativo; b) sezione dell'elettrodo negativo; c) superficie dell'elettrodo positivo; d) sezione dell'elettrodo positivo.

5.2 Modello di business

E' stato condotto un confronto tra le prestazioni delle batterie nanostrutturate e delle batterie commerciali al fine di esplorare la possibilità di avviare un'attività di ingegnerizzazione di processo e di prodotto affinché, muovendo dai buoni risultati di laboratorio, si potesse sviluppare una tecnologia. In questo scenario, si inquadra l'attività di Empowerment Imprenditoriale avviata nell'ambito di Next Energy, concorso promosso da Terna e dalla fondazione Cariplo, in collaborazione con PoliHub, volto a selezionare le attività di ricerca maggiormente suscettibili di sviluppo imprenditoriale. L'attività avviata ha lo scopo di individuare i vantaggi operativi delle batterie nanostrutturate e poter costruire un modello di business Canvas proprio sulla base delle potenzialità del sistema studiato a livello di laboratorio. Si tratta di un "Modello di Business", in quanto l'attività è rivolta ad evidenziare come si può creare valore fino a trarre profitto muovendo dai risultati di un'attività di ricerca. La differenza da un "Business Plan" è sostanziale perché quest'ultimo è il risultato di un'analisi approfondita in termini di tempi, di costi e di ricavi, dei fabbisogni e dei flussi di cassa fino a stimare il punto di break-even. In particolare, il "Modello di Business" è l'insieme delle soluzioni organizzative e strategiche attraverso le quali un'impresa acquisisce un vantaggio competitivo. L'ideatore del modello Canvas, Alexander Osterwalder, afferma che il Business Model describe la logica con la quale un'organizzazione crea, distribuisce e cattura valore [1]. Il modello di Business Canvas è adattabile sia ad un'impresa che ad una start-up, illustrando le principali domande da porsi e a cui rispondere per capire se un'idea o prodotto possa creare valore sia al cliente, mediante la risoluzione di un problema, che all'impresa grazie al guadagno economico che ne deriva. Mediante questa procedura, si possono valutare i principali aspetti necessari allo sviluppo di un completo modello di business. Una delle domande prioritarie a cui rispondere riguarda proprio se l'introduzione di un'idea innovativa riesce a risolvere un problema ai clienti o se riesce a migliorarne la

qualità della vita. Il successo o l'insuccesso di un qualunque business dipende dalla capacità di creare valore per i propri clienti per cui, prima di redigere un business plan, occorre validare il modello di business e di riadattarlo in base al pubblico che dovrà leggerlo (banche, business angels, partners, soci). Dopo la "value proposition" occorre individuare il mercato di interesse, il segmento di clientela, ed i possibili canali per entrare in contatto con il mercato e riceverne un primo feed-back. L'approccio "lean start-up", elaborato da Eric Ries [2], propone il lancio di aziende e prodotti mediante l'apprendimento convalidato, cioè la sperimentazione scientifica ed il rilascio del "minimum viable product" (MVP), che permette di ottenere un prezioso feedback da parte dei clienti. È di fondamentale importanza riuscire ad ottenere un MVP che sia rappresentativo del prodotto finale che si vuole ottenere. In questo modo le aziende possono progettare il loro prodotto/servizio sulla base di ciò che la clientela realmente richiede, senza la necessità di fare un grosso investimento iniziale. In questo modo si riesce ad eliminare l'incertezza ed avere una visione ben più chiara sin dall'inizio, focalizzando l'attenzione sulle richieste del cliente.

Al fine di poter lanciare il processo/prodotto, potrebbe essere utile riuscire a coinvolgere dei partner chiave che facilitino la crescita dell'azienda aumentando le possibilità di successo nel mercato. Non è infatti ragionevole pensare che un'azienda possieda tutte le risorse necessarie per allocare un prodotto/servizio. La creazione di una partnership potrebbe essere volta all'acquisizione di nuove conoscenze o licenze, di clienti o di specifiche risorse. Da un punto di vista più strettamente economico, tipicamente, si instaurano delle collaborazioni per ottimizzare le economie di scala e ridurre i costi. Come riportato nel modello business Canvas, le partnership possono essere di tipo differente:

- Alleanze strategiche tra aziende non-concorrenti: fornitori o aziende che si collocano all'interno della catena produttiva.
- Alleanze tra concorrenti: è il caso delle aziende che si mettono in rete per fornire al cliente un valore simile.
- Joint Venture per sviluppare nuovi business.

Nel caso di una collaborazione tra concorrenti, lo scopo è quello di ridurre il rischio di un ambiente competitivo caratterizzato da incertezze. Non è raro il caso in cui le aziende facciano un'alleanza in un settore pur continuando a competere in altri settori.

La partnership potrebbe quindi diventare una risorsa chiave per sostenere il modello di business. Oltre alle risorse chiave intellettuali, quale può essere la creazione di una partnership o il know-now di un'azienda, sono necessarie le risorse fisiche (apparecchiature per la produzione), umane e finanziarie.

Il blocco "Channels" descrive i canali mediante i quali l'azienda raggiunge un certo segmento di clientela per fornirgli la sua proposta di valore. Ogni azienda può avere dei canali diretti (punti vendita o vendita sul web) e indiretti (negozi di partner o grossisti). Se si usano più canali, i costi sostenuti dall'azienda salgono ma si hanno anche dei vantaggi maggiori dovuti ad una maggiore efficacia del canale stesso. I ruoli che il canale deve ricoprire riguardano più fasi e servono a creare consapevolezza nel cliente sul prodotto/servizio proposto, aiutarlo a valutare le proposte, offrire il prodotto, permettergli di acquistarlo e seguirlo nel post-vendita. Per quanto riguarda le relazioni con i clienti, possono avere diverse motivazioni: acquisizione di clienti, fidelizzazione o incremento delle vendite. Si possono distinguere molte categorie di relazioni con i clienti, come per esempio l'assistenza personale, assistenza dedicata, community o co-creazione (che serve a creare valore con la collaborazione del cliente, per esempio mediante recensioni).

Per quanto riguarda l'analisi relativa ai flussi di ricavi, l'elemento base è l'individuazione del denaro che un'azienda ricava dai segmenti di clientela. Un modello di business può prevedere due diversi tipi di flussi di ricavi: ricavi da transazioni che derivano da pagamenti in un'unica soluzione e ricavi periodici relativi a pagamenti continui derivanti dal valore offerto al cliente. Ci sono diversi modi per generare flussi di ricavi ed il più conosciuto è quello derivante dalla vendita di un bene; esiste tuttavia anche la possibilità del canone d'uso, delle quote di iscrizione, del prestito o la vendita di una licenza o sfruttamento di un brevetto. Le attività chiave

rappresentano le operazioni che un'azienda deve fare affinché il modello di business si realizzi e possono essere legate alla produzione, al problem solving o alla rete.

Grazie a questo modello, si riescono a cogliere tutti gli aspetti salienti a cui una start-up o un'impresa deve porre attenzione affinché il modello di business possa realizzarsi e creare un reale profitto agli investitori. Quando si deve proporre una soluzione occorre fare delle previsioni che siano quanto più realistiche possibili, ascoltare il consumatore e validare se, effettivamente, i loro problemi sono risolti mediante la nostra soluzione. Se non c'è una validazione da parte del mercato, occorre essere pronti ad effettuare dei pivot, ossia dei cambi di strategia, per ottenere dei vantaggi dalla proposizione di valore. Se, invece, c'è una validazione da parte del mercato occorre definire più dettagliatamente la clientela in modo da procedere con una strategia di mercato e fare uno scale-up sul volume di produzione assunto.

Per quanto riguarda le batterie nanostrutturate, attualmente, lo stadio dell'attività di ricerca si trova su un livello TRL 4, che corrisponde allo sviluppo della tecnologia, cioè la fase in cui i componenti sono validati a livello di laboratorio mediante la creazione di un prototipo [3].

Il prossimo step è proprio quello di arrivare ad un livello 5 che corrisponde alla validazione della tecnologia in settori rilevanti, cioè in settori di interesse industriale. Per fare questo occorre prendere contatti con delle aziende che si occupano di storage e conoscere le specifiche richieste per riuscire a completare quello che è il business model Canvas e parlare quindi di “Value Proposition”.

Considerando le prestazioni ottenute dal dispositivo nanostrutturato, un possibile ambito di applicazione potrebbe essere quello in sistemi UPS (Uninterruptible Power Supply), che potrebbe rappresentare una buona fetta del mercato delle batterie nanostrutturate. Infatti, riuscendo a lavorare a velocità fino a 10C (velocità più alte sono in corso di testing), sarebbero in grado di erogare una corrente costante per circa 6 minuti, garantendo una buona tensione media di scarica. È infatti importante ricordare che, in questo tipo di sistemi, la batteria deve supportare il carico per un

lasso di tempo necessario a spegnere i sistemi computerizzati essenziali in modo da impedire la perdita o il danneggiamento di dati.

Il minimum viable product, nel caso presente, potrebbe essere una cella da 2V la cui capacità dipende dalla quantità di materia nanostrutturata assemblata in ogni elettrodo. Si stima che, per ogni cella da 2V, si potrebbe avere un'energia specifica di 40-50 Wh/kg con un'efficienza del 70-90%. Grazie all'uso degli elettrodi nanostrutturati si riescono a mantenere i principali vantaggi delle batterie commerciali, che sono riportati nella **Tabella 5.2**, e ad averne di nuovi grazie all'aumento dell'area superficiale. Per maggior dettaglio, nella **Tabella 5.3** sono evidenziati i punti di debolezza delle batterie al piombo, che vengono superati con la morfologia nanostrutturata, ad eccezione del peso specifico del Pb, che però viene attenuato enormemente dall'elevato grado di utilizzazione del materiale attivo.

Tabella 5.2: Punti di forza delle batterie al piombo commerciali.

Economicità	<ul style="list-style-type: none"> - Abbondanza e basso costo delle materie prime; - Semplicità del processo di produzione; - Riciclabilità del dispositivo a fine vita con recupero del Pb sopra il 95%
Sicurezza	Impiego di soluzioni acquose facilmente confinate
Tensione di cella	~ 2V
Estesa gamma di capacità	Esistono batterie da pochi Ah a centinaia di Ah
Assenza di manutenzione	Le batterie VRLA non richiedono rabbocchi grazie al tipo di separatore adottato che favorisce la ricombinazione di H ₂ e O ₂ .
Ampio range della temperatura di utilizzo	Da -40 a +60°C

Tabella 5.3: Punti di debolezza delle batterie al piombo commerciali.

Bassa energia specifica	<ul style="list-style-type: none"> - Basso grado di utilizzazione del paste attive - Elevato peso specifico del Pb e dei suoi composti
Bassa velocità di scarica	Max C5 (scarica completa in 5h)
Distacco del materiale attivo dalla griglia	Le variazioni di volume associate ai cicli di carica/scarica facilitano la caduta di materiale attivo dalle piastre, con conseguente perdita di capacità
Corrosione delle griglie	In ambiente aggressivo le griglie sono soggette a processi di corrosione fino alla rottura

Infatti, solo grazie alla morfologia nanostrutturata dell'elettrodo si riescono ad ottenere efficienze prossime al 90% anche ad elevate C-rate (da 1C a 10C), velocità non raggiungibili con le batterie al piombo commerciali. Altri punti di forza delle batterie nanostrutturate, in aggiunta a quelli esposti **Tabella 5.2**, riguardano il processo di fabbricazione degli elettrodi e il condizionamento iniziale della batteria. In particolare, la materia attiva può essere ottenuta direttamente attraverso un processo di elettrodeposizione, che permette di eliminare molti processi ad alto consumo energetico come il mixing, il processo di curing e la formazione i quali, come descritto nel capitolo 2, sono strettamente necessari per l'ottenimento della batteria. Gli step necessari per ottenere un elettrodo nanostrutturato sono, invece, soltanto tre: lo sputtering della membrana, il processo di elettrodeposizione, i cui costi sono legati essenzialmente alla membrana, al bagno elettrolitico ed all'energia elettrica, e la dissoluzione della membrana, il cui costo è invece legato al solvente che peraltro può essere recuperato per distillazione. La semplificazione del processo di produzione rappresenta una "value proposition" per i produttori delle batterie al piombo, con i quali si potrebbero creare partnership, del tipo alleanze tra concorrenti, al fine di avere già un mercato pronto per il nuovo prodotto e ridurre i rischi della concorrenza grazie ad una stretta collaborazione.

Lo sputtering è un processo largamente utilizzato nell'industria elettronica ed è uno dei metodi più comunemente usati per fabbricare film sottili. È usato per il rivestimento dei vetri antiriflesso, con elevate proprietà ottiche, e nell'industria dei semiconduttori. Si tratta di un processo PVD (Physical Vapor Deposition) ed è usato per depositare un materiale su un substrato attraverso la condensazione degli atomi emessi dal target. In particolare, atomi elettricamente neutri, tipicamente Argon, sono immessi nella camera, che lavora in un range di pressione compreso tra 1-10 mTorr. Attraverso un generatore di tensione continua, gli atomi di argon vengono ionizzati e creano il plasma. Il target, costituito dal materiale che si vuole depositare, è bombardato dagli ioni altamente energetici Ar^+ ed emette atomi che migrano e condensano sul substrato, formando il film. A seconda del tempo di sputtering, si riesce ad ottenere lo spessore desiderato [4]. Nello studio fin qui condotto, lo sputtering è di necessaria importanza poiché serve a rendere conduttiva la membrana per la successiva elettrodeposizione del collettore di corrente. Allo stato attuale è usato un film sottile di oro ma, nell'ottica di una futura ingegnerizzazione del processo, è possibile riuscire ad usare target di Pb o PbO. Infatti, uno dei vantaggi di questa tecnologia è proprio legata alla grandissima varietà di metalli o composti che possono essere depositati. La dimensione del target può variare da 1" a 20" ed, oltre ai metalli puri, esiste una vastissima selezione di composti quali ossidi, nitruri, zolfo e molti altri [5].

Per quanto riguarda il processo di elettrodeposizione, il processo è molto semplice e largamente utilizzato nell'industria galvanica. Tra i processi più conosciuti abbiamo la nichelatura, la cromatura o la zincatura. Il processo di elettrodeposizione, oltre ad essere facilmente scalabile, può essere facilmente integrato con fonti di energia rinnovabili, non prevede costi di purificazione e di separazione (essendo prodotto direttamente il materiale di nostro interesse) e permette di lavorare a basse temperature e pressioni [6].

Infine, per la dissoluzione dello stampo organico, il costo è legato soltanto al prezzo del solvente. Uno dei vantaggi consiste nel fatto che è possibile recuperare il solvente

mediante distillazione e recuperare il policarbonato. Considerando il fatto che il prezzo dell'elettrodo è fortemente influenzato dal costo delle membrane, il suo recupero potrebbe rappresentare un notevole vantaggio economico. Inoltre, per abbassare i costi di produzione, si potrebbe pensare di creare una partnership con il produttore di membrane.

Avendo validato il dispositivo tecnologico in laboratorio, bisogna validare il prodotto sul campo, individuando il tipo di mercato (che può essere di massa, di nicchia, segmentato, diversificato o multi-sided) e proponendo la batteria nanostrutturata come “value proposition” in ambito energetico.

¹ A. Osterwalder, The Business Model Ontology A Proposition In A Design Science Approach, PhD thesis (2004).

² Eric Ries, The Lean Startup – How Today’s Entrepreneurs Use Continuous Innovation to Create Radically Successful Businesses, USA (2011).

³ R. Sanchez, Technology Readiness Assessment Guide, U.S. Department of Energy (2015).

⁴ <http://www.directvacuum.com/>

⁵ www.pydproducts.com

⁶ G. G. Botte, Electrochemical Manufacturing in the Chemical Industry, The electrochemical Society Interface, (2014), 49-55.

Conclusioni

L'attività di ricerca si è focalizzata sulla messa a punto e sullo sviluppo del processo di produzione di elettrodi nanostrutturati per applicazioni in batterie al piombo acide. L'idea di base è stata quella di massimizzare la superficie elettrodica, in linea con le principali attività di ricerca sulle batterie al piombo acido orientate a massimizzare il coefficiente di utilizzazione del materiale attivo mediante l'aggiunta di additivi che rendano più porosa la materia attiva.

Lo scopo della ricerca intrapresa era quello di aumentare la densità di energia e l'energia specifica per rendere le batterie Pb-acido competitive in ambiti in cui gli unici accumulatori disponibili sono le batterie al litio, le quali vantano leggerezza ed alta energia specifica, nonché rapidità del processo di carica.

Gli elettrodi nanostrutturati di Pb e PbO₂ sono stati ottenuti mediante un processo a più stadi dei quali i fondamentali sono: la elettrodeposizione del collettore di corrente, che funge da supporto meccanico ed elettrico per le nanostrutture, seguito da un processo di "RestrictiveTemplate-Based Electrodeposition", cioè un processo di accrescimento di strutture nanometriche all'interno dei pori di membrane le quali, dopo il processo di deposizione, possono essere facilmente rimosse permettendo l'esposizione di un'elevatissima area superficiale. Nel nostro caso sono state utilizzate membrane di policarbonato che assicurano, dopo dissoluzione, un alto grado di vuoto

che permette di accomodare le variazioni volumetriche che si hanno sotto ciclizzazione.

Gli elettrodi così ottenuti sono direttamente utilizzabili nelle batterie Pb-acido, eliminando quegli stadi energeticamente dispendiosi come la produzione di monossido di Pb, il mixing ed il curing, che costituiscono l'attuale processo di fabbricazione delle piastre.

Per verificare il funzionamento di questo nuovo tipo di elettrodi, dopo l'assemblaggio di una cella a scala di laboratorio, utilizzando acido solforico 5M, sono stati condotti test in condizioni molto più severe rispetto al normale funzionamento delle batterie commerciali. Infatti queste ultime lavorano ad una velocità massima di C/5 (carica e scarica in 5h) essendo C/10 la condizione ottimale di lavoro. Invece, le batterie nanostrutturate sono state ciclizzate a velocità molto alte, a partire da 1C (scarica in 1h) fino a 10C (scarica in 6 min). I risultati di questi test sono estremamente interessanti perché hanno dimostrato che, a differenza delle piastre commerciali, gli elettrodi nanostrutturati sono in grado di sopportare alte velocità di carica/scarica per oltre mille cicli (vita utile delle batterie commerciali) senza mostrare particolare affaticamento e soprattutto mantenendo buoni valori di tensione media di scarica.

Oltre che ad alta velocità, gli elettrodi nanostrutturati sono stati testati a una profondità di scarica del 90% (nelle commerciali non si supera il 20%) per verificare la velocità di solfatazione permanente. I risultati ottenuti sono molto incoraggianti perché dimostrano che gli elettrodi nanostrutturati ai quali, contestualmente, è stata imposta una tensione di cut-off di 1.2V, molto più bassa di quella consigliata nelle schede di funzionamento delle batterie commerciali (1.75V per una cella da 2V), non sono soggette a solfatazioni permanenti. Nonostante le condizioni di ciclizzazione "stressanti", sono state ottenute efficienze di scarica prossime al 90% e curve che presentano una tensione abbastanza costante durante tutto il tempo di scarica per oltre 1000 cicli di funzionamento. Questi risultati sono spiegabili considerando che a partire da nanostrutture tipo nanowire, caratterizzate da un'elevatissima area

superficiale, si forma, sotto ciclizzazione, una morfologia estremamente porosa, che tiene memoria della morfologia iniziale dei nanowire e che garantisce un alto grado di utilizzazione del materiale attivo.

Al fine di ottimizzare la batteria, sono stati condotti test anche a concentrazione di acido solforico più bassa (1M) e a temperature più basse (-2°C) della temperatura ambiente. È stata inoltre valutata la possibilità di usare un separatore più sottile rispetto ai separatori commerciali usati nelle batterie al piombo. I risultati connessi all'impiego di acido solforico 1 M e di separatori più sottili al momento non sono particolarmente confortanti, per cui è richiesto ulteriore lavoro di approfondimento e di ottimizzazione. Invece sono risultati soddisfacenti, ed in linea con le previsioni, le prestazioni a più bassa temperatura.

Presso il centro di ricerca e sviluppo di Exide Technologies è stato investigato l'effetto dell'aggiunta di materiali carboniosi alla pasta per piastre di PbO_2 . Sono state preparate e testate piastre da 1 e 10 Ah, a cui sono stati addizionati materiali carboniosi per migliorarne la porosità e quindi le prestazioni. I test effettuati sulle piastre erano finalizzate all'“automotive” e prevedevano test di capacità C/20, di avvio a basse temperature (CCA), di charge acceptance (CA) e “cycle test” al 17.5% di DoD.

Infine, alla luce dei buoni risultati a scala di laboratorio delle batterie nanostrutturate, è stata avviata un'attività rivolta alla ingegnerizzazione del processo per giungere ad un prodotto innovativo da commercializzare. Il modello di business è stato elaborato utilizzando Canvas® che è uno strumento molto valido per start-up o imprese in quanto permette di focalizzare l'attenzione sulle principali criticità relazionate all'introduzione di un nuovo prodotto sul mercato e sulle possibili strategie per creare valore mediante la costituzione di partnership o l'attuazione di attività chiave che possano massimizzare il profitto di una “value proposition”.

I risultati fin qui ottenuti mostrano che è possibile proporre un dispositivo innovativo che possa competere con tecnologie già ampiamente consolidate. L'accumulo di energia e la sua gestione è un tema attualmente molto studiato al fine di disporre di un

dispositivo che, lavorando ad alte velocità, quindi ad alte potenze, permetta di livellare i picchi di carico, ad esempio nelle smart grid, o di recuperare energia, ad esempio da frenate di auto o treni.