

**POLITECNICO DI MILANO**

**Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali**

**Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Elettrica**

**Dipartimento di Elettrotecnica**



**MODELLO DINAMICO CIRCUITALE  
DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO  
PER VEICOLI ELETTRICI PLUG-IN**

Relatore: Prof. Morris BRENNNA

Tesi di Laurea Specialistica di:

Fabio LA MENDOLA

Matr. 735787

Anno Accademico 2009-2010



# Indice

<u>Abstract</u> .....	9
<u>Introduzione</u> .....	10
<u>Capitolo 1 - Accumulatori elettrochimici</u> .....	13
<u>Introduzione</u> .....	13
<u>1.1 Accumulatori al Pb</u> .....	17
<u>1.1.1 Struttura</u> .....	17
<u>1.1.2 Funzionamento</u> .....	18
<u>1.1.3 Caratteristiche</u> .....	22
<u>1.2 Accumulatori Ni-MH</u> .....	26
<u>1.2.1 Struttura</u> .....	26
<u>1.2.2 Funzionamento</u> .....	27
<u>1.2.3 Caratteristiche</u> .....	30
<u>1.3 Accumulatori ZEBRA</u> .....	35
<u>1.3.1 Struttura</u> .....	36
<u>1.3.2 Funzionamento</u> .....	37
<u>1.3.3 Caratteristiche</u> .....	39
<u>Capitolo 2 - Accumulatori al litio</u> .....	42
<u>Introduzione</u> .....	42
<u>2.1 – Estrazione</u> .....	43
<u>2.2 – Applicazioni</u> .....	47
<u>2.3 Accumulatori Li-Ione</u> .....	48
<u>2.3.1 Struttura</u> .....	49
<u>2.3.2 Funzionamento</u> .....	50
<u>2.3.3 Caratteristiche</u> .....	53
<u>2.3.4 Differenti tipi di batterie al litio</u> .....	58

<b><u>Capitolo 3 - Modello matematico</u></b> .....	62
<u>Introduzione</u> .....	62
<u>3.1 Descrizione modello matematico</u> .....	63
<u>3.1.1 Equazioni Elettrodi</u> .....	65
<u>3.1.2 Equazioni Elettrolita</u> .....	71
<u>3.2 Nomenclatura</u> .....	74
<b><u>Capitolo 4 - Modello circuitale</u></b> .....	76
<u>Introduzione</u> .....	76
<u>4.1 Formulazione modello</u> .....	78
<u>4.1.1 Resistenza interna</u> .....	79
<u>4.1.2 Potenziale di equilibrio</u> .....	79
<u>4.1.3 Capacità interna</u> .....	81
<u>4.2 Caratteristica Termica</u> .....	82
<u>4.3 Nomenclatura</u> .....	83
<b><u>Capitolo 5 - Simulazione</u></b> .....	84
<u>Introduzione</u> .....	84
<u>5.1 Ambiente di simulazione</u> .....	85
<u>5.2 Determinazione parametri circuitali</u> .....	87
<u>5.2.1 - Resistenza e capacità interna</u> .....	89
<u>5.2.2 - Parametri potenziale d'equilibrio</u> .....	91
<u>5.3 Costruzione modello batteria</u> .....	99
<u>5.3.1 Modello potenziale d'equilibrio</u> .....	100
<u>5.4 Simulazioni a corrente costante</u> .....	101
<u>5.5 Simulazioni a temperatura costante</u> .....	105
<b><u>Capitolo 6 - Analisi delle prestazioni</u></b> .....	108
<u>Introduzione</u> .....	108
<u>6.1 Veicolo elettrico</u> .....	110
<u>6.1.1 Resistenza aerodinamica</u> .....	112
<u>6.1.2 Attrito volvente</u> .....	113
<u>6.1.3 Forza di inerzia e di gravità</u> .....	117
<u>6.1.4 Potenza totale netta</u> .....	120

<u>6.2 Costruzione modello veicolo elettrico</u> .....	125
<u>6.2.1 Modello velocità</u> .....	125
<u>6.2.2 Modello veicolo</u> .....	129
<u>6.2.3 Modello pacco batterie</u> .....	130
<u>6.3 Simulazione Auto elettrica</u> .....	133
<u>6.3.1 Ciclo urbano/extraurbano SC03</u> .....	134
<u>6.3.2 Ciclo extraurbano US06</u> .....	138
<b><u>Conclusioni</u></b> .....	143
<b><u>Appendice</u></b> .....	145
<u>Listato del blocco Potenziale d'equilibrio</u> .....	145
<u>Listato del blocco velocità per il Ciclo SC03 urbano/extraurbano</u> .....	146
<u>Listato del blocco velocità per il Ciclo US06 extraurbano</u> .....	148
<u>Listato del blocco Potenziale d'equilibrio</u> .....	150
<u>Listato del blocco veicolo elettrico</u> .....	151
<b><u>Bibliografia</u></b> .....	153
<b><u>Sitografia</u></b> .....	156

## Indice delle figure

Figura 1.1 - Rappresentazione schematica di una batteria .....	14
Figura 1.2 - Struttura cella Pb .....	18
Figura 1.3 - Tensione nominale di cella in funzione della densità dell'elettrolita.....	19
Figura 1.4 - Processo di scarica .....	20
Figura 1.5 - Processo di carica.....	21
Figura 1.6 - Numero di cicli in funzione della profondità di scarica.....	23
Figura 1.7 - Struttura cella NiMH .....	27
Figura 1.8 - Processo di scarica / carica / sovraccarico .....	29
Figura 1.9 - Riserve di carica / scarica.....	30
Figura 1.10 - Tensione e temperatura di carica .....	31
Figura 1.11 - Curve di carica a temperature diverse.....	31
Figura 1.12 - Curve di scarica a correnti diverse .....	32
Figura 1.13 - Tempo di auto scarica a temperature diverse.....	33
Figura 1.14 - Struttura cella Zebra .....	36
Figura 1.15 - Percentuale dei materiali di costruzione .....	37
Figura 1.16 - Processo chimico di carica/scarica .....	39
Figura 1.17 - Curva di carica .....	39
Figura 1.18 - Tempi di carica a diverse correnti.....	40
Figura 2.1 - Principali riserve di salamoie e minerali ricchi di litio.....	43
Figura 2.2 - Schema ad albero dei principali composti di litio .....	46
Figura 2.3 - Struttura cella Li-ione.....	49
Figura 2.4 - Processo di intercalazione $\text{Li}^+$ .....	50
Figura 2.5 - Diagramma delle reazioni chimiche .....	52
Figura 2.6 - Caratteristica di carica.....	53
Figura 2.7 - Tempi di carica per differenti correnti .....	54
Figura 2.8 - Curve di scarica a correnti diverse .....	55
Figura 2.9 - Curve di scarica a temperature diverse .....	55
Figura 2.10 - Perdita permanente della capacità in funzione della temperatura e del livello di carica .....	57

<i>Figura 2.11 - Ciclo di vita in funzione della tensione di carica .....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.12 - Ciclo di vita in funzione della corrente di carica/scarica .....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 2.13 - Tipi di batterie al litio.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 2.14 - Struttura cristallina del catodo ( ossido di cobalto ).....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 2.15 - Struttura cristallina del catodo ( ossido di manganese ).....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.1 - Schema di una cella Li-Ione.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.1 - Circuito equivalente cella Li-Ione .....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 5.1 - Curve di scarica a diverse correnti.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 5.2 - Curve di scarica a diverse temperature.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 5.3 - determinazione del fattore di carico.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 5.4 - Confronto tra curva di riferimento e curva polinomiale.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 5.5 - Determinazione del fattore di carico <math>\alpha</math>.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 5.6 - Andamento di <math>\alpha</math> in funzione della corrente.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 5.7 - Determinazione del fattore termico <math>\beta</math> e del termine di correzione del potenziale di equilibrio <math>\Delta E</math>.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 5.8 - Andamento di <math>\beta</math> in funzione della temperatura.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 5.9 - Andamento di <math>\Delta E</math> in funzione della temperatura.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 5.10 - Modello batteria.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 5.11 - Blocchi che realizzano il potenziale d'equilibrio.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 5.12 - Confronto tra curva di riferimento e modello.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 5.13 - Confronto tra curva <math>i=0.466A</math> e modello.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 5.14 - Confronto tra curva <math>i=4.66A</math> e modello.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 5.15 - Confronto tra curva <math>T=60^{\circ}C</math> e modello.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 5.16 - Confronto tra curva <math>T=0^{\circ}C</math> e modello.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 5.17 - Confronto tra curva <math>T=-10^{\circ}C</math> e modello.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 6.1 - Resistenza aerodinamica .....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 6.2 - Componente normale al piano .....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 6.3 - Attrito volvente .....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 6.4 - Forza richiesta per mantenere velocità costante .....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 6.5 - Potenza netta alle ruote .....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 6.6 - Componente parallela al piano.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 6.7 - Andamento della componente della forza di gravità .....</i>	<i>119</i>

<i>Figura 6.8 - Schema interno di un veicolo elettrico.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 6.9 - Modello veicolo elettrico .....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 6.10 - Ciclo misto urbano/extraurbano.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 6.11 - Ciclo extraurbano.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 6.12 - Approssimazione ciclo urbano/extraurbano .....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 6.13 - Approssimazione ciclo extraurbano.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 6.14 - Potenza richiesta dal ciclo US06 .....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 6.15 - Schema completo del veicolo elettrico e del pacco batterie .....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 6.16 - Potenza richiesta dal veicolo .....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 6.17 - Velocità del veicolo .....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 6.18 - Corrente uscente dal pacco batterie.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 6.19 - Tensione di uscita pacco batterie .....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 6.20 - Energia ceduta .....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 6.21 - Potenza richiesta.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 6.22 - Velocità del veicolo .....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 6.23 - Corrente uscente pacco batterie.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 6.24 - Tensione di uscita pacco batterie .....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 6.25 - Energia ceduta .....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 6.26 - Tensione in funzione dell'energia ceduta .....</i>	<i>141</i>

## **Indice delle tabelle**

<i>Tabella 2.1 - Caratteristiche chimico-fisiche litio .....</i>	<i>42</i>
<i>Tabella 2.2 - Caratteristiche minerali di litio.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabella 2.3 - Giacimenti salamoie di litio.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabella 2.4 - Comparazione accumulatori di energia .....</i>	<i>47</i>
<i>Tabella 5.1 - Caratteristiche CGR-18650DA.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabella 5.2 - Coefficienti della funzione polinomiale.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabella 6.1 - Caratteristiche fisiche Toyota Prius.....</i>	<i>110</i>



## **Abstract**

Si presenta un modello dinamico circuitale di una batteria agli ioni di litio adatto alla progettazione di sistemi alimentati a batteria. Si descriveranno le maggiori caratteristiche delle più diffuse tipologie di accumulatori elettrochimici che si trovano sul mercato. Dopo aver descritto brevemente il modello fisico rigoroso delle batterie al litio si costruirà un modello circuitale descrivendone le caratteristiche e i limiti. Si implementerà tale modello attraverso il software di calcolo ATP e lo si accoppierà ad un semplice modello di un'automobile elettrica allo scopo di simulare diverse situazioni di cicli di guida.

## **Introduzione**

Uno dei maggiori ostacoli alla diffusione delle fonti energetiche rinnovabili è costituito dal fatto che spesso sono fonti discontinue, soprattutto per quanto riguarda il solare, l'eolico ed in qualche misura il mini e micro idroelettrico.

Per poter utilizzare appieno queste fonti primarie è necessario adottare dei sistemi di accumulo che abbiano un ciclo di carica-scarica con il rendimento energetico netto più elevato possibile. L'accumulo di energia è interessante quando l'energia recuperata utile netta, detratta quindi anche dell'energia spesa per il funzionamento degli ausiliari (pompe, scambiatori, controlli, ecc), è maggiore del 70% dell'energia in entrata.

Il metodo più comune per accumulare energia è quello di utilizzare i bacini idroelettrici nei quali, quando vi è eccedenza di produzione di energia elettrica, si pompa acqua da un bacino a valle ad uno a monte, così facendo si recupera l'energia prodotta da centrali termoelettriche che per loro caratteristiche tecniche non possono essere spente, come ad esempio le centrali nucleari e ad olio combustibile, e quindi nelle ore di bassa richiesta, generalmente notturne e festive, tale energia verrebbe dissipata.

Altro sistema attuale è l'utilizzo delle batterie, accumulatori appunto, in grado di immagazzinare energia sotto forma di legami chimici.

Nonostante le prime ricerche risalgano alla seconda metà del XIX secolo, la tecnologia degli accumulatori elettrochimici presenta, ancora oggi, alcuni importanti limiti, sia di carattere ambientali, a causa delle sostanze nocive contenute in alcune tipologie di batterie, sia soprattutto di carattere pratico, data la limitata densità di energia accumulabile, di molto inferiore alla densità energetica dei combustibili fossili.

Un certo margine di miglioramento in questo settore è stato comunque raggiunto, grazie a studi e prove sulle più svariate combinazioni chimiche. Negli ultimi decenni, infatti, agli accumulatori di vecchia generazione si sono affiancate nuove tipologie di batterie, più leggere e meno ingombranti, che hanno reso possibile lo sviluppo e la diffusione, su vasta scala, dell'elettronica di consumo.

Un'altro settore, che negli ultimi anni, ha concentrato l'attenzione dell'opinione pubblica e della grande industria, è sicuramente il settore automobilistico.

La produzione di batterie con prestazioni elevate, rispetto al passato, ha permesso, infatti, la realizzazione di veicoli elettrici con caratteristiche tali da attirare l'attenzione di una discreta parte degli automobilisti.

Sono presenti, commercializzati da alcune case automobilistiche, veicoli elettrici che, se diffusi capillarmente, potrebbero realizzare quei sistemi privati di autotrazione elettrica urbana che contribuirebbero molto alla riduzione d'inquinamento nei centri urbani.

Tra le tecnologie attualmente più promettenti, utilizzate in campo automobilistico, figurano gli accumulatori agli ioni di litio, che a pochi anni dalla loro introduzione sul mercato, hanno occupato una posizione di predominio nel settore degli accumulatori elettrochimici.

Favorite da una densità di energia relativamente elevata e dalla loro lunga durata, le batterie agli ioni di litio sono sempre più utilizzate nella realizzazione di autoveicoli elettrici.

Ottimizzare la progettazione di tali sistemi, però, richiede la valutazione di prototipi virtuali attraverso adeguati strumenti computazionali.

Molti modelli fisici dettagliati sono stati sviluppati per studiare le dinamiche interne delle batterie al litio, ma tali modelli si rivelano non adatti per la progettazione a livello di sistema di esercizio.

La costruzione di un modello circuitale, invece, riduce la necessità di descrivere matematicamente dettagliati meccanismi fisici e chimici. Inoltre richiede solo la determinazione di alcuni parametri circuitali, facilmente ottenibili dai dati sperimentali.

A differenza della modellizzazione rigorosa, questo approccio semplifica i calcoli numerici riducendoli al minimo in modo da ottenere i risultati delle simulazioni in pochi millisecondi (*ms*).

D'altra parte, però elementari modelli dinamici basati su reti di condensatori e resistenze non sono in grado di fornire, a causa della loro semplicità, caratteristiche interessanti quali il potenziale d'equilibrio non lineare, l'indice di capacità di carico o gli effetti della temperatura.

Anche se i fenomeni non lineari possono essere inclusi nei modelli circuitali, essi aumentano enormemente la complessità del processo di modellizzazione.

Il modello che si descriverà in questo elaborato, si basa su un approccio intermedio, in grado di fornire la sufficiente precisione nel descrivere le principali proprietà elettriche e termiche della batteria evitando complessi calcoli di elettrochimica, tipici dei modelli fisici.

Il modello può essere facilmente modificato per adattarsi ai dati di diversi tipi di pile e può essere utilizzato per una vasta gamma di temperature e correnti variabili.

Inizialmente il modello della batteria verrà descritto attraverso i componenti circuitali e le equazioni matematiche che lo compongono. In seguito, sarà dimostrata la validità del modello, attraverso il confronto tra i dati delle simulazioni e i dati sperimentali. Infine si accoppierà il modello circuitale della batteria ad un modello dinamico di un'automobile a trazione elettrica, allo scopo di analizzare

i risultati delle simulazione e di determinare prestazioni, risposte ai transitori e caratteristiche con l'obiettivo di replicare le proprietà elettriche e termiche delle batteria così come le sue interazioni con il mondo esterno

# Capitolo 1 - Accumulatori elettrochimici

## Introduzione

Prima di effettuare uno studio approfondito sulla tecnologia degli accumulatori agli ioni di litio occorre esaminare le tecnologie già esistenti sul mercato cercando di analizzare le caratteristiche di ognuna, per poter meglio comprendere i vantaggi, ed eventuali svantaggi, offerti dalla tecnologia basata sul litio.

Un'esauriente ed ampia letteratura è già disponibile su ognuna delle tecnologie che verranno descritte, e una loro ulteriore approfondita analisi esula dagli obiettivi dell'elaborato, saranno quindi descritte solo le principali caratteristiche tecniche.

Gli accumulatori o generatori elettrochimici sono dispositivi che convertono in energia elettrica l'energia che proviene da opportune reazioni chimiche.

I generatori elettrochimici, detti anche pile elettriche o celle galvaniche, trasformano l'energia chimica di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica.

Tutte le pile derivano dalla pila di Volta, costituita da dischi metallici (elettrodi) intervallati da cartoncini imbevuti di una soluzione salina (elettrolita): collegando tra loro il primo e l'ultimo dischetto della pila si formava un circuito nel quale fluiva corrente elettrica.

I generatori elettrochimici, in generale, sono costituiti da due elettrodi conduttori, detti anodo e catodo, composti da materiali diversi l'uno dall'altro e separati da un'opportuna soluzione elettrolitica, composta generalmente da acqua distillata e sali (vedi *figura 1.1*).

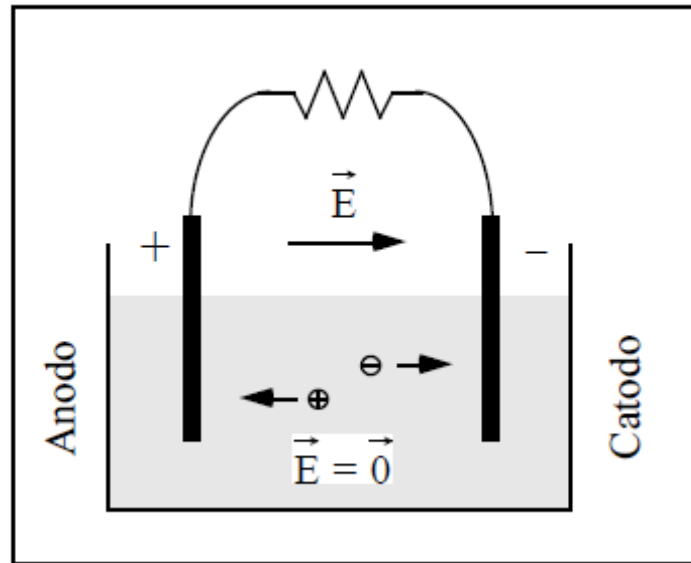


Figura 1.1 - Rappresentazione schematica di una batteria

A causa delle reazioni chimiche si ha un accumulo di cariche (formatesi per la dissociazione del sale in acqua) sulla superficie degli elettrodi: si accumulano ioni positivi su uno dei due (anodo), mentre sull'altro si addensano ioni negativi (catodo).

Questo accumulo di cariche, di natura chimica, genera un vero e proprio campo elettrico all'esterno e all'interno della soluzione.

All'interno della soluzione, però, dopo un breve transitorio, accade che le forze di natura elettrica, dovute all'accumulo di carica, finiscono per bilanciare quelle di natura chimica: in tali condizioni la forza agente sulle cariche presenti in soluzione è globalmente nulla.

Esternamente, si rileva una differenza di potenziale (d.d.p.) non nulla, dovuta esclusivamente al campo elettrico creato dalle cariche accumulate sugli elettrodi: questo è il principio che sta alla base del funzionamento dei generatori elettrochimici.

Se colleghiamo ai morsetti del generatore un carico, della corrente circola nel sistema, e la tensione erogata dalla batteria diminuisce. Terminato il processo di erogazione della corrente, detto anche *fase di scarica*, i componenti si esauriscono, la reazione cessa, e la d.d.p. ai morsetti si annulla.

I generatori elettrochimici possono essere classificati in due grandi categorie:

- le pile voltaiche irreversibili o primarie
- le pile voltaiche reversibili o secondarie

Le prime si basano su una reazione chimica irreversibile, e non possono, quindi, essere ricaricate. Le seconde si basano, invece, su una reazione chimica reversibile, potendo, in tal modo, essere ricaricate, e vengono comunemente detti accumulatori.

Il primo accumulatore, al piombo, venne presentato nel 1860 da Gaston Planté all'Accademia Francese delle Scienze, ma soltanto nel 1881, Faure, Volkmar e Swan lo perfezionarono rendendolo più efficiente.

In essi si sfrutta l'energia chimica delle reazioni che avvengono tra le sostanze attive di cui sono costituiti gli elettrodi, per avere a disposizione energia elettrica sotto forma di tensione e corrente continua. Possono, inoltre, essere ristabilite le condizioni anteriori alla scarica, ricostruendo, con un processo elettrolitico, le sostanze inizialmente presenti, cosa che avviene invertendo il senso della corrente ai morsetti, ovvero fornendo energia all'accumulatore.

Come tutti i generatori elettrochimici, gli accumulatori constano di due parti essenziali:

- gli elettrodi, ove avvengono le reazioni elettrochimiche e si scaricano gli ioni, vettori della corrente; si distingue in genere tra elettrodi positivi ed elettrodi negativi, in relazione al potenziale che presentano gli uni rispetto agli altri durante il normale funzionamento;
- l'elettrolita, interposto tra gli elettrodi, costituito da una soluzione, in genere acquosa, nella quale passano gli ioni.

Un elemento accumulatore è costituito da uno o più elettrodi (piastre) positivi, compreso ognuno tra una coppia di elettrodi negativi, immersi tutti nell'elettrolita. L'insieme di due o più elementi, aventi uguali caratteristiche, connessi tra loro in serie, viene denominato batteria di accumulatori o più semplicemente batteria.

Gli sforzi della ricerca tecnologica nel campo degli accumulatori sono volti ad una sempre maggiore acquisizione delle caratteristiche qui di seguito elencate:

- alta capacità specifica: il contenuto energetico del sistema reagente deve essere il più elevato possibile, in modo da ottenere, a parità di energia richiesta, il minimo ingombro;
- stabilità: le reazioni debbono avvenire solo a circuito chiuso, ovvero i fenomeni di aut scarica devono essere di minima entità;
- reversibilità: i prodotti delle reazioni avvenute durante il funzionamento da generatore dovrebbero essere completamente ritrasformati, durante la carica, nei reagenti che erano presenti precedentemente alla scarica;
- durata: la vita delle batterie deve essere la più lunga possibile, compatibilmente con i vari tipi di prestazioni richieste.

Secondo la natura elettrochimica delle sostanze reagenti, i principali accumulatori presenti sul mercato si possono distinguere nei seguenti tipi:

- accumulatori al piombo acido ( Pb )
- accumulatori al nichel-metalli idruri ( Ni-MH )
- accumulatori al nichel-cloruro di sodio ( Z.E.B.R.A. )
- accumulatori agli ioni di litio ( Li-ione )



## 1.1 Accumulatori al Pb

Inventata dal fisico francese Gaston Planté nel 1859 e perfezionata da Alphonse Faure, la cella piombo-acido è stata la prima batteria ricaricabile ad uso commerciale e rappresenta tuttora i 2/3 dell'intero mercato delle batterie. Gli accumulatori al piombo sono sicuramente tra le più sperimentate e diffuse tecnologie nel campo dell'accumulo di energia e nel corso dei decenni sono state sempre più perfezionate attraverso il miglioramento delle tecniche costruttive e dei materiali usati.

### 1.1.1 Struttura

Gli accumulatori sono costituiti da celle galvaniche in cui avvengono reazioni reversibili di ossidoriduzione attraverso la quale è possibile, alternativamente accumulare e prelevare energia elettrica (da cui il termine accumulatore).

La cella galvanica di un accumulatore al piombo è costituita da un recipiente al cui interno si trova un elettrolita formato una soluzione acquosa di acido solforico  $H_2SO_{4(s)}$  ( $1,32 \text{ g/cm}^3$ ) in cui sono immersi due elettrodi posti parallelamente a breve distanza l'uno dall'altro (vedi *figura 1.2*).

L'elettrodo positivo è costituito da una lastra di diossido di piombo ( $PbO_2$ ) mentre l'elettrodo negativo è costituito d una lastra di piombo metallico ( $Pb$ ).

Entrambi i terminali sono realizzati su griglie di una lega di piombo, contenente dal 4 al 7% di antimonio e piccole quantità di arsenico, stagno e talvolta di calcio o litio.

I recipienti sono in genere costituiti da ebanite o di miscele di asfalti o bitumi con carica inerte e fibre.

Si va sempre più estendendo l'uso di contenitori in materie plastiche, che permettono una notevole riduzione del peso globale

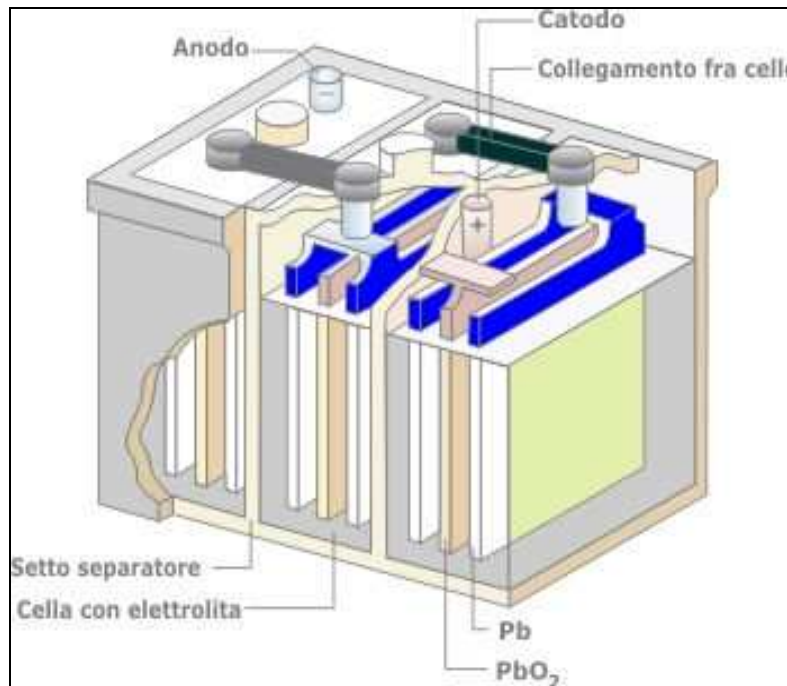


Figura 1.2 - Struttura cella Pb

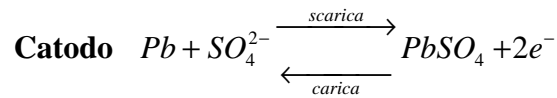
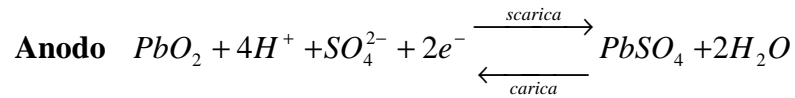
### 1.1.2 Funzionamento

L'elettrolita essendo un conduttore di seconda specie è in grado di trasportare cariche elettriche attraverso lo spostamento di ioni che sono presenti nella soluzione stessa, nel caso specifico in una soluzione acquosa di acido solforico ( $H_2SO_{4(s)}$ ) sono presenti ioni  $H^+$  e ioni  $SO_4^{2-}$ .

Immergendo nella soluzione elettrolitica le piastre metalliche si genera sulla superficie di contatto tra elettrodo e elettrolita una reazione di ossidoriduzione che determina all'equilibrio una differenza di potenziale (d.d.p.) in prossimità della superficie di contatto che provoca un movimento di cariche elettriche.

Il modello di funzionamento elettro-chimico di accumulatori al piombo non è definitivamente assestato; le diverse interpretazioni risalgono al secolo scorso e non si sono avute negli ultimi decenni significativi progressi in materia.

Si può tuttavia ritenere che agli elettrodi avvengano globalmente le seguenti reazioni:



La differenza di potenziale che si stabilisce tra i due elettrodi è la somma dei potenziali delle singole semireazioni il cui valore dipende essenzialmente dai potenziali di riduzione delle due reazioni e dalla concentrazione dell'elettrolita nella soluzione (vedi *figura 1.3*), risulta invece indipendente dalla forma e dalle dimensioni degli elettrodi stessi (piastre).

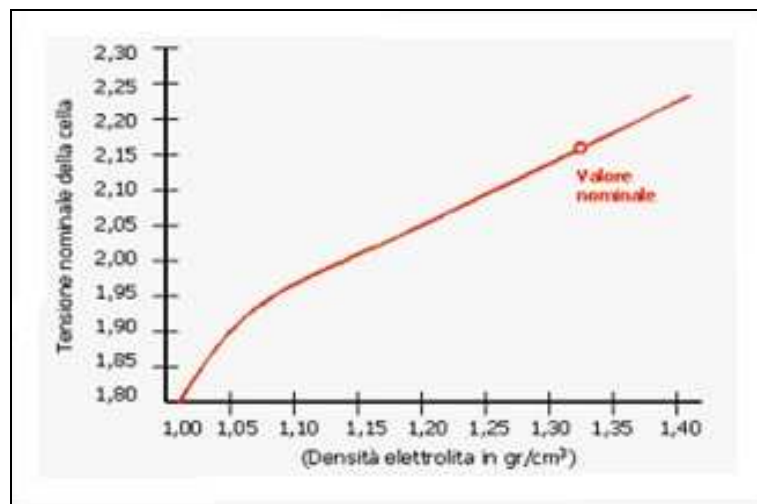


Figura 1.3 - Tensione nominale di cella in funzione della densità dell'elettrolita

Nel caso di un accumulatore al piombo perfettamente carico la differenza di potenziale vale: 2,16 V per una concentrazione di  $\text{H}_2\text{SO}_{4(s)}$  pari  $1,32 \text{ g/cm}^3$

Durante il processo di scarica, come illustrato in *figura 1.4*, chiudendo il circuito elettrico tra i due elettrodi, si determina un passaggio di elettroni che dall'elettrodo negativo fluiscono attraverso l'utilizzatore fino a raggiungere l'elettrodo positivo generando quindi una corrente elettrica.

Gli elettroni che raggiungono l'elettrodo positivo provocano la variazione di carica dell'elettrodo stesso che causa la dissociazione delle molecole di diossido di piombo ( $PbO_2$ ) di cui è costituito l'elettrodo positivo, in ioni  $Pb^{4+}$  e  $O^{2-}$  con la conseguente riduzione di ioni  $Pb^{4+}$  in ioni  $Pb^{2+}$ .

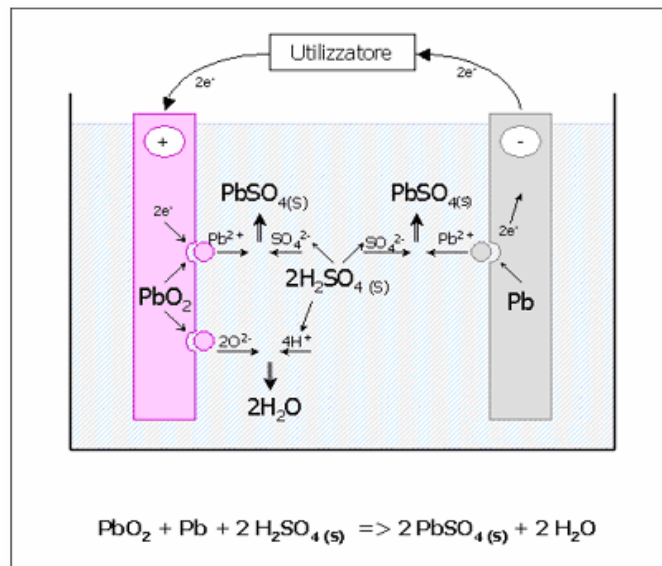


Figura 1.4 - Processo di scarica

Gli ioni  $Pb^{2+}$  e  $O^{2-}$  passando in soluzione reagiscono con gli ioni  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$  presenti nell'elettrolita formando molecole di solfato di piombo  $PbSO_4$  e acqua  $H_2O$ .

Sull'elettrodo negativo invece la perdita di elettroni conseguente al passaggio di corrente provoca la formazione di ioni  $Pb^{2+}$  che passando in soluzione reagiscono con gli ioni  $SO_4^{2-}$  presenti nell'elettrolita formando molecole di solfato di piombo  $PbSO_4$  analogamente a quanto avviene sull'elettrodo positivo ma senza la formazione di acqua.

Si può quindi affermare che in un accumulatore al piombo il processo di scarica avviene attraverso una reazione reversibile in cui il piombo di cui sono costituiti gli elettrodi reagisce con l'acido solforico presente nella soluzione elettrolita formando acqua e solfato di piombo.

Durante il processo di scarica la formazione di acqua e di solfato di piombo ( $PbSO_4$ ) causa la diminuzione della concentrazione di acido solforico ( $H_2SO_{4(s)}$ ) nella soluzione elettrolita e quindi della sua densità che determina l'abbassamento della differenza di potenziale tra gli elettrodi. La tensione ai morsetti varia tra 1.7 V (accumulatore scarico) e 2.0 V (accumulatore carico).

Nel processo di scarica è opportuno non far diminuire mai la f.e.m. sotto 1.8 V per elemento.

Questa situazione porterebbe al processo di solfatazione dell'elemento. Il  $PbSO_4$  che si forma normalmente è un sale poco solubile ed aderisce alle piastre sotto forma di granuli molto piccoli.

Se la f.e.m. scende sotto 1.8 V si formano dei granuli molto grossi che non riescono più a ritrasformarsi nel processo di carica.

Durante la fase di ricarica di una batteria al piombo avviene un processo inverso a quello appena descritto.

Collegando ai due elettrodi un generatore di corrente si ha il passaggio di elettroni dall'elettrodo positivo al generatore e da questo all'elettrodo negativo (vedi figura 1.5).

Sull'elettrodo negativo l'afflusso di elettroni provoca la riduzione degli ioni  $Pb^{2+}$  con la deposizione sull'elettrodo stesso di atomi di piombo metallico ( $Pb$ ) e la formazione di ioni  $SO_4^{2-}$  conseguente alla scomposizione del solfato di piombo ( $PbSO_4$ ) che si era formato nella fase di scarica.

Sull'elettrodo positivo la sottrazione di elettroni provoca l'ossidazione degli ioni  $Pb^{2+}$  in ioni  $Pb^{4+}$  che reagendo con gli ioni  $O^{2-}$  presenti in soluzione per la dissociazione elettrolitica dell'acqua depositano di nuovo diossido di piombo ( $PbO_2$ ) sull'elettrodo positivo liberando in soluzione ioni  $H^+$  che vanno a bilanciare gli ioni  $SO_4^{2-}$  ottenuti dalla dissociazione del solfato di piombo, di conseguenza si viene così a ripristinare gradualmente l'iniziale concentrazione di acido solforico nella soluzione elettrolita con la contemporanea scomparsa del solfato di piombo

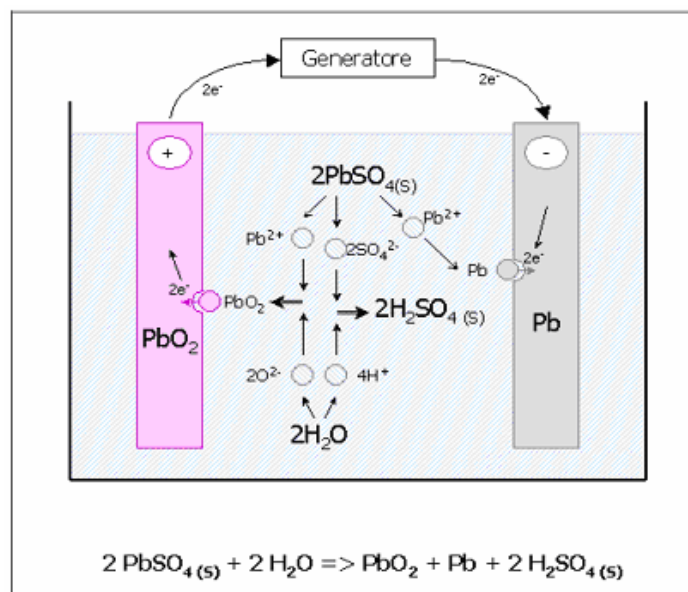


Figura 1.5 - Processo di carica

Il processo di ricarica si può considerare ultimato quando tutte le molecole del solfato di piombo ( $PbSO_4$ ) formatesi durante la scarica sono state nuovamente scomposte ripristinando l'iniziale concentrazione di acido solforico nell'elettrolita.

Se, raggiunta questa condizione (carica completata), si continua a fornire energia alla batteria non si ha ulteriore incremento di carica ma l'energia fornita produce solamente ulteriore elettrolisi delle molecole d'acqua presenti nella soluzione con la formazione a questo punto di idrogeno ( $H_2$ ) e ossigeno ( $O_2$ ) allo stato molecolare (gas) condizione questa estremamente pericolosa in quanto la miscela dei due gas ad elevate concentrazioni può risultare esplosiva.

E' inoltre importante che il processo di carica non si protragga oltre il necessario in quanto oltre alla formazione di gas pericolosi vi è anche l'effetto, non secondario, della perdita di acqua dalla soluzione con la conseguente variazione della densità e del livello dell'elettrolita rispetto ai valori ottimali nel caso di batterie con elettrolita liquido o di formazione di bolle di gas che rimangono imprigionate in modo irreversibile nell'elettrolita nel caso di batterie al gel.

Come è stato già descritto, nei processi di scarica e successiva ricarica di un accumulatore al piombo le reazioni chimiche che sono coinvolte portano, nella fase di scarica, alla produzione di solfato di piombo ( $PbSO_4$ ) e al suo successivo riassorbimento nella fase di ricarica con il ripristino della iniziale densità della soluzione elettrolita di acido solforico ( $H_2SO_4$ ). Il solfato di piombo è chimicamente un sale e ha quindi la tendenza a cristallizzare ovvero a compattarsi in una struttura solida depositandosi sugli elettrodi in modo pressoché irreversibile.

L'elettrodo su cui una parte del materiale attivo è stato sostituito da cristalli di solfato di piombo presenterà una limitata capacità di accumulare e di restituire cariche, questo processo è noto con il nome di solfatazione.

### 1.1.3 Caratteristiche

I sali di solfato di piombo in forma cristallina presentano una elevata difficoltà ad essere riconvertiti in materiale attivo e quindi una volta che si è determinata la solfatazione estesa degli elettrodi l'accumulatore è da ritenere irreversibilmente danneggiato.

Le cause che portano alla solfatazione degli elettrodi sono molteplici ma la principale è la permanenza dell'accumulatore in condizione di scarica anche parziale e il fenomeno sarà tanto più rapido quanto maggiore è il livello di scarica e la permanenza in tale stato.

Il numero di cicli utili di un accumulatore, infatti, è strettamente legato alla profondità di scarica e si riduce notevolmente all'aumentare di questa ultima.

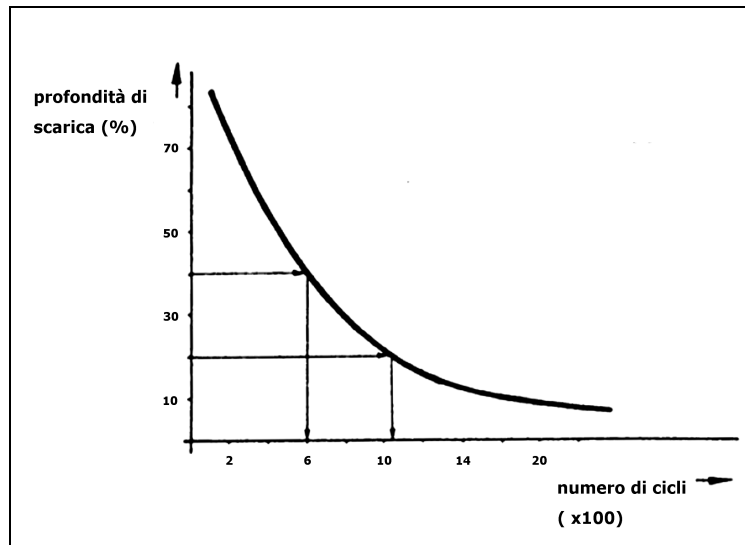


Figura 1.6 - Numero di cicli in funzione della profondità di scarica

Dal grafico di *figura 1.6* si può notare infatti che la vita utile di un accumulatore al piombo si riduce passando da 1100 cicli, con profondità di scarica pari a circa il 20% della carica totale, fino a circa 200 cicli se si utilizzasse l'80% della carica totale.

Un'altra causa di rapida solfatazione delle piastre è la così detta auto scarica.

Il fenomeno dell'auto scarica si verifica con l'accumulatore a vuoto che dissipa l'energia accumulata a causa delle perdite interne. La velocità di questo processo è molto variabile e comunque legata al tipo di batteria e alla temperatura. Le batterie piombo-calcio, a temperatura ambiente, si scaricano di circa lo 0.1 / 0.3% al giorno, mentre una tradizionale batteria al piombo-antimonio arriva a perdere l'1% di carica nello stesso periodo. Aumentando la temperatura l'effetto di scarica aumenta, mentre il fenomeno diminuisce fino quasi ad annullarsi vicino alle temperature di congelamento dell'elettrolita. La batteria necessita, quindi, nei lunghi periodi di inattività, di essere ricaricata periodicamente per evitare che la carica accumulata non scenda al di sotto del 60-70%, questo infatti causerebbe un inizio di solfatazione causando la riduzione della vita utile dell'accumulatore.

Per garantire quindi una buona durata di una batteria al piombo è opportuno evitare la permanenza per lunghi periodi in condizioni di scarica anche solo parziale, riducendo al massimo il numero di cicli con scarica profonda.

La capacità di una cella di immagazzinare energia dipende essenzialmente dalla quantità di piombo con cui sono costituiti gli elettrodi (piastre). Si può affermare che ad una maggiore quantità di piombo nella cella (diossido di piombo e piombo molecolare rispettivamente per l'elettrodo positivo e per quello negativo) corrisponde una maggiore capacità della cella stessa di immagazzinare energia. Ma il numero di cariche (elettroni) che una cella può assorbire ( o rilasciare) nell'unità di tempo dipende essenzialmente dall'estensione della superficie di contatto tra elettrodo e elettrolita nonché dalla rapidità con cui gli ioni presenti in soluzione raggiungono il materiale attivo dell'elettrodo (piombo) e dalla rapidità con cui i prodotti di reazione (acqua) se ne allontanano.

Quindi un elettrodo realizzato con una superficie porosa avrà una maggiore rapidità nel rilasciare ( o acquisire) cariche rispetto ad uno con una superficie compatta e densa il che si traduce, a parità di capacità, nella possibilità di erogare (o ricevere) correnti di scarica ( o carica) più elevate.

La capacità di un accumulatore è generalmente indicata dal simbolo “ $C_{nn}$ ”, la lettera  $C$  seguito da un pedice numerico che indica la durata in ore del processo di scarica a cui la capacità indicata si riferisce. Nello specifico la normativa europea in materia ( IEC 896-2) definisce che la capacità nominale di un accumulatore al piombo è normalmente riferita ad un processo di scarica della durata di 10 ore , a corrente di scarica costante, che avviene alla temperatura di  $25^{\circ}\text{C}$  e che determina una tensione finale della cella di  $1,75\text{V}$ . Il parametro è rappresentato dal simbolo “ $C_{10}$ ”.

Per la maggior parte dei tipi di batterie il pieno valore della capacità nominale viene raggiunto solo dopo un certo numero di scariche e cariche. Gli elementi a piastre piane hanno una capacità iniziale minima del 65% ma che raggiunge, dopo 60,80 scariche, una capacità pari almeno al 95% del valore nominale. Per gli elementi a piastre corazzate la capacità iniziale minima è dell'85% e dopo circa 10 scariche raggiunge il valore nominale.

La capacità dipende fortemente dalla velocità di scarica e dalla temperatura, in particolare, si ottiene una riduzione di capacità a forti regimi di scarica e a basse temperature.

L'effetto della riduzione di capacità a regimi di scarica elevati è influenzato dal tempo limitato per la diffusione dell'elettrolita fra le piastre e dalla riduzione di tensione dovuta alla maggior caduta di tensione sulla resistenza interna della batteria.

La riduzione della capacità per effetto della temperatura è dovuta al fatto che a basse temperature l'elettrolita è meno fluido e quindi diminuisce la velocità di penetrazione dell'acido nei pori della



materia attiva delle piastre. Un aumento della temperatura porta, invece, ad un aumento della capacità.

Da un punto di vista elettrochimico ipotizzando un rendimento teorico massimo si può calcolare il rapporto tra energia immagazzinabile e peso. Questo rapporto, (energia specifica), per gli accumulatori al piombo, vale in teoria  $160Wh/kg$  per ciascun elemento, in realtà, allo stato attuale dell'arte, il valore di questo rapporto oscilla, in funzione della tecnologia costruttiva e della tipologia di batterie, tra circa  $25$  e  $50 Wh/kg$ .

Per quel che riguarda il rapporto tra l'energia immagazzinata e il volume, (densità d'energia), risulta essere pari a circa  $45-90 Wh/dm^3$ . Il rapporto tra la potenza erogabile e peso (potenza specifica) è circa pari a  $200 W/kg$

Un altro parametro molto importante per valutare le prestazioni di un accumulatore è il rendimento. Il rendimento amperometrico è definito come il rapporto fra il numero di amperora che attraversano l'accumulatore durante la scarica ( $q_s$ ) e durante la precedente carica ( $q_c$ )

$$\eta_e = \frac{q_s}{q_c} = \frac{\int_0^{t_s} i_s dt}{\int_0^{t_c} i_c dt}$$

Il rendimento amperometrico di un accumulatore al piombo è molto elevato e oscilla tra 0.90 e 0.96

Il rendimento energetico è definito come il rapporto tra l'energia entrante ( $w_c$ ) durante la fase di carica e l'energia resa disponibile durante la fase di scarica ( $w_s$ )

$$\eta_w = \frac{w_s}{w_c} = \frac{\int_0^{t_s} v_s i_s dt}{\int_0^{t_c} v_c i_c dt}$$

I rendimenti tipici degli accumulatori al piombo variano a secondo delle tipologie e delle tecniche di costruzione e oscillano tra lo  $0.75$  e  $0.85$ .

## 1.2 Accumulatori Ni-MH

L'evoluzione tecnologica degli ultimi decenni che ha portato all'introduzione sempre più massiccia di apparecchiature portatili con pesi e volumi contenuti, ha richiesto l'introduzione di accumulatori più performanti e meno inquinanti rispetto agli accumulatori al piombo (*Pb*) e nichel cadmio (*NiCd*), tra cui gli accumulatori al nichel metallo idruro (*NiMH*).

La tecnologia al nichel-metallo idruro è stata introdotta agli inizi dei '90 soprattutto per far fronte alla crescita dei consumi delle apparecchiature elettroniche. La tecnologia al *NiMH* fu comparata fin da subito agli accumulatori al *NiCd*, la tecnologia di riferimento in quegli anni, evidenziando una maggiore capacità di accumulare energia ed anche un minor impatto ambientale, essendo costruita con materiali non tossici.

La tensione teorica a circuito aperto delle batterie al *NiMH* è approssimativamente 1,3 V, questo le rende compatibili con il sistema *NiCd* che sviluppa una tensione di cella di 1,2 V, permettendo di adattare le applicazioni che usavano le *NiCd* alla nuova tecnologia, anche se i differenti profili di curve di scarica hanno reso difficoltoso il processo di sostituzione diretta.

Nel corso degli anni le prestazioni degli accumulatori al *NiMH* sono state significativamente migliorate ed oggi esistono molte applicazioni progettate specificamente per tale tecnologia che, eliminati molti difetti iniziali, supera le *NiCd* soprattutto per quel che riguarda la densità di energia.

### 1.2.1 Struttura

Come qualsiasi altro sistema di accumulatori ricaricabili, le *NiMH* operano sul principio di reversibilità delle reazioni di ossido riduzione, permettendo di accumulare e rilasciare energia.

Le batterie *NiMH* sono costituite da due elettrodi immersi in un elettrolita alcalino, costituito da una soluzione acquosa di idrossido di potassio (*KOH*), che provvede alla conduttività ionica.

La struttura interna di una cella *NiMH* di forma cilindrica, come illustrato in *figura 1.7*, è costituita fondamentalmente da due elettrodi, formati da lamine di materiale attivo, isolati attraverso un

separatore costituito da un sottile film a base di nylon che ne impedisce il contatto elettrico ma ne permette un efficiente scambio ionico. Le lamine vengono arrotolate, tagliate e inserite all'interno dell'involucro metallico che viene sigillato dopo l'inserimento di una piccola quantità di elettrolita. L'involucro esterno è composto da due pezzi metallici, la calotta e la cassa, saldati ma isolati elettricamente. La cassa funge da polo negativo mentre la calotta da polo positivo. In alcuni casi viene applicato un sottile strato di plastica isolante sulla cassa, in modo da separare elettricamente quelle celle che in alcune applicazioni possono venire a contatto tra loro. Lo sfiato richiudibile che alcune celle contengono è incorporato nella parte superiore.

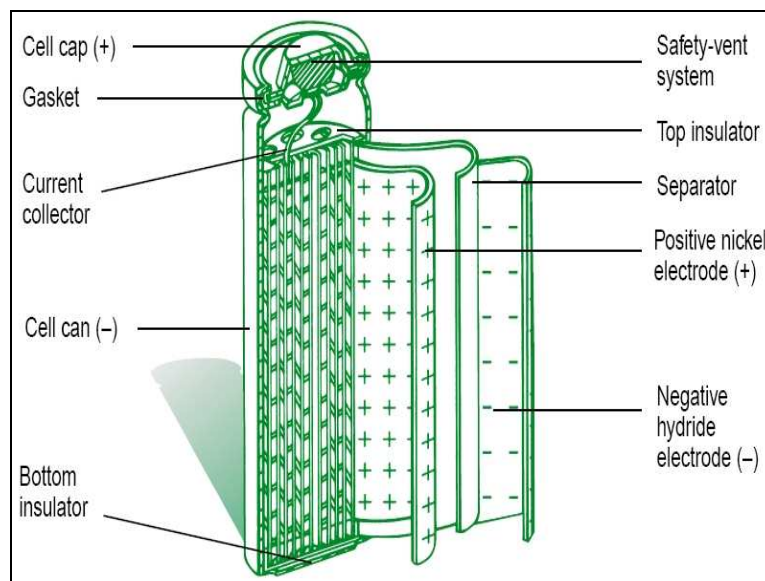


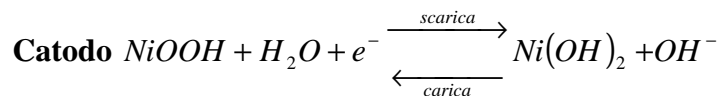
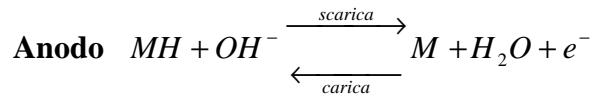
Figura 1.7 - Struttura cella NiMH

## 1.2.2 Funzionamento

L'elettrodo positivo è costituito di idrossido di nichel ( $NiOOH$ ), mentre l'elettrodo negativo è composto da una lega ibrida in grado di assorbire e rilasciare una quantità di atomi di idrogeno ( $H$ ) un migliaio di volte superiore al proprio volume. Ci sono due tipi di lega usate per le batterie NiMH, il primo tipo è formato da metalli di transizione quali per esempio leghe allo zirconio

( $ZrNi_2$ ). Il secondo tipo è costituito da elementi appartenenti al gruppo delle terre rare, quali il lantanio ( $LiNi_5$ ).

Il modello elettrochimico delle celle al  $NiMH$  è generalmente rappresentato dalle seguenti reazioni di carica e scarica :



La differenza di potenziale che si stabilisce tra i due elettrodi è la somma dei potenziali delle singole semireazioni il cui valore dipende essenzialmente dai potenziali di riduzione delle due reazioni.

Durante il processo di scarica, nell'elettrodo negativo (anodo), l'idrogeno ( $H$ ) viene rilasciato dalla lega metallica (indicata con  $M$ ) e si combina con lo ione idrossido ( $OH^-$ ) a formare acqua ( $H_2O$ ) rilasciando un elettrone ( $e^-$ ) per il circuito collegato.

Nell'elettrodo positivo (catodo), l'ossidrossido di nichel ( $NiOOH$ ) viene ridotto nel suo stato di valenza più bassa, l'idrossido di nichel ( $Ni(OH)_2$ ), rilasciando l'energia chimica accumulata sottoforma di energia elettrica.

Durante il processo di caricamento, sull'anodo, in presenza di un potenziale elettrico esterno, l'acqua contenuta nell'elettrolita si scompone nello ione di idrogeno ( $H^+$ ), che viene assorbito dalla lega metallica ( $M$ ) insieme all'elettrone libero formando il metallo idruro ( $MH$ ), e nello ione idrossido ( $OH^-$ ).

Gli ioni idrossido ( $OH^-$ ) e le molecole d'acqua ( $H_2O$ ), vengono scambiati tra i due elettrodi attraverso l'elettrolita senza che vi sia nessun consumo di quest'ultimo.

Il concetto base degli elettrodi negativi delle celle nichel metallo idruro proviene dalla ricerca, nata negli '70, di materiali in grado di immagazzinare idrogeno ( $H$ ) da usare come fonte energetica alternativa. Si è osservato che alcune leghe metalliche erano in grado di assorbire e rilasciare idrogeno ( $H$ ) in volumi molto maggiori del proprio e un'ulteriore ricerca sulla composizione delle

leghe ha permesso che il processo di assorbimento e di rilascio di idrogeno ( $H$ ) potesse avvenire in condizioni di temperatura e pressione ambientale.

L'elettrodo positivo, invece, richiama fortemente l'esperienza dei catodi delle batterie *NiCd*, elettrodi economici e robusti, che esibiscono eccellenti prestazioni, elevati cicli di vita e buone capacità.

L'equilibrio tra gli elettrodi positivi e negativi è regolato in modo che la cella sia sempre limitata dal catodo, ciò significa che l'elettrodo negativo possiede una capacità superiore, come illustrato in *figura 1.8*. Il positivo raggiungerà la piena capacità prima che la cella sia completamente carica. Superato tale limite e avvicinandosi alla piena carica si genererà dell'ossigeno gassoso ( $O_2$ ) in un processo di elettrolisi che si diffonderà verso l'elettrodo negativo dove si ricombinerà prevenendo un'inaccettabile aumento della pressione interna durante la fase di carica. Questo ciclo dell'ossigeno è un modo molto efficace di trattare sovraccarichi moderati. Inoltre, la maggior parte delle batterie ricaricabili sono dotate di sistemi di sfiato richiudibili in caso che la pressione interna aumenti ulteriormente

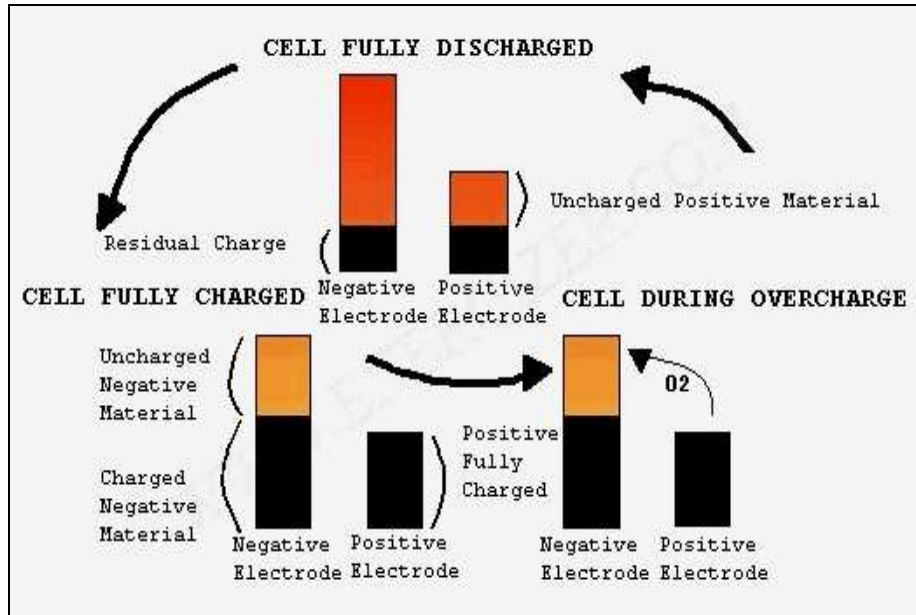


Figura 1.8 - Processo di scarica / carica / sovraccarico

In caso di scarica profonda si può verificare un calo delle prestazioni della batteria. Per ridurre al minimo la possibilità di danni, l'eccesso di capacità nel elettrodo negativo funge anche da riserva di scarica, impedendo che questo ultimo possa ossidarsi nel caso in cui la batteria si scarichi profondamente. Il rapporto tra la capacità utile, riserva di carica e scarica è mostrato in *figura 1.9*.

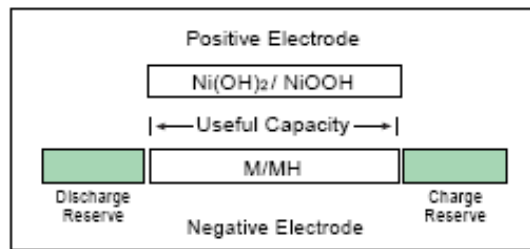


Figura 1.9 - Riserve di carica / scarica

### 1.2.3 Caratteristiche

Il processo di carica, illustrato in *figura 1.10*, mira a ripristinare la carica contenuta nella batteria attraverso una fonte di energia elettrica esterna. La tensione di carica è influenzata dalla temperatura, dal tempo e dalla corrente di carica. Il picco massimo della tensione di carica viene raggiunto quando la cella è quasi completamente carica. In fase di sovraccarico, la tensione di carica diminuisce leggermente a causa dall'aumento della temperatura dovuto alla ricombinazione esotermica dell'ossigeno rilasciato dal catodo.

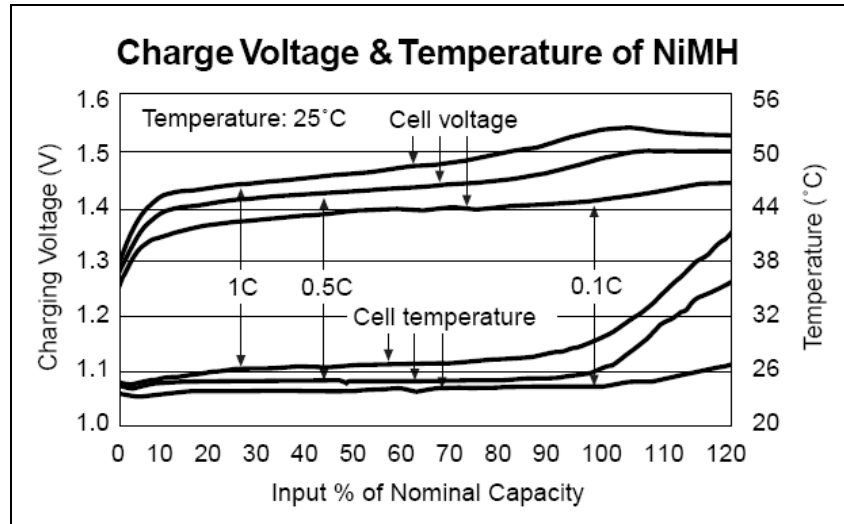


Figura 1.10 - Tensione e temperatura di carica

In generale è molto più efficiente caricare la cella a temperatura ambiente o al di sotto, poiché le sostanze chimiche degli elettrodi sono più stabile a temperature più basse, con conseguente aumento della capacità di scarica.

L'efficienza di carica delle batterie *NiMH* scende rapidamente (vedi figura 1.11) quando la temperatura supera i 40 °C. Inoltre, il decremento è più pronunciato a basse correnti di carica.

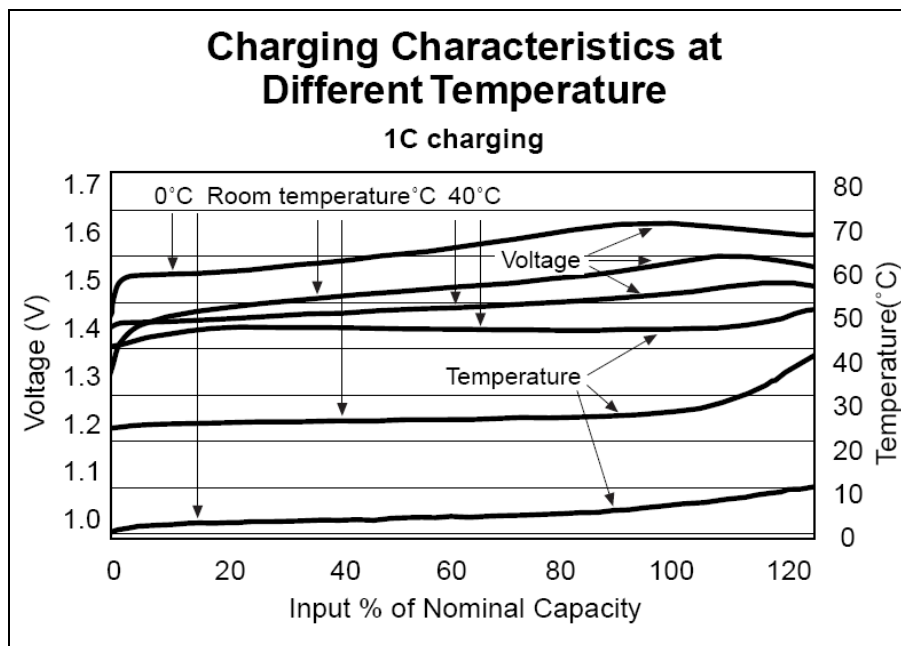


Figura 1.11 - Curve di carica a temperature diverse

La tensione nominale di scarica di una batteria *NiMH* è  $1.2\text{ V}$ , con una corrente di scarica pari al  $20\%$  della capacità di cella ( espresso in ampere), quasi identica a quella di una batteria *NiCd*.

Il tempo di scarica di una cella *NiMH* è circa  $1,5$  volte superiore a quella della cella *NiCd* della stessa dimensione, a causa della più elevata densità di energia.

La tensione di scarica è influenzata dalla corrente e dalla temperatura ambiente, infatti a correnti più elevate la tensione di scarica decresce più rapidamente poiché l'elettrodo negativo è più polarizzato, mentre, alle basse temperature, la tensione di scarica decresce più rapidamente a causa dell'elettrolita acquoso che risulta avere una mobilità ionica ridotta.

La capacità nominale di una cella *NiMH* è definita (IEC 61951-2 ) attraverso un processo di scarica della durata di 5 ore, a corrente di scarica costante, che avviene alla temperatura di  $25^{\circ}\text{C}$  e che determina una tensione finale di cella pari a  $1\text{ V}$ .

Anche la capacità della cella è influenzata dalla corrente di scarica e dalla temperatura ambiente.

La capacità diminuisce con l'abbassamento temperatura a causa della minore reattività dei materiali attivi, che si traduce in un aumento dell'impedenza interna della batteria.

Al crescere della corrente di scarica la capacità utilizzabile si riduce, come illustrato in *figura 1.12*, sia a causa della maggiore caduta di potenziale sulla resistenza interna, sia per una più rapida diminuzione della tensione verso il valore finale di scarica.

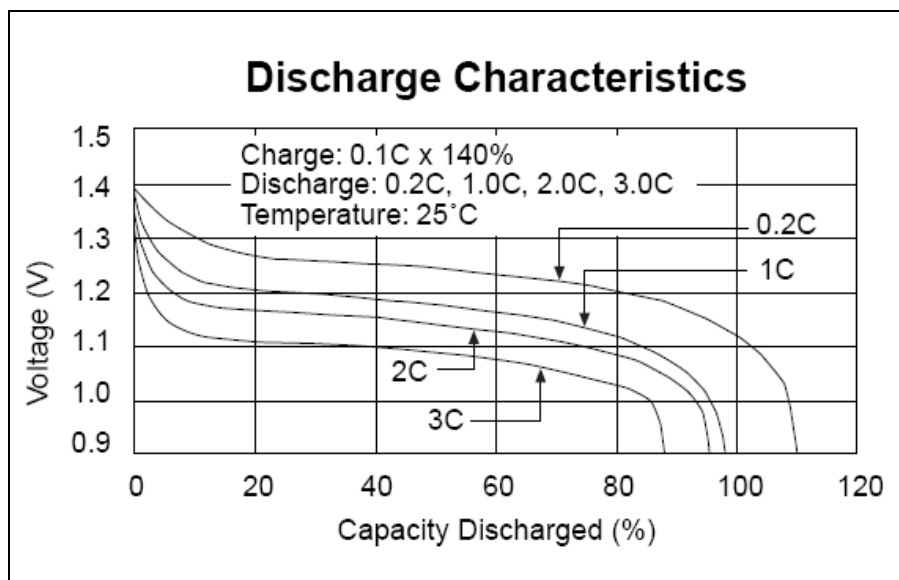


Figura 1.12 - Curve di scarica a correnti diverse



Durante i periodi di inutilizzo o di immagazzinamento le celle, a causa di reazioni chimiche secondarie, sono percorse da correnti interne di auto scarica e perdono parte dell'energia accumulata all'interno. La temperatura favorisce le reazioni chimiche e quindi aumentano le correnti interne. Un prolungato stoccaggio delle batterie in ambienti con alte temperature, come si può vedere in *figura 1.13*, può causare un rapido deterioramento delle prestazioni riducendo la vita utile delle celle. Occorre quindi immagazzinare le batterie al *NiMH* a basse temperature.

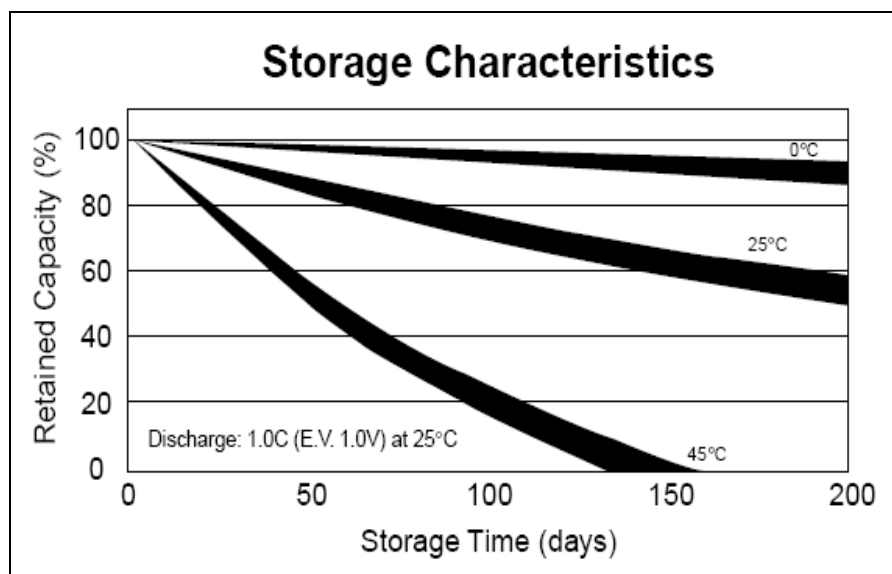


Figura 1.13 - Tempo di auto scarica a temperature diverse

I cicli di vita utile sono definiti come il numero di cariche e di scariche che un batteria può effettuare prima che la sua capacità utile scenda al di sotto del 60% della capacità nominale ( IEC 61951-2). Questo parametro è influenzato dalla temperatura, dalla modalità e profondità dei cicli di carica/scarica.

Ad alte temperature gli elettrodi così come il separatore isolante si deteriorano più velocemente accorciando la vita utile delle celle.

Il numero dei cicli di carica/scarica decresce se la cella viene sottoposta a frequenti scariche profonde che portano la tensione al di sotto del valore di  $IV$ .

Il rapporto tra energia immagazzinabile e peso, (energia specifica), per gli accumulatori *NiMH*, vale in teoria  $278Wh/kg$  per ciascun elemento, in realtà, allo stato attuale dell'arte, il valore di questo rapporto è pari a  $60 Wh/kg$ .

Per quel che riguarda il rapporto tra l'energia immagazzinata e il volume, (densità d'energia ), risulta essere pari a circa  $65 \text{ Wh}/dm^3$  .

Il rapporto tra la potenza erogabile e peso (potenza specifica) è circa pari a  $250 \text{ W/kg}$

Un altro parametro molto importante per valutare le prestazioni di un accumulatore è il rendimento.

Il rendimento energetico è definito come il rapporto tra l'energia entrante ( $w_c$ ) durante la fase di carica e l'energia resa disponibile durante la fase di scarica ( $w_s$ )

$$\eta_w = \frac{w_s}{w_c} = \frac{\int_0^{t_s} v_s i_s dt}{\int_0^{t_c} v_c i_c dt}$$

I rendimenti tipici degli accumulatori al Ni-MH variano a secondo delle tipologie e delle tecniche di costruzione e oscillano tra lo  $0.65$  e  $0.85$ .

## 1.3 Accumulatori ZEBRA

Le batterie Z.E.B.R.A. (acronimo di Zero Emission Battery Research Activities) rappresentano, oggi, una delle migliori tecnologie in grado di sopperire alla necessità di accumulo di energia elettrica.

Le prime batterie al sodio furono inventate nel 1967 dalla Ford Motor Company in seguito alla scoperta della proprietà della  $\beta$ -allumina di condurre ioni di sodio.

Nella metà degli anni '70 un altro sistema di batteria al sodio ( $NaNiCl_2$ ), conosciute anche come Zebra, furono inventate dalla C.S.I.R. di Pretoria, Sud Africa.

Oggi le batterie Zebra, note anche come batterie nichel-cloruro di sodio, sono prodotte dalla ditta MES-DEA, che ha sede nella Svizzera italiana, a Stabio, nel Canton Ticino che nel 1999 ne ha acquisiti i diritti.

Queste batterie costituiscono un significativo passo avanti rispetto alle diffusissime batterie al piombo, ed alle successive batterie al nichel-metallo idruro, sia in termini di energia specifica che di densità di energia.

In ragione delle loro caratteristiche le batterie ZEBRA si presentano come un'ottima soluzione per auto ibride ed elettriche o per applicazioni in sistemi di accumulo stazionari, mentre non è previsto un loro utilizzo su apparecchi portatili di piccola taglia.

### 1.3.1 Struttura

Come illustrato in *figura 1.14*, la cella Zebra è formata da un elettrolita di tipo solido costituito da un tubo di  $\beta$ -allumina ( $NaAlCl_4$ ) che divide la cella in una camera per l'elettrodo positivo e una camera per l'elettrodo negativo.

L'elettrodo positivo e il collettore di corrente sono localizzati all'interno del tubo di elettrolita ceramico.

Il catodo, solido poroso è realizzato in ( $NiCl_2$ ) ed è impregnato con la  $\beta$ -allumina, in grado di condurre ioni  $Na^+$ , che provvede alla conduzione di questi ultimi tra la parete interna del separatore e la zona di reazione.

L'elettrodo negativo costituito da sodio ( $Na$ ) è collocato tra l'elettrolita ceramico e il case d'acciaio, che è anche il polo negativo della cella.

Una ceramica metallica chiude ermeticamente la cella. Non è necessaria nessuna manutenzione.

La  $\beta$ -allumina conduce in modo adeguato ad alte temperature. Le sue proprietà determinano la resistenza interna e quindi l'efficienza della cella.

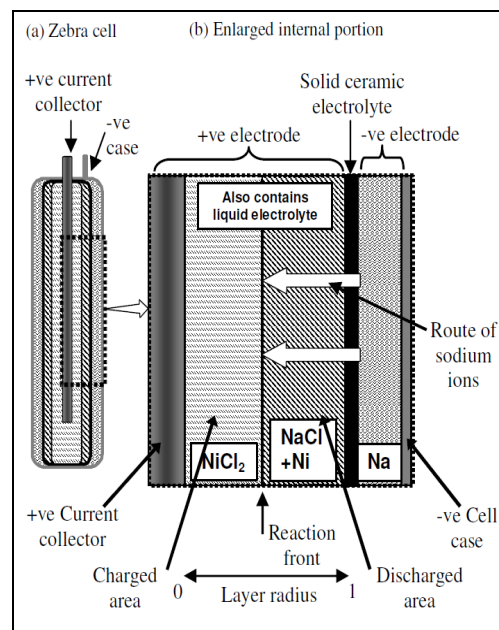


Figura 1.14 - Struttura cella Zebra

Inoltre i materiali (vedi *figura 1.15*) con cui è costruita sono poco costosi, non tossici e facilmente smaltibili.

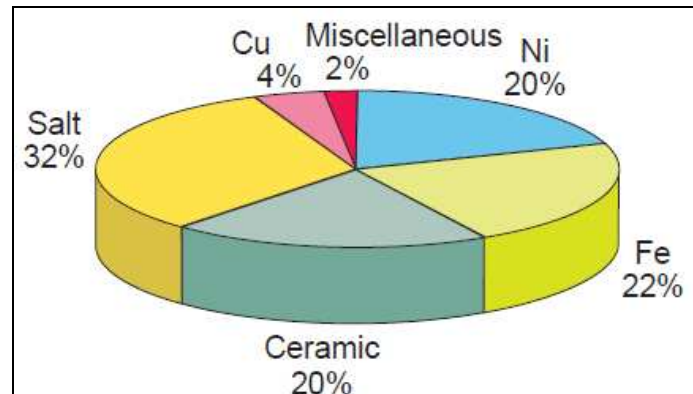


Figura 1.15 - Percentuale dei materiali di costruzione

### 1.3.2 Funzionamento

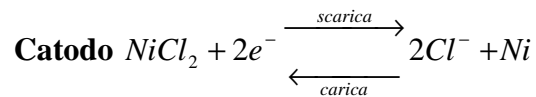
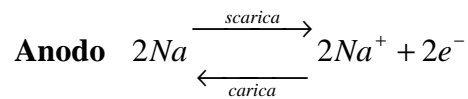
Questo tipo di batteria è costituito da celle funzionanti a caldo, racchiuse in un contenitore termico. La cella opera a circa  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A cause delle elevate temperature di utilizzo è necessario un sistema di controllo di ogni singola cella.

La temperatura minima di funzionamento della cella è determinata dalla temperatura di fusione del sale ( $\text{NaAlCl}_4$ ) che avviene a  $157\text{ }^{\circ}\text{C}$  ma le prestazioni migliori si ottengono ad una temperatura compresa tra i  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  e i  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ogni singola cella, quando è carica, contiene sodio nell'elettrodo negativo e cloruro di nichel nell'elettrodo positivo. Durante la scarica il sodio reagisce con il cloruro di nichel formando cloruro di sodio e nichel.

La reazione delle celle richiede un elettrolita in grado di condurre ioni di sodio: la  $\beta$ -allumina è utilizzata per questo scopo.

Il modello elettrochimico delle celle ZEBRA è generalmente rappresentato dalle seguenti reazioni di carica e scarica :



La differenza di potenziale che si stabilisce tra i due elettrodi è la somma dei potenziali delle singole semireazioni il cui valore dipende essenzialmente dai potenziali di riduzione delle due reazioni.

Durante il processo di scarica (vedi *figura 1.16*), nell'elettrodo negativo (anodo), il sodio ( $Na$ ) rilascia un elettrone ( $e^-$ ) per il circuito collegato formando lo ione positivo di sodio ( $Na^+$ ).

Nell'elettrodo positivo (catodo), il cloruro di nichel ( $NiCl_2$ ) si riduce formando nichel metallico ( $Ni$ ) e ioni negativi di cloro ( $Cl^-$ ) rilasciando l'energia chimica accumulata sotto forma di energia elettrica.

Durante il processo di carica, sull'anodo, in presenza di un potenziale elettrico esterno, lo ione di sodio ( $Na^+$ ) si riduce formando sodio solido ( $Na$ ) mentre al catodo il nichel metallico reagisce con gli ioni negativi di cloro ( $Cl^-$ ) ossidandosi e formando cloruro di nichel.

Un'importante vantaggio degli accumulatori Zebra è che non essendoci reazioni secondarie, la reazione di cella può avvenire solo in presenza di un flusso di elettroni, esterno alla cella, pari al flusso interno di ioni  $Na^+$  impedendo di fatto il verificarsi del fenomeno di auto-scarica.

La tensione a vuoto di una singola cella è pari a 2,58 V che si mantiene quasi costante fino alla completa scarica rimanendo all'interno di un ristretto margine.

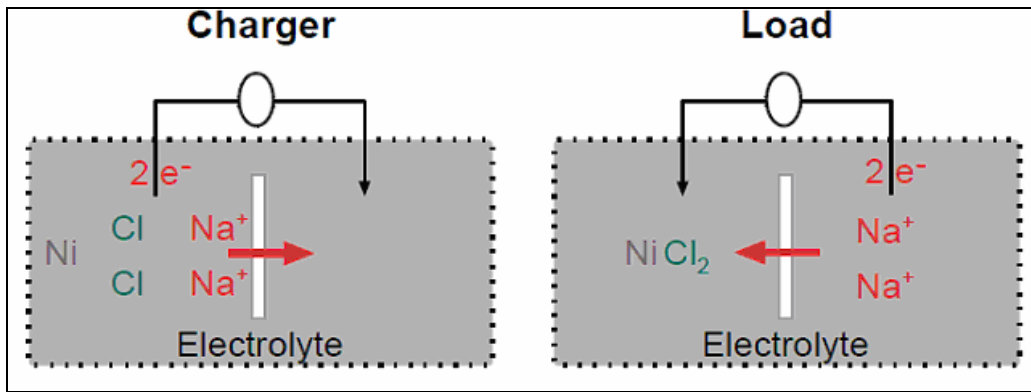


Figura 1.16 - Processo chimico di carica/scarica

### 1.3.3 Caratteristiche

La carica della batteria viene ripristinata tramite il collegamento, attraverso un opportuno caricatore prodotto dalla MES-DEA, alla rete elettrica.

Le variabili di carica (tensione, corrente, temperatura) incidono sui tempi di ricarica.

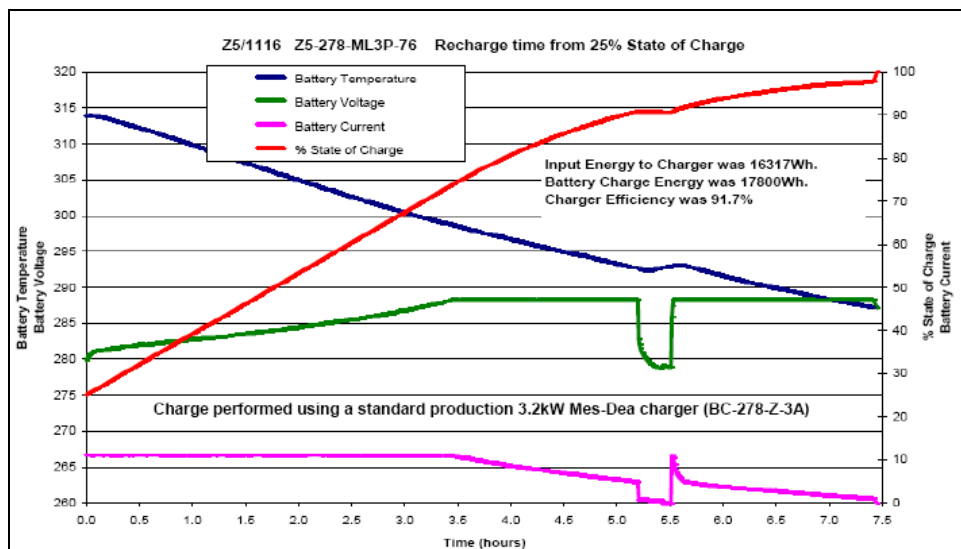


Figura 1.17 - Curva di carica

Nella fase iniziale del processo di carica, illustrato in *figura 1.17*, la batteria viene alimentata da una corrente di carica costante, mentre la tensione ai suoi morsetti sale in maniera lineare.

Raggiunta circa il 80% della capacità della batteria, il processo di carica avviene a tensione costante mentre la corrente tenderà a diminuire in modo lineare. Lo stato di carica ( SOC ) manterrà un andamento lineare fino al 80%, assumendo successivamente un andamento logaritmico. La temperatura interna diminuirà in modo costante per tutto il processo di carica. Tali profili rimarranno invariati (tranne per un breve transitorio a circa 90% della carica) fino alla fine del processo.

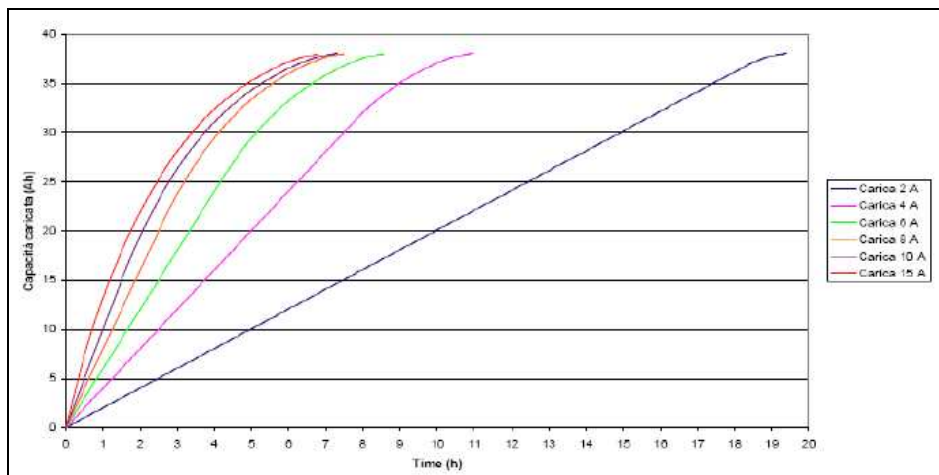


Figura 1.18 - Tempi di carica a diverse correnti

Le variabili di carica (tensione, corrente, temperatura) incidono fortemente sulle modalità di ricarica, soprattutto la corrente che condiziona i tempi di carica. All'aumentare della corrente di carica (vedi *figura 1.18*) i tempi in cui si ripristina la completa carica si riducono anche se in modo non lineare.

La tensione a vuoto di una singola cella è pari a 2,58 V che si mantiene quasi costante fino alla completa scarica rimanendo all'interno di un ristretto margine.

Contrariamente ad altri tipi di accumulatori, le batterie Zebra non subiscono l'effetto memoria permettendo di lavorare con cicli di carica e di scarica parziale senza ridurne prestazioni e durata, per questo motivo è possibile ricaricare al 50% della loro capacità in soli 30 minuti, mentre la carica totale può durare dalle 6 alle 8 ore.

Come le batterie al *Ni-MH* l'aumento della corrente di scarica comporta una diminuzione sia della capacità della batteria sia della sua vita utile espressa in numero di cicli.



Le batterie Zebra presentano una densità di energia pari a  $120Wh/kg$  una potenza specifica di  $150W/kg$  e una longevità elevata che, in condizioni normali di utilizzo, può superare i 1000 cicli.

Un altro parametro molto importante per valutare le prestazioni di un accumulatore è il rendimento. Il rendimento energetico è definito come il rapporto tra l'energia entrante ( $w_c$ ) durante la fase di carica e l'energia resa disponibile durante la fase di scarica ( $w_s$ )

$$\eta_w = \frac{w_s}{w_c} = \frac{\int_0^{t_s} v_s i_s dt}{\int_0^{t_c} v_c i_c dt}$$

L'efficienza energetica di un ciclo completo (carica/scarica) è pari a circa  $87\%$ , mentre il rendimento amperometrico è pari al  $100\%$ , ciò è dovuto alla mancanza di reazioni secondarie durante la fase di carica/scarica.

Gli svantaggi principali sono legati all'elevata temperatura di esercizio, infatti, occorre preriscaldare la cella per portarla alla temperatura di funzionamento ( $< 250 C^\circ$ ) e inoltre, se la cella rimane inutilizzata, sfrutta la carica accumulata per mantenere elevata la temperatura interna scaricandosi completamente nel giro di 6-8 giorni.

## Capitolo 2 - Accumulatori al litio

### Introduzione

Il litio (simbolo chimico *Li*) è un metallo alcalino (gruppo IA), incluso nella tavola periodica con numero atomico 3.

Nella sua forma pura, è un metallo soffice color argento, che si ossida rapidamente a contatto con l'aria o l'acqua. Il litio ha due isotopi, il  ${}^6\text{Li}$ , poco presente in natura, e il  ${}^7\text{Li}$ , più pesante e molto più abbondante. Il peso atomico, pari a  $6.491 \text{ g/mol}$ , è il risultato dalla diversa abbondanza dei due isotopi in natura.

A temperatura ambiente, il litio è il metallo più leggero presente sulla crosta terrestre, con una densità di soli  $535 \text{ kg/m}^3$  (l'acqua distillata ha una densità di circa  $1000 \text{ kg/m}^3$ ).

Come gli altri metalli alcalini, il litio nella sua forma pura è altamente infiammabile e leggermente esplosivo se esposto all'aria e soprattutto all'acqua, con la quale reagisce in maniera violenta (produzione di idrogeno). Il litio nella sua forma pura è corrosivo e deve essere maneggiato con cura evitando il contatto con la pelle. Il litio è considerato leggermente tossico. In *tabella 2.1* vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del materiale.

Densità	535 kg/m <sup>3</sup>
Struttura cristallina	Cubica
Isotopi (presenza in natura in %)	${}^6\text{Li}$ (7.4%) e ${}^7\text{Li}$ (92.6%)
Stato di ossidazione	1 (base forte)
Peso atomico	6.941 g/mol
Punto di fusione	453.69 °K (180.54 °C)
Punto di ebollizione	1615 °K (1342 °C)
Calore specifico a 25°C	3582 J/(kg°K)
Conducibilità termica	84.7 W/(m°K)
Conducibilità elettrica	$10.8 \times 10^{-6} \text{ S/m}$

**Tabella 2.1 - Caratteristiche chimico-fisiche litio**

## 2.1 – Estrazione

A causa della sua elevata reattività il litio non è presente in natura nella sua forma pura.

Piccole tracce sono presenti in quasi tutti i minerali, salamoie, argille e nell'acqua marina (in media, la crosta terrestre contiene *60 ppm*, parti per milione, di litio).

Il litio non è un materiale raro: in termini di abbondanza sulla Terra è il 27esimo elemento, meno presente rispetto a sodio, potassio, nichel e rame, ma più abbondante del piombo e dello stagno.

Le attuali stime sono di circa *13* milioni di tonnellate di litio estraibile ed utilizzabile a livello commerciale. Le principali fonti di approvvigionamento sono i minerali e le salamoie (dall'inglese “brine”, ovvero una gelatina ad alto contenuto salino) presenti nei luoghi indicati dalla *figura 2.1*.

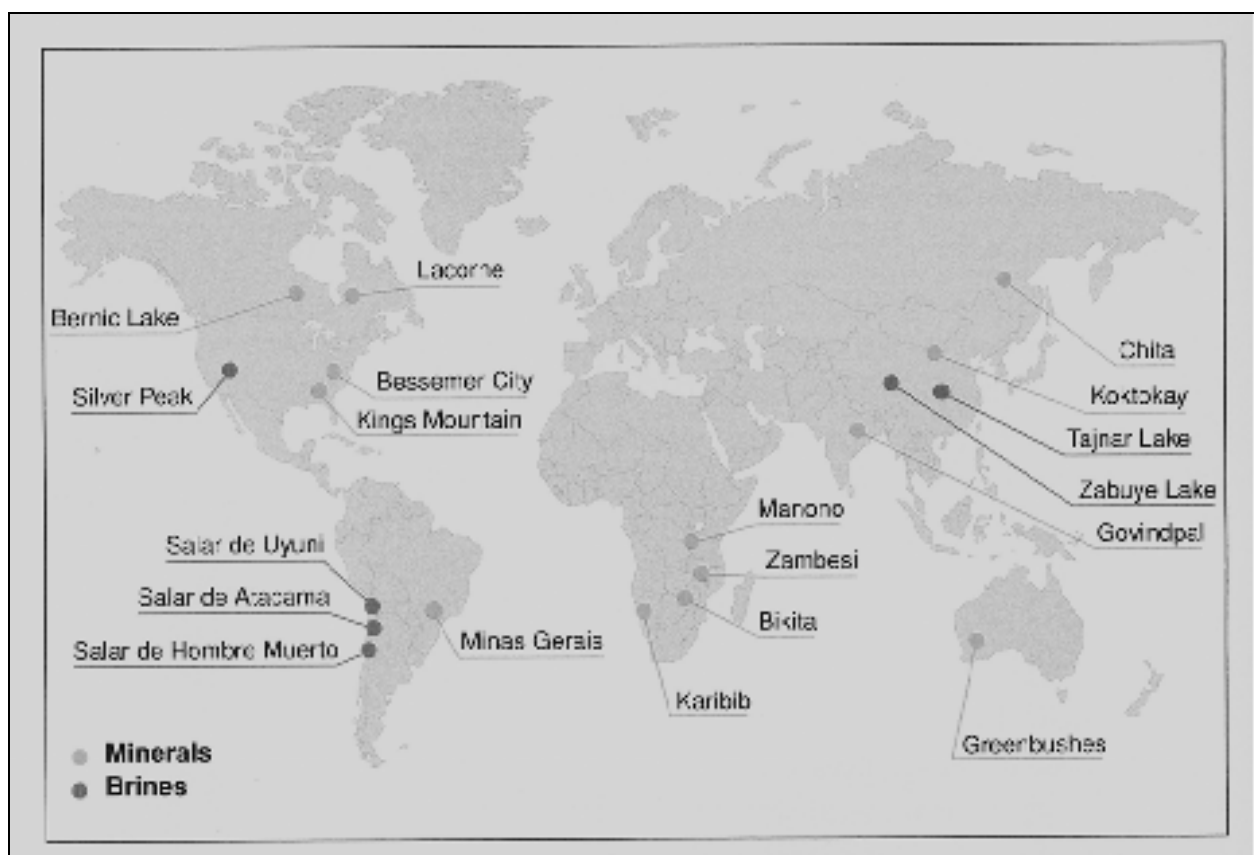


Figura 2.1 - Principali riserve di salamoie e minerali ricchi di litio

Esistono più di 200 minerali contenenti litio, ma solo circa 25, che contengono almeno il 2% di ossido di litio ( $Li_2O$ ), possono essere impiegati come fonte di approvvigionamento.

Tra questi, solo quattro sono presenti in quantità sufficienti da giustificare l'estrazione per usi industriali: lepidolite, spodumene, petalite e amblygonite.

In *tabella 2.2* sono riportate alcune caratteristiche di questi minerali .

Minerale	Formula empirica	Contenuto teorico di Li %	Contenuto tipico di Li %
Spodumene	$LiAlSi_2O_6$	8.03	1.5 - 7
Petalite	$LiAlSi_4O_{10}$	4.50	3.0 - 4.5
Amblygonite	$(Li,Na)Al(PO_4)(F,OH)$	10.1	8.0 - 9.0
Lepidolite	$K(Li,Al)_3(AlSi)_4O_{10}(F,OH)_2$	7.50	4.0 - 5.0

**Tabella 2.2 - Caratteristiche minerali di litio**

I minerali contenenti il litio sono piuttosto diffusi a livello planetario.

I depositi più importanti si trovano nel North Carolina (USA), Bernic Lake (Canada), Bunbury (Australia) e Bikita (Zimbabwe).

Depositi minori di pegmatite (rocce di origine magmatica che contengono i minerali ricchi di litio) sono presenti in Russia, Cina, India, Mozambico, Zaire e Brasile.

In Europa, pur essendoci tracce di pegmatite in Svezia, Finlandia, Irlanda, Francia, Spagna e Portogallo, non sono stati individuati depositi sufficienti per uno sfruttamento industriale.

Le miniere di estrazione sono normalmente a cielo aperto.

Dato che i minerali sono normalmente estratti in una matrice contenente altre rocce (quarzo, mica, ecc), è necessario un processo di sospensione e separazione per ottenere un concentrato che può essere venduto oppure ulteriormente raffinato.

Il processo necessario per ottenere il litio a partire dai minerali è estremamente energivoro, per questo motivo, negli ultimi 40 anni, il processo di estrazione del litio a partire da salamoie ha assunto sempre una maggior importanza, essendo più economico e a minor impatto ambientale.

A differenza dei depositi di minerali, le salamoie contenenti elevate percentuali di litio sono concentrate in poche aree secche del pianeta con particolari condizioni geologiche (in particolare in alcuni laghi salati).

In *tabella 2.3* sono riportati i giacimenti più importanti:

Deposito	Contenuto di litio (% in peso)
Salar de Atacama (Chile)	0.16
Salar de Uyuni (Bolivia)	0.032
Salar del Hombre Muerto (Argentina)	0.052
Salar del Rincon (Argentina)	0.033
Silver Peak (Nevada, USA)	0.020
Great Salt Lake (Utah, USA)	0.002
Zabuye Lake (Tibet, China)	0.068
Dong Tajnar Hu (East Lake, Qinghai, China)	0.086
Acqua marina	0.000017

**Tabella 2.3 - Giacimenti salamoie di litio**

Il processo necessario per ottenere il carbonato di litio a partire dalle salamoie è composto da due parti.

Inizialmente, le salamoie vengono pompate in superficie da profondità che variano da 50 cm fino a 900 m (Silver Peak).

Il materiale estratto viene quindi convogliato in enormi vasche di evaporazione (3 km<sup>3</sup> nel Salar de Atacama, fino a 16 km<sup>3</sup> per lo stabilimento di Silver Peak).

Durante il processo di evaporazione è necessario ripulire le vasche dai sali più pesanti presenti nelle salamoie, tra cui sodio, potassio e magnesio presenti in varie forme.

Per ottenere una soluzione di cloruro di litio che possa essere impiegata per scopi industriali (da 6000 a 60000 ppm di Li) sono necessari dai 12 ai 18 mesi.

Tali tempistiche sono un elemento chiave dell'industria del litio, in quanto occorre fare delle previsioni sui consumi futuri in anticipo di 4-5 anni per evitare carenze nell'offerta rispetto alla domanda.

In *figura 2.2* sono riportati schematicamente le varie famiglie di composti contenenti litio ottenuti a partire da minerali e salamoie.

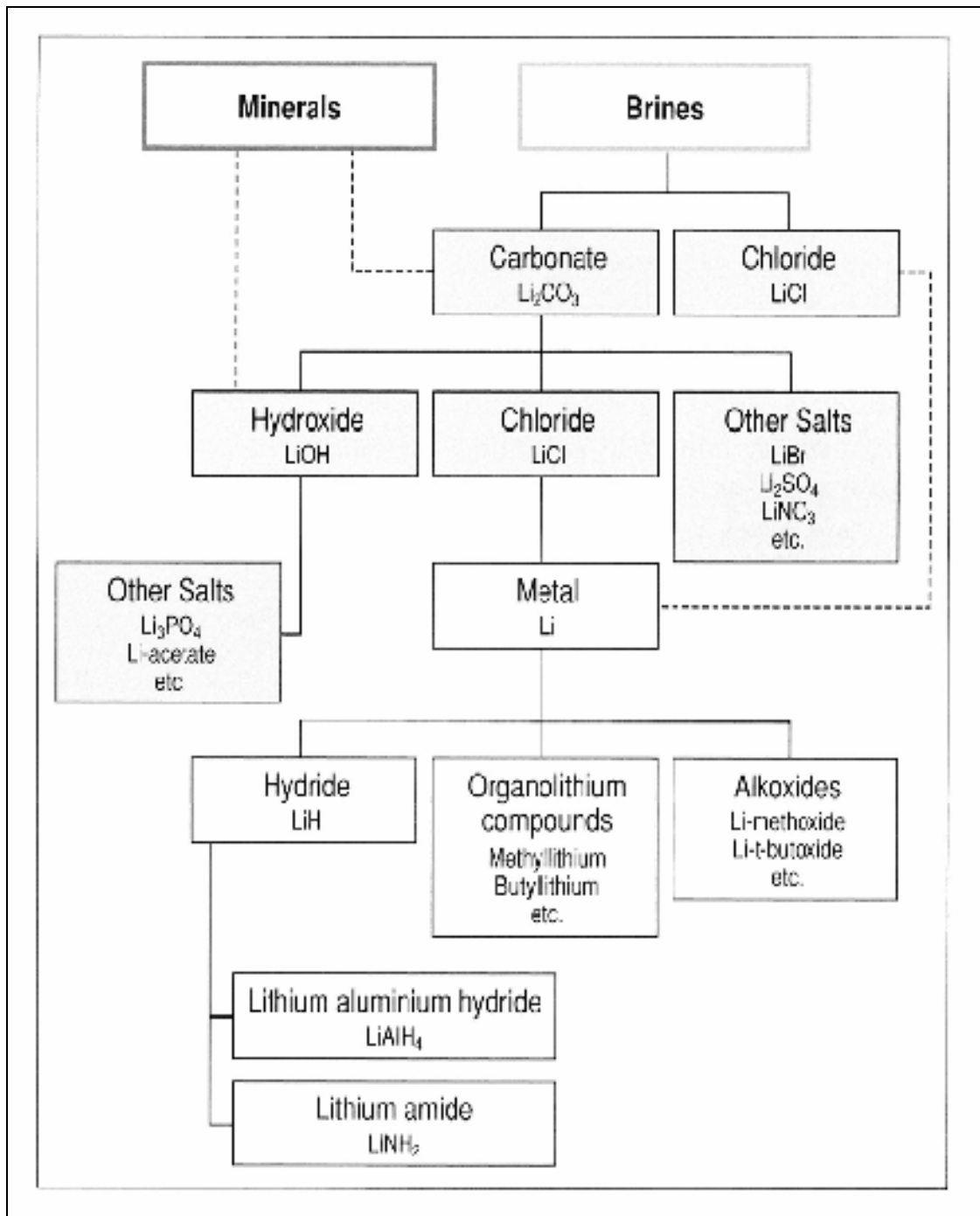


Figura 2.2 - Schema ad albero dei principali composti di litio

## 2.2 – Applicazioni

Il litio è impiegato in moltissime applicazioni e campi diversi.

In particolare, il litio (nelle sue varie forme) viene impiegato nell'industria del vetro (ceramiche, ottiche di precisione, rivestimenti), nelle leghe metalliche, come componente in alcuni medicinali nelle batterie secondarie, e, in futuro, nella fusione nucleare.

A causa della bassa densità, il litio è molto interessante per leghe metalliche.

Le principali leghe contenenti litio sono a base di alluminio, rame, manganese e cadmio: in particolare, vengono utilizzate in campo aeronautico per parti ad elevate prestazioni specifiche.

Il suo impiego nelle batterie è dovuto alla bassa densità, buona conducibilità elettrica e semplicità di riciclaggio.

Molti dei problemi delle vecchie generazioni di batterie al piombo (scarsa densità energetica e problemi di riciclaggio) o al nichel (elevate temperature di funzionamento) sono stati risolti grazie all'impiego di questo materiale.

In *tabella 2.4* si riporta una comparazione di massima tra alcune tecnologie di accumulo energetico, oggi in commercio, in termini di energia e potenza specifica (misurate rispettivamente in *Wh/kg* e *W/kg*):

Tecnologia	Energia specifica [Wh/kg]	Potenza specifica [W/kg]
Batteria Li-ioni	150	150
Batteria Nickel-sodio (Zebra)	90	150
Batteria Ni-MH	42	124
Batteria Pb-acido	27	95

**Tabella 2.4 - Comparazione accumulatori di energia**

Attualmente non vi è quasi nessun programma per il riciclaggio del litio, anche se negli Stati Uniti ed in Giappone si è da poco iniziato a recuperare le batterie esaurite.

Infine, in futuro, il litio potrebbe essere impiegato nei reattori a fusione nucleare per generare trizio, uno dei combustibili necessari a tale processo.

## 2.3 Accumulatori Li-Ione

Il fisico americano Gilbert N. Lewis costruì le prime batterie al litio nel 1912. Le prime pile non ricaricabili arrivarono sul mercato negli anni '70, mentre occorsero altri 20 anni di ricerche prima che fosse abbastanza sicuro da essere immessa sul mercato. La richiesta sempre più pressante di batterie sempre più leggere e meno ingombranti ma con elevati valori di potenza disponibili, ha spinto i ricercatori all'uso del litio nella costruzione degli elettrodi delle batterie.

Infatti il litio è il metallo più leggero e più elettropositivo, cioè assicura un elevato rapporto capacità disponibile/peso ed anche una tensione di cella molto più elevata rispetto alle altre tecnologie.

Il progetto della batteria al litio fu sviluppato in modo sistematico dalla Sony in Giappone nel 1987 per poter alimentare le video camere la cui introduzione iniziò nel 1991.

Il problema da risolvere per la costruzione di una cella ricaricabile fu quello di trovare un modo per riportare il litio nella forma originaria; fondamentale in tal senso l'idea di utilizzare composti inorganici come materiali intercalanti. Questi composti hanno una struttura cristallina tale che è possibile intercalare e deintercalare ioni di litio al loro interno senza che questo provochi cambiamenti sostanziali nella struttura stessa. Con un processo di questo tipo una specie sotto forma di ioni positivi può essere inserita e rimossa dagli spazi interstiziali della struttura del componente ospite, creando dei legami labili.

Gli accumulatori al litio rappresentano attualmente una delle fonti di energia autonoma con la maggiore densità di energia e con il minor impatto ambientale, non contenendo cadmio, piombo o mercurio.



### 2.3.1 Struttura

Come illustrato in *figura 2.3*, le celle litio-ione più usate, hanno un anodo a base di grafite ( $C$ ), un catodo di litio-ossido di cobalto ( $LiCoO_2$ ) ed un elettrolita organico composto dal sale litio-esafuorofosfato ( $LiPF_6$ ) in una miscela di carbonato di etilene ( $EC$ ) e dimetilcarbonato ( $DMC$ ).

L'accumulatore è costituito da una struttura a spirale realizzata sovrapponendo in sequenza un sottile strato di  $LiCoO_2$  (montato su una lamina metallica, portacorrente negativo), un feltro microporoso (separator) e uno strato composito di solfuro di molibdeno ( $MoS_2$ ) e carbone legante (montato su una lamina metallica, portacorrente positivo).

Le tre lamine sono poi avvolte su se stesse per ottenere un impacchettamento con elevato sviluppo superficiale. L'insieme viene poi alloggiato in un contenitore cilindrico.

Tutte le celle sono dotate di una valvola di sicurezza che interviene se la pressione interna supera il valore di specifica, evitando così rotture o esplosioni.

Il materiale del contenitore esterno è acciaio nel caso di celle cilindriche e a bottone, acciaio o alluminio nel caso di celle prismatiche.

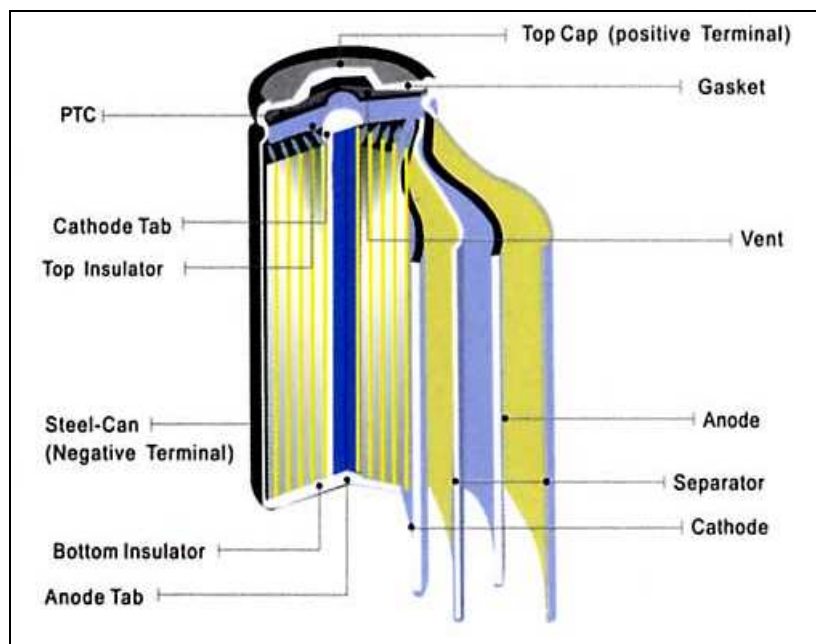


Figura 2.3 - Struttura cella Li-ione

### 2.3.2 Funzionamento

Le batterie al litio secondarie, inizialmente presentavano dei materiali catodici in grado di scambiare reversibilmente litio con l'anodo.

Questi materiali sono essenzialmente degli ossidi metallici in grado di intercalare e deintercalare litio all'interno della loro struttura, cioè di accettare e cedere reversibilmente litio senza che la loro struttura cristallina venga modificata in maniera rilevante. L'anodo invece era costituito da litio metallico.

Il processo che avviene è schematizzato in *figura 2.4*.

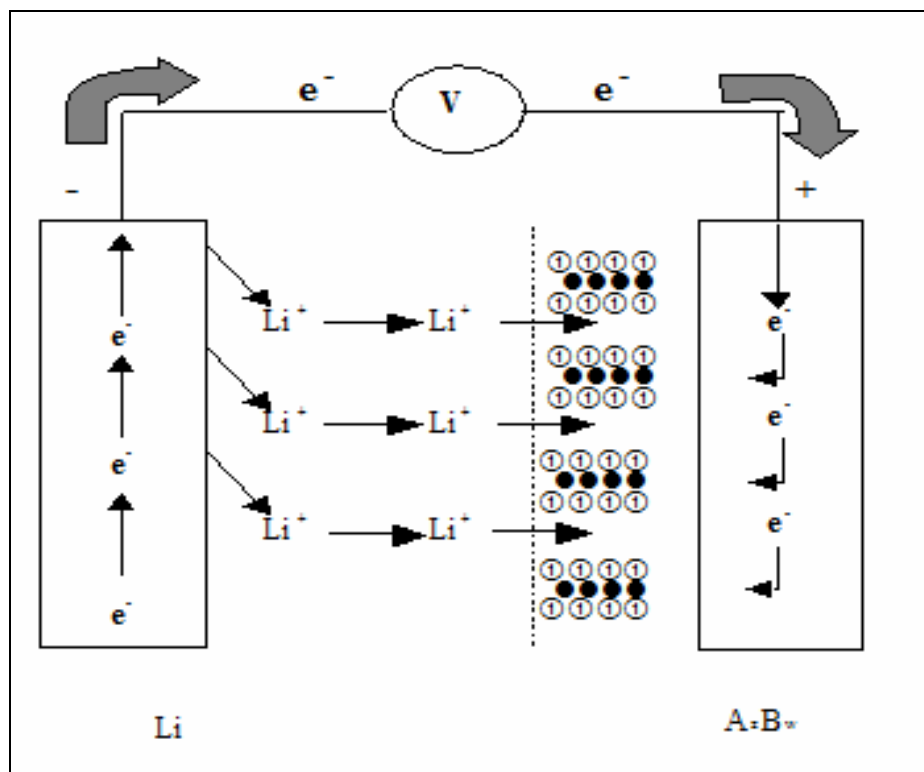
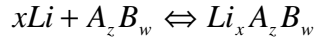


Figura 2.4 - Processo di intercalazione  $\text{Li}^+$

Durante la scarica il litio si dissolve al polo negativo (litio metallico) producendo ioni di litio che migrano verso l'elettrodo positivo (composto di intercalazione) attraverso l'elettrolita.

Nel processo opposto di carica, gli ioni di litio abbandonano il polo positivo per rientrare nell'elettrolita e raggiungere il polo negativo dove si depositano come litio metallico.

Il processo può essere così riassunto dalla seguente relazione:



La capacità dell'accumulatore, e quindi anche l'energia, aumenta all'aumentare della quantità (o grado di intercalazione) del litio intercalato. In generale, gli accumulatori litio-intercalati hanno energia elevata ed in linea di principio una elevata reversibilità.

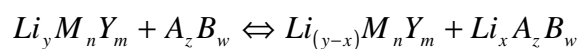
Il problema che ha limitato la diffusione di questo tipo di accumulatore è dovuto al fatto che il litio reagisce con l'elettrolita con cui viene a contatto, con la conseguente formazione di uno strato passivante che purtroppo per i sistemi ricaricabili è deleterio perché limita le caratteristiche di carica e scarica. La passivazione porta ad una superficie non uniforme con formazione di depositi dendritici durante il processo di carica che, con il procedere dei cicli, possono provocare corto circuiti interni. Inoltre, l'alta reattività del litio potrebbe anche causare accidentalmente delle esplosioni, rendendo particolarmente grave il problema della sicurezza e dell'affidabilità di questi sistemi.

La maggiore difficoltà, quindi, nella realizzazione di tali dispositivi risiede nella ricerca di un materiale adeguato ad ospitare ioni litio ed a funzionare come elettrodo negativo.

Durante i processi di scarica e di carica i due materiali ad intercalazione scambiano ioni litio attraverso l'elettrolita ed elettroni attraverso il circuito esterno.

Il concetto di base prevede la sostituzione del metallo con un secondo elettrodo ad intercalazione

ricco in litio del tipo generale  $Li_y M_n Y_m$ , in grado di accumulare e scambiare una quantità elevata di ioni litio e un elettrodo accettore di litio  $A_z B_w$ . In questo modo, anziché attraverso la deposizione e dissoluzione del litio come nei sistemi convenzionali, il processo elettrochimico si sviluppa con l'intercalazione degli ioni litio in fase di carica e il loro rilascio in scarica (al polo negativo), analogamente, ma in modo inverso, avviene al polo positivo. Quindi il processo totale implica il trasferimento ciclico di un certo numero di ioni di litio tra due elettrodi secondo la seguente formula:



In cui  $x$  indica il numero d'equivalenti ioni litio che possono attraversare reversibilmente il circuito fra i due elettrodi.

Pertanto questi sistemi possono sembrare delle celle a concentrazione dove gli ioni litio vengono trasferiti da una parte all'altra, e da questo comportamento deriva il nome accumulatore litio-ione.

In questo modo viene evitato il processo di deposizione-dissoluzione del litio, e quindi viene anche eliminato il rischio di corto circuito e la sicurezza è molto più elevata.

Il modello elettrochimico (vedi *figura 2.5*) delle celle al litio-ione è generalmente rappresentato dalle seguenti reazioni di carica e scarica

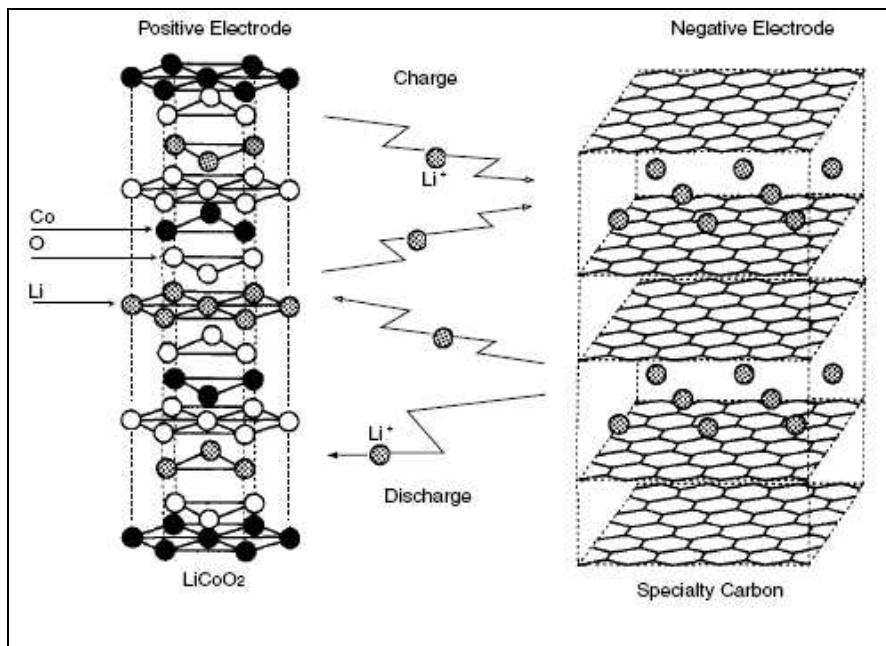
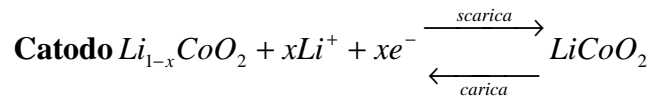
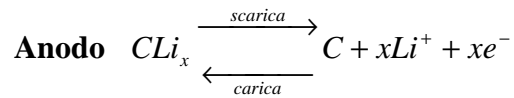


Figura 2.5 - Diagramma delle reazioni chimiche

### 2.3.3 Caratteristiche

La cella Li-ione deve essere caricata da una corrente costante nella fase iniziale di carica con un limite massimo di tensione.

Quando si carica la cella con una corrente costante, (vedi *figura 2.6*) la tensione della cella gradualmente sale e raggiunge il limite massimo della tensione imposto in circa  $4.2\text{ V}$ .

A questo punto la corrente di carica inizia a decrescere e raggiunge circa lo zero, mentre la tensione è mantenuta costante, pari al suo valore limite.

La carica è considerata completa quando la corrente è scesa sotto il  $3\%$  del valore iniziale.

L'efficienza amperometrica della carica è pari al  $99.9\%$  e la temperatura della batteria rimane costante durante la fase di carica.

Tipicamente il tempo di carica è di 5 ore. In genere la carica a corrente costante dura tre ore (corrente di carica  $C/3$ ), mentre la fase a tensione costante ( $4.2\text{V}$ ) dura due ore.

E' possibile la carica rapida come mostrato in *figura 2.7*, con raggiungimento del  $90\%$  della capacità già dopo la prima ora e carica completa dopo 2,5 ore semplicemente aumentando la corrente di carica.

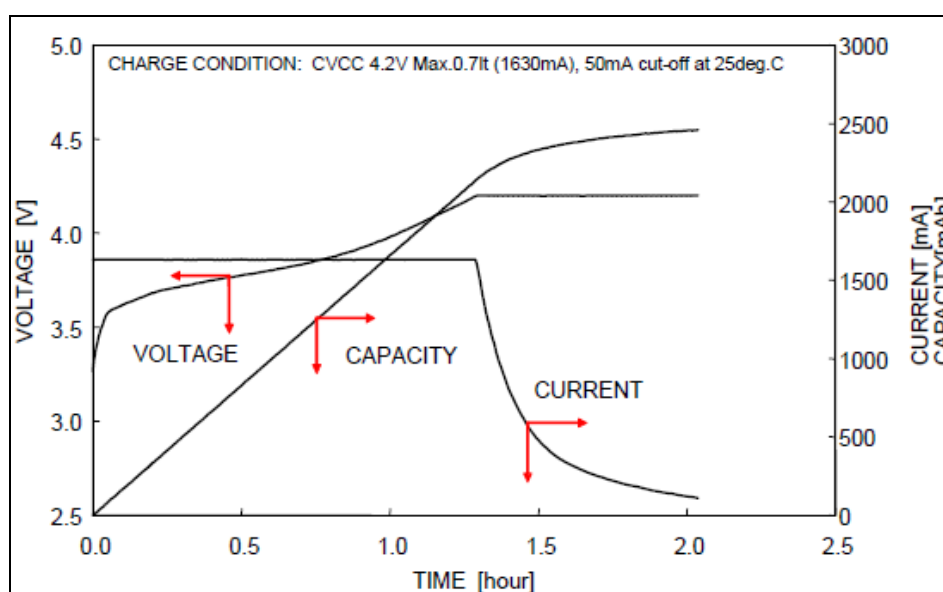


Figura 2.6 - Caratteristica di carica

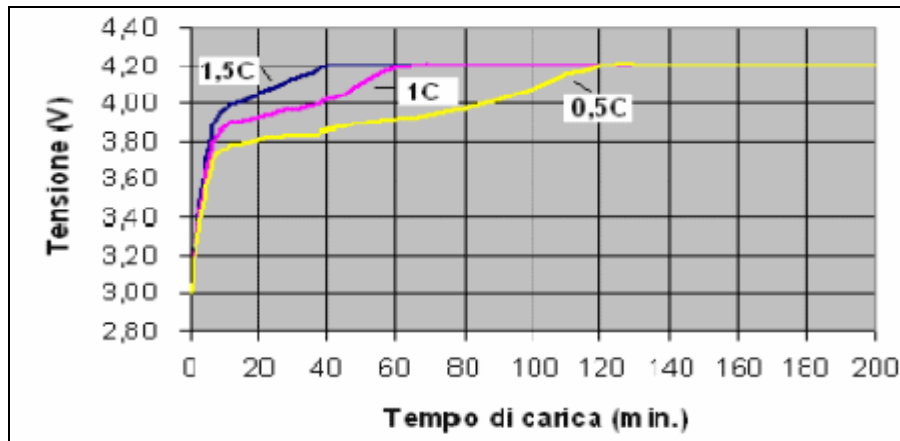


Figura 2.7 - Tempi di carica per differenti correnti

Lo stato di carica di una cella dipende anche dalla temperatura. Per temperature comprese tra  $25^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$  viene riscontrata un piccolo aumento di capacità di scarica all'aumentare della temperatura di carica. Invece si osserva una netta diminuzione della capacità per temperature inferiori ai  $10^{\circ}\text{C}$ . Comunque questi risultati indicano che le batterie Li-ione sono utilizzabili per un vasto range di temperature.

La tensione nominale di una batteria Li ione è pari a  $3.6\text{V}$ , e viene calcolata come la tensione media di una batteria completamente carica, con una tensione iniziale pari a circa  $4.2\text{V}$ , che viene scaricata con una corrente di scarica costante pari al  $0.5\text{C}$ , fino al raggiungimento di una tensione finale di  $3\text{V}$ . La tensione di scarica è influenzata dalla corrente e dalla temperatura ambiente, infatti a correnti più elevate la tensione di scarica decresce poiché l'elettrodo negativo è più polarizzato, mentre, alle basse temperature, la tensione di scarica decresce a causa dell'elettrolita acquoso che risulta avere una mobilità ionica ridotta.

Anche la capacità della cella è influenzata dalla corrente di scarica e dalla temperatura ambiente.

Al crescere della corrente di scarica la capacità utilizzabile si riduce sia a causa della maggiore caduta di potenziale sulla resistenza interna, sia per una più rapida diminuzione della tensione verso il valore finale di scarica (vedi figura 2.8).

Con l'abbassamento temperatura la capacità diminuisce a causa della minore reattività dei materiali attivi con un aumento della impedenza interna (vedi figura 2.9).

La caratteristica di scarica è molto simile a quella delle celle *NiMH*, con una tensione in uscita quasi costante.

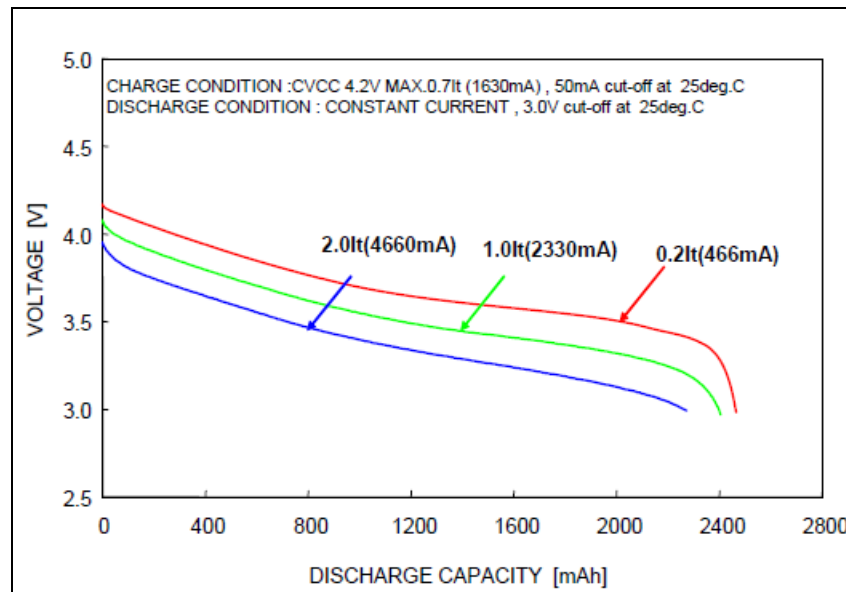


Figura 2.8 - Curve di scarica a correnti diverse

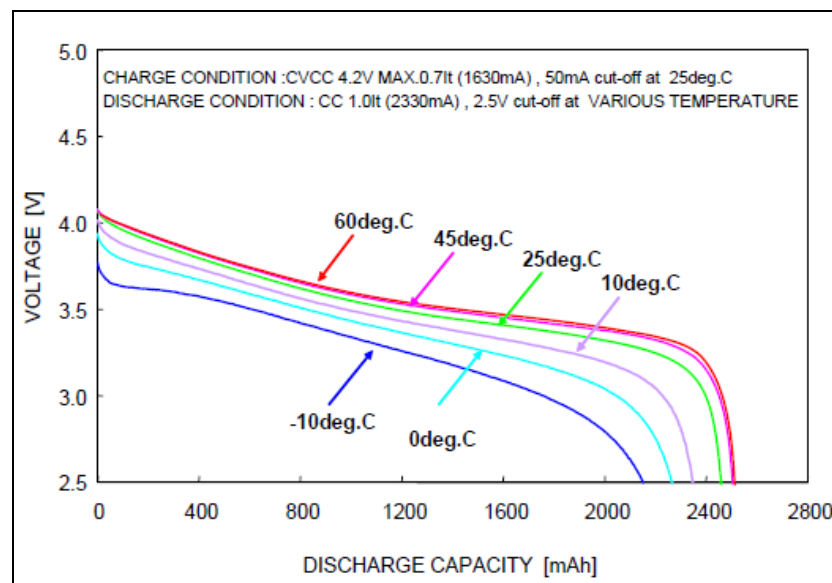


Figura 2.9 - Curve di scarica a temperature diverse

Le batterie Litio-ione, sono fragili e necessitano di un circuito di protezione per un funzionamento corretto. Nessuna carica di mantenimento deve essere applicata in quanto la batteria al litio non è in grado di assorbire il sovraccarico. Una carica di mantenimento continua superiore a 4.05V causerebbe la placcatura del litio portando all'instabilità e compromettendo la sicurezza.

Nel caso di sovraccarico, avviene la placcatura del litio nell'anodo mentre il materiale catodico diventa un agente ossidante, perde stabilità e rilascia ossigeno. Se lasciata incustodita, la batteria tende a surriscaldarsi con il rischio di infiammarsi.

Le batterie commerciali contengono un circuito di protezione che limita la tensione di carica a  $4.3V$ , poco superiore al limite di utilizzo normale, inoltre è presente un sistema di rilevamento della temperatura che disconnette la batteria se la sua temperatura si avvicina ai  $90^{\circ}C$  e un interruttore a pressione meccanica che interrompe il circuito in caso che la pressione raggiunga valori pericolosi.

Il circuito di sicurezza è stato progettato per tagliare il percorso della corrente se la tensione della batteria, in fase di scarica, inavvertitamente scende sotto i  $2.5V$ . Al di sotto di tale tensione, infatti, la cella non può più essere ricaricata con i caricatori normali e risulta inservibile. Per poter essere riattivata occorre utilizzare dei caricatori particolari.

Se la tensione di cella persiste per più di qualche giorno ad un valore inferiore a  $1.5V$ , la ricarica dovrebbe essere evitata in quanto potenzialmente pericolosa.

La corrente di carica e di scarica massima è limitata ad un valore compreso tra uno e due volte il valore della capacità nominale espressa in ampere, in tal modo si riduce di molto il rischio di danneggiare la cella. L'invecchiamento è un problema molto sentito dalle celle Litio-ione. La durata media di una cella (dovrebbe essere sostituita quando la capacità si riduce al  $80\%$  della capacità iniziale) è di  $2/3$  anni, ( $300/500$  cicli) e la perdita di capacità avviene a causa dell'ossidazione delle celle, un processo che avviene naturalmente durante l'uso e l'invecchiamento. In alcuni casi, però, il deterioramento della capacità è notevole già dopo un anno, indipendentemente che la batteria sia in funzione o meno. Durante i periodi di inutilizzo o di immagazzinamento le celle, a causa di reazioni chimiche secondarie, sono percorse da correnti interne di auto scarica e perdono parte dell'energia accumulata all'interno, inoltre si manifesta una perdita permanente di capacità dovuto all'aumento della resistenza interna causata dall'ossidazione. La resistenza raggiunge dei valori per cui la batteria non è più in grado di fornire l'energia immagazzinata. I parametri che influiscono sulla perdita di capacità sono la temperatura e lo stato di carica della batteria.

La condizione peggiore è mantenere una batteria completamente carica a temperature elevate ( vedi *figura 2.10*), mentre la condizione ottimale è quella di immagazzinare le batterie a basse temperature ( non superiori ai  $15^{\circ}C$  ) e con uno stato di carica parziale del  $40\%$ . La perdita di capacità è irreversibile e non può essere ripristinata con un ciclo di carica/scarica profonda.



Temperature	40% charge level (recommended storage charge level)	100% charge level (typical user charge level)
0°C	96% after 1 year	94% after 1 year
25°C	96% after 1 year	80% after 1 year
40°C	85% after 1 year	65% after 1 year
60°C	75% after 1 year	60% after 3 months

Figura 2.10 - Perdita permanente della capacità in funzione della temperatura e del livello di carica

Le batterie agli ioni di litio preferiscono delle ricariche frequenti e parziali piuttosto che cicli di carica e scarica completi che anzi dovrebbero essere evitati quando è possibile.

Anche se le batterie al litio non soffrono dell'effetto memoria, è possibile che le batterie associate ad un indicatore di carica mostrino l'effetto della "memoria digitale", causata da ricariche frequenti e scariche poco profonde che non forniscono la taratura periodica necessaria per sincronizzare la carica presente nelle batterie con l'indicatore di carica. Un ciclo di carica/scarica profonda ogni 30 cicli poco profondi può correggere la taratura dell'indicatore.

Il livello di tensione usato per caricare una batteria, che per ragioni di sicurezza non può superare 4.20V per cella, influisce molto sulla sua vita utile.

Maggiore sarà la tensione a vuoto di una batteria carica e maggiore sarà la carica in essa accumulata, mentre minore sarà il suo ciclo di vita (vedi figura 2.11).

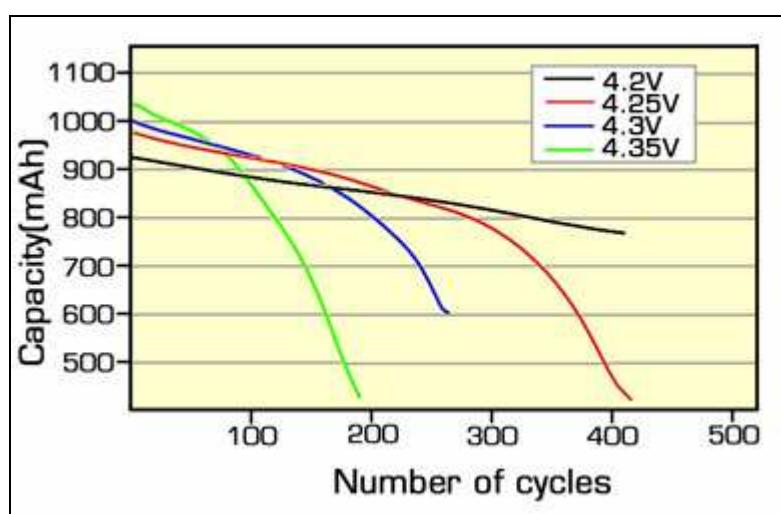


Figura 2.11 - Ciclo di vita in funzione della tensione di carica

Anche la corrente di carica e di scarica influisce in modo sostanziale sul ciclo di vita di una batteria. Eccessive correnti di carica e condizioni di scarica estreme, hanno un effetto negativo sulla batteria e ridurranno il suo ciclo di vita (vedi *figura 2.12*).

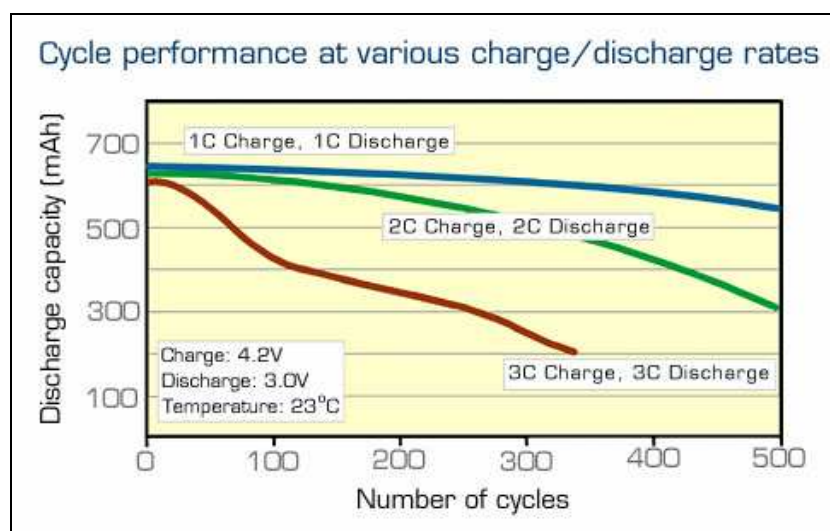


Figura 2.12 - Ciclo di vita in funzione della corrente di carica/scarica

### 2.3.4 Differenti tipi di batterie al litio

La tecnologia delle batterie agli ioni di litio non ha ancora raggiunto la piena maturità tecnica ed è in continuo miglioramento. L'anodo è costituito da una miscela di graffite, mentre il catodo da ossidi di metallo in grado di intercalare ioni di litio.

Il materiale anodico ha raggiunto una certa ottimizzazione e piccoli miglioramenti si possono ottenere in termini di modifiche di progettazione. Il materiale catodico, invece, mostra le premesse per ulteriori miglioramenti, la ricerca quindi è incentrata su di esso.

L'industria delle batterie al litio realizza incrementi di capacità pari al 8-10% annui e se questa tendenza dovesse continuare le batterie agli ioni di litio raddoppieranno le loro prestazioni nel giro di 10 anni.

Attualmente, sul mercato, esistono 4 principali tipi di batterie agli ioni di litio e le differenze di composizione sono per lo più relative al materiale catodico che può essere a base di: cobalto, manganese, NCM ( nichel, cobalto, manganese) e fosfati (vedi *figura 2.13*)

Chemistry	Nominal V	Charge V limit	Charge & discharge C-rates	Energy density Wh/kg
Cobalt	3.60V	4.20V	1C limit	110-190
Manganese (spinel)	3.7-3.80V	4.20V	10C cont. 40C pulse	110-120
NCM (nickel-cobalt manganese)	3.70V	4.10V*	~5C cont. 30C pulse	95-130
Phosphate (Al23 System) Saphion®	3.2-3.30V	3.60V*	35C cont.	95-140

Figura 2.13 - Tipi di batterie al litio

La maggior parte delle batterie utilizzate nelle applicazioni portatili sono a base di cobalto. Il sistema è composto di ossido di cobalto al catodo (vedi *figura 2.14*) e da grafite di carbonio all'anodo. Tali batterie, che introdotte nel 1991 si sono subito imposte sul mercato grazie alla loro elevata densità di energia, presentano anche un grave inconveniente: una bassa corrente di scarica.

Un carico elevato potrebbe surriscaldare la cella compromettendo la sua sicurezza. Il circuito di sicurezza della batteria a base di cobalto è in genere limitata ad una corrente di carica/scarica pari a 1C.

Un altro aspetto negativo è l'aumento della resistenza interna che avviene a causa delle ricariche e dell'invecchiamento. Dopo 2-3 anni di utilizzo, la cella diventa spesso inutilizzabili a causa di una caduta di tensione eccessiva.

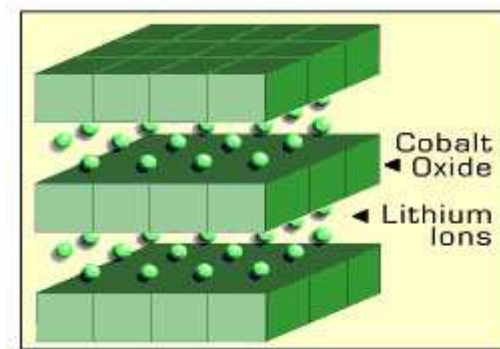


Figura 2.14 - Struttura cristallina del catodo ( ossido di cobalto )

Le batterie al manganese furono introdotte nel 1996 e sono caratterizzate da un catodo a base di ossido di manganese (vedi *figura 2.15*). Questa sostanza forma una struttura tridimensionale che migliora il flusso di ioni tra gli elettrodi. Tale caratteristica riduce la resistenza interna ed aumenta la capacità della batteria di erogare correnti elevate. Nonostante la resistenza interna non cresca eccessivamente con l'aumentare del numero di cicli, la vita utile delle batterie al manganese è comparabile alla vita delle batterie al cobalto.

La batteria al manganese ha una stabilità termica intrinseca elevata e necessita di minori circuiti di sicurezza ad un sistema al cobalto. Il principale aspetto negativo è rappresentato dalla ridotta densità di energia, pari a poco più della metà di una batteria al cobalto.

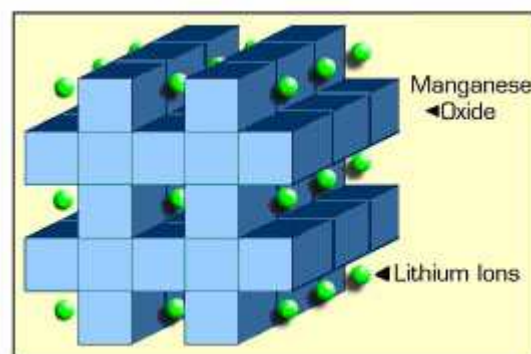


Figura 2.15 - Struttura cristallina del catodo ( ossido di manganese )

Alcune case produttrici, attualmente, si stanno concentrando sulle batterie NCM. Il catodo incorpora, in una struttura cristallina, nichel, cobalto e manganese, formando un ossido multi metallico. Tali batterie possono offrire, in base alla composizione del catodo, elevate densità di

energia o elevate correnti di scarica, ma non sono ancora in grado di combinare le due caratteristiche in un unico pacchetto.

Le più recenti tipologie di batterie al litio introdotte sul mercato sono basate su una tecnologia che prevede l'aggiunta di nano-fosfati al materiale catodico. Tale tecnologia garantisce la più alta densità di potenza di qualsiasi altra batteria al litio presente sul mercato, e ciò implica quindi elevate correnti di scarica ammesse. La cella può essere completamente scaricata con correnti continue pari a  $35C$  e può sopportare impulsi pari a  $100C$ . Il sistema a base di fosfato ha una tensione nominale di circa  $3.3V$ , e una tensione di picco pari a  $3.6V$ . Tali valori sono inferiori rispetto alle altre tipologie di batterie al litio per cui esse richiedono un carica batterie dedicato.

## Capitolo 3 - Modello matematico

### Introduzione

Per gli scopi applicativi è di essenziale importanza la determinazione di modelli matematici atti a descrivere i sistemi reali. Essendo impossibile analizzare o anche solo elencare tutti i vari tipi di modelli matematici, ci si limiterà a considerazioni generali e a un'elencazione senza pretese di completezza dei tipi più caratteristici. La considerazione che sta alla base della costruzione di qualsiasi modello matematico di un sistema reale è che esso deve essere in grado di descrivere tale sistema relativamente ai soli suoi aspetti che si considerano importanti ai fini pratici. È quindi ovvio che di uno stesso sistema possono essere dati modelli matematici diversi a seconda del grado di completezza desiderato nel suo studio. Per pervenire a un modello matematico soddisfacente bisogna innanzi tutto stabilire in modo inequivocabile che cosa si vuole ottenere dal modello stesso, cioè in ultima analisi quale è lo scopo ultimo per cui si studia un certo sistema. Tale scopo può essere in alcuni casi quello di conoscere nel modo più completo ed esauriente il sistema stesso per finalità applicative di progetto o scientifiche; in altri casi può essere invece quello di simulare un processo in modo da fornire al suo controllore le informazioni necessarie a prendere decisioni sulla sua conduzione e sulla sua ottimizzazione. Relativamente ai primi casi è evidente che i calcoli sul modello possono essere effettuati senza costrizioni temporali e che la caratteristica più importante è il grado di precisione offerto dal modello. Negli altri casi invece occorre che i risultati dei calcoli effettuati sul modello siano disponibili entro un tempo abbastanza breve da permettere che l'azione di controllo presa in conseguenza di essi possa essere tempestiva ed efficace.

Oltre alla precisione del modello diventa quindi di primaria importanza la rapidità di calcolo per cui a volte è preferibile elaborare un modello incompleto e teoricamente meno perfetto, ma che dà luogo a calcoli di rapida soluzione, piuttosto che un modello completo e teoricamente ineccepibile ma che darebbe luogo a calcoli risolvibili in un tempo eccessivamente lungo, se paragonato alla velocità con cui evolve il sistema che si vuole controllare.

### 3.1 Descrizione modello matematico

Numerosi ricercatori hanno analizzato vari modelli per la descrizione delle batterie litio-ioni. Tre approcci diversi sono stati utilizzati in letteratura per la modellazione: modelli circuitali, modelli stocastici, e modelli basati sul fenomeno della diffusione.

I modelli circuitali, grazie al loro basso costo computazionale e alla facilità di progettazione e determinazione dei parametri, sono molto usati nel calcolo delle variabili elettriche (tensione e corrente ai morsetti), ma la loro accuratezza è limitata e circoscritte a specifiche condizioni di funzionamento.

Diversi studi recenti hanno cercato di descrivere i fenomeni microscopici delle batterie utilizzando metodi stocastici, ma tali modelli dovrebbero essere accoppiati con altri basati sui fenomeni fisici per riuscire a predire il comportamento delle batterie.

Il modello basato sul fenomeno della diffusione è in grado di prevedere sia il comportamento interno che esterno, del sistema, con ragionevole precisione. La possibilità di prevedere in modo accurato le variabili di stato interne, può contribuire ad elaborare modelli in grado di stimare adeguatamente il tempo di vita di una batteria (capacity fade).

La teoria alla base di tali modelli è quella degli “elettrodi porosi” accoppiata ai fenomeni diffusivi.

Il modello è rappresentato da un sistema di equazioni alle derivate parziali non lineari (nelle variabili spaziali e nel tempo) risolvibili attraverso delle espressioni algebriche altamente non lineari.

Il modello rigoroso della batteria litio-ioni richiede, per le simulazioni, dei tempi di calcolo che variano da qualche secondo a qualche minuto in base alle prestazioni della macchina utilizzata per i calcoli.

Il modello elettrochimico di una tipica batteria secondaria è suddiviso, come si vede in *figura 3.1*, in tre regioni: elettrodo positivo (poroso), separatore, elettrodo negativo (poroso) ed è costituito da 10 equazioni alle derivate parziali ( 4 per ogni elettrodo più 2 per il separatore) nelle 2 variabili spaziali  $(x, r)$  e nel tempo  $(t)$ .

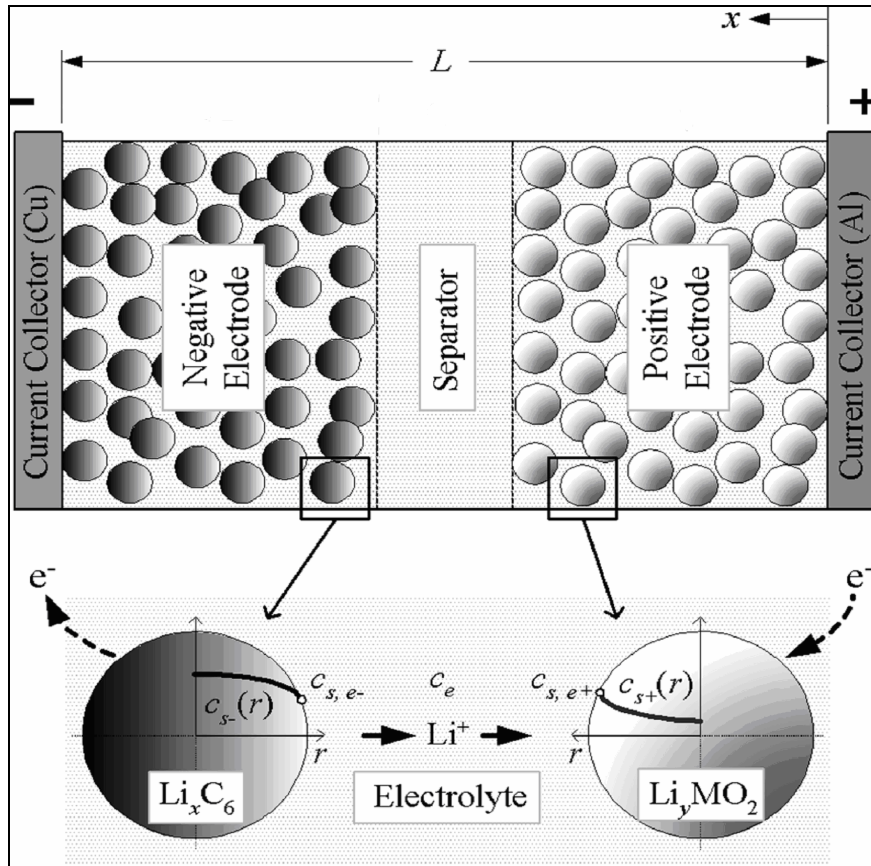


Figura 3.1 - Schema di una cella Li-ione

Durante la fase di scarica gli ioni  $Li^+$  si diffondono verso la superficie del materiale attivo (fase solida) dell'anodo ( $Li_xC_6$ ) dove subiscono una reazione elettrochimica e vengono trasferiti nell'elettrolita ( fase elettrolita). Il catione viaggia attraverso l'elettrolita per diffusione e conduzione ionica verso l'elettrodo positivo dove reagisce e si diffonde verso le regioni interne delle particelle di ossido di metallo (fase solida) che costituiscono il catodo ( $Li_yMO_2$ ).

Il separatore poroso funge da isolante elettronico, costringendo gli elettroni a seguire un percorso opposto attraverso un circuito esterno. Entrambi gli elettrodi contengono leganti e additivi per migliorare il trasporto degli elettroni attraverso la matrice solida .

Durante il termine della fase di scarica (o carica) si verificano improvvisi decadimenti (o innalzamenti) di tensione dovuti al fatto che la concentrazione di  $Li$  in fase solida sulla superficie di entrambi gli elettrodi si satura o si impoverisce, ovvero la concentrazione di  $Li$  nella fase elettrolita si impoverisce in entrambi gli elettrodi.



### 3.1.1 Equazioni Elettrodi

Gli elettrodi sono modellizzati utilizzando la teoria degli elettrodi porosi, ciò significa che la fase solida e la fase elettrolita vengono trattati, per supposizione, in modo continuo senza tener conto della loro microstruttura.

Inoltre il modello utilizza l'ipotesi che il comportamento degli elettrodi porosi può essere rappresentato da particelle sferiche, equivalenti, formate da materiale attivo all'interno dell'elettrodo.

#### Concentrazione particelle $Li^+$ fase solida

La conservazione dello ione litio ( $Li^+$ ) è descritta attraverso le leggi di diffusione di Fick. Le leggi di Fick sono equazioni di diffusione differenziali alle derivate parziali non lineari che descrivono le variazioni di densità e concentrazione nei materiali in cui sono in atto fenomeni di diffusione.

La legge della conservazione descrive la variazione temporale di concentrazione di una particella, in una determinata regione dello spazio, a causa dei fenomeni diffusivi. Le 2 equazione che descrivono la variazione temporale di concentrazione della ione  $Li^+$  in fase solida all'interno della regione catodica e della regione anodica sono seguente:

$$1. \text{ Catodo } \frac{\partial c_{s,p}}{\partial t} = \frac{D_{s,p}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r} \right)$$

$$2. \text{ Anodo } \frac{\partial c_{s,n}}{\partial t} = \frac{D_{s,n}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r} \right)$$

La variazione nel tempo di concentrazione nella fase solida del catione  $Li^+$  all'interno degli elettrodi dipende, attraverso i coefficiente di diffusione,  $D_{s,i}$ , dal quadrato della coordinata spaziale  $r$  e dalla variazione spaziale della concentrazione.

La concentrazione di una determinata zona dell'elettrodo, che si trova ad una distanza radiale  $r$  dal centro, subirà una variazione di concentrazione solo se esistono zone adiacenti con concentrazione diversa.

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{Catodo} & \left. \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 & D_{s,p} \left. \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r} \right|_{r=R_p} = -j_p \\ \text{Anodo} & \left. \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 & -D_{s,n} \left. \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r} \right|_{r=R_n} = j_n \end{array}$$

Le condizioni al contorno indicano che al centro della particella non c'è nessuna variazione spaziale della concentrazione, quindi non vi può essere una variazione temporale. Sulla superficie si ha un valore di variazione spaziale della concentrazione pari a  $j_i$ .

Le condizioni iniziali sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{Catodo} & c_{s,p} \Big|_{t=0} = 0.5c_{s,\max,p} \\ \text{Anodo} & c_{s,n} \Big|_{t=0} = 0.85c_{s,\max,n} \end{array}$$

I simboli riportati hanno il seguente significato:

- $c_{s,i}$  rappresenta la concentrazione di  $Li^+$  nella fase solida ( $mol/m^3$ )
- $c_{s,\max,i}$  rappresenta la concentrazione massima di  $Li^+$  nella fase solida ( $mol/m^3$ )
- $D_{s,i}$  rappresenta il coefficiente di diffusione ( $m^2/s$ )
- $j_i$  rappresenta il flusso di  $Li^+$  nelle particelle di intercalazione ( $mol/m^2 s$ )
- $R_i$  rappresenta il raggio della particella di intercalazione nell'elettrodo ( $m$ )

Il pedice  $i$  rappresenta la lettera  $p$  se riferito al catodo, rappresenta la lettera  $n$  se rappresenta l'anodo.

### Concentrazione particelle $Li^+$ fase elettrolita

La seguente equazione descrive la variazione nel tempo, all'interno degli elettrodi, della concentrazione di ( $Li^+$ ) in fase elettrolitica.

$$3. \text{ Catodo } \quad \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff,p} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a_p (1-t_+) j_p$$

$$4. \text{ Anodo } \quad \varepsilon_n \frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff,n} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a_n (1-t_+) j_n$$

La derivata temporale della concentrazione dipende dalla derivata seconda nello spazio della concentrazione stessa, sia dal flusso di ioni  $Li^+$ ,  $j_i$ , transitante dagli elettrodi.

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{Catodo} & -D_{eff,p} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 & -D_{eff,p} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p,-} = -D_{eff,p} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p,+} \\ \text{Anodo} & -D_{eff,n} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s+l_n} = 0 & -D_{eff,s} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s,-} = -D_{eff,n} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s,+} \end{array}$$

Le condizioni al contorno indicano che alle coordinate  $x=0$  e  $x=l_p+l_s+l_n$ , dove si trovano i collettori degli elettrodi, non c'è nessuna variazione spaziale della concentrazione. Nella zona di confine tra elettrodi e separatore,  $x=l_p$  e  $x=l_p+l_s$ , vi è la continuità della variazione spaziale della concentrazione in fase elettrolita.

Le condizioni iniziali sono le seguenti:

$$\text{Catodo } c|_{t=0} = c_0$$

$$\text{Anodo } c|_{t=0} = c_0$$

I simboli riportati hanno il seguente significato:

- $c$  concentrazione di  $Li^+$  nella fase elettrolita ( $mol/m^3$ )
- $c_0$  concentrazione iniziale di  $Li^+$  nella fase elettrolita ( $mol/m^3$ )
- $D_{eff,i}$  coefficiente effettivo di diffusione ( $m^2/s$ )
- $a_i$  superficie specifica dell'elettrodo ( $m^2/m^3$ )
- $l_i$  spessore degli elettrodi ( $m$ )
- $\varepsilon_i$  porosità del catodo
- $t_+$  numero di trasferimento del  $Li^+$  nell'elettrolita

- $j_i$           flusso di  $Li^+$  nelle particelle di intercalazione ( $mol/m^2s$ )
- $l_s$           spessore dell'elettrolita ( $m$ )

Il coefficiente effettivo di diffusione è calcolata partendo dal coefficiente di diffusione utilizzando il coefficiente di Bruggeman :

$$D_{eff,i} = D\varepsilon_i^{Brugg,i}$$

che tiene conto del percorso tortuoso che ioni  $Li^+$  seguono attraverso i mezzi porosi.

Il pedice  $i$  rappresenta la lettera  $p$  se riferito al catodo, rappresenta la lettera  $n$  se rappresenta l'anodo.

### Potenziale della fase solida

La conservazione della carica della fase solida degli elettrodi può essere descritta utilizzando la legge di Ohm.

Le seguenti equazioni descrivono la variazione spaziale, all'interno degli elettrodi, del potenziale della fase solida.

$$5. \text{ Catodo } \sigma_{eff,p} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = a_p F \cdot j_p$$

$$6. \text{ Anodo } \sigma_{eff,n} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = a_n F \cdot j_n$$

La derivata seconda nello spazio del potenziale della fase solida dipende tramite il coefficiente

$\frac{a_i F}{\sigma_{eff,n}}$  dal flusso di ioni  $Li^+$   $j_i$  passante per gli elettrodi.

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Catodo} & \left. \frac{\partial \phi_1}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{I}{\sigma_{eff,p}} & -\sigma_{eff,p} \left. \frac{\partial \phi_1}{\partial x} \right|_{x=l_p} = 0 \\
 \text{Anodo} & \left. \frac{\partial \phi_1}{\partial x} \right|_{x=l_p+l_s+l_n} = -\frac{I}{\sigma_{eff,n}} & -\sigma_{eff,n} \left. \frac{\partial \phi_1}{\partial x} \right|_{x=l_p+l_s} = 0
 \end{array}$$

Le condizioni al contorno indicano che non variazione nello spazio di potenziale di fase solida lungo il confine tra gli elettrodi e separatore quindi per  $x = l_p$  e  $x = l_p + l_s$ , mentre nella zona dei collettori

I simboli riportati hanno il seguente significato:

- $\phi_1$  rappresenta il potenziale della fase solida (V)
- $\sigma_{eff,i}$  rappresenta la conduttività elettronica effettiva della fase solida (S/m)
- $a_i$  superficie specifica dell'elettrodo ( $m^2/m^3$ )
- $F$  costante di Faraday (96485 C/mol)
- $I$  densità di corrente applicata ( $A/cm^2$ )
- $j_i$  flusso di  $Li^+$  nelle particelle di intercalazione ( $mol/m^2s$ )
- $l_i$  spessore degli elettrodi (m)
- $l_s$  rappresenta lo spessore dell'elettrolita (m)

Il pedice  $i$  rappresenta la lettera  $p$  se riferito al catodo, rappresenta la lettera  $n$  se rappresenta l'anodo.

### Potenziale della fase elettrolita

La conservazione della carica della fase elettrolita degli elettrodi può essere descritta utilizzando la legge di Ohm.

Le seguenti equazioni descrivono la variazione spaziale, all'interno degli elettrodi, del potenziale della fase elettrolita.

$$7. \text{ Catodo} \quad -\sigma_{eff,p} \frac{\partial \phi_1}{\partial x} - \kappa_{eff,p} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} + \frac{2\kappa_{eff,p}RT}{F} (1-t_+) \frac{\partial \ln c}{\partial x} = I$$

$$8. \text{ Anodo} \quad -\sigma_{eff,n} \frac{\partial \phi_1}{\partial x} - \kappa_{eff,n} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} + \frac{2\kappa_{eff,n}RT}{F} (1-t_+) \frac{\partial \ln c}{\partial x} = I$$

La derivata spaziale del potenziale della fase elettrolita dipende dalla derivata spaziale del potenziale della fase solida tramite il termine  $-\sigma_{eff,i}$ , dalla derivata spaziale del logaritmo della concentrazione della fase elettrolita attraverso il termine  $\frac{2\kappa_{eff,i}RT}{F} (1-t_+)$  e dalla densità di corrente applicata agli elettrodi.

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{Catodo} & -\kappa_{eff,p} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \qquad -\kappa_{eff,p} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \Big|_{x=l_p,-} = -\kappa_{eff,s} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \Big|_{x=l_p,+} \\ \text{Anodo} & \phi_2 \Big|_{x=l_p+l_s+l_n} = 0 \qquad -\kappa_{eff,s} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s,-} = -\kappa_{eff,n} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s,+} \end{array}$$

Le condizioni al contorno indicano che sul collettore del catodo,  $x=0$ , la derivata spaziale del potenziale della fase elettrolita è nulla. Nel passaggio dagli elettrodi alla zona del separatore, quindi per  $x=l_p$  e  $x=l_p+l_s$ , vi è la continuità della variazione spaziale del potenziale della fase solida. Sul collettore dell'anodo,  $x=l_p+l_s+l_n$ , il potenziale della fase elettrolita è nullo.

I simboli riportati hanno il seguente significato:

- $\phi_2$  potenziale della fase elettrolita (V)
- $c$  concentrazione di  $Li^+$  nella fase elettrolita ( $mol/m^3$ )
- $\kappa_{eff,p}$  conduttività ionica effettiva della fase solida (S/m)
- $\kappa_{eff,s}$  conduttività ionica effettiva della fase elettrolita (S/m)
- $R$  costante universale dei gas ( $8.3143 \text{ J/molK}$ )
- $l_i$  spessore degli elettrodi (m)
- $l_s$  spessore dell'elettrolita (m)
- $I$  densità di corrente applicata ( $A/cm^2$ )

Il pedice  $i$  rappresenta la lettera  $p$  se riferito al catodo, rappresenta la lettera  $n$  se rappresenta l'anodo.

### 3.1.2 Equazioni Elettrolita

L'elettrolita si trova nella zona compresa tra i 2 elettrodi, quindi per coordinate  $x$  comprese tra  $x = l_p$  e  $x = l_p + l_s$ . L'elettrolita funge da isolante elettronico obbligando gli elettroni a seguire un percorso opposto attraverso un circuito esterno, ma permette il transito degli ioni  $Li^+$  da un elettrodo all'altro.

#### Concentrazione particelle $Li^+$ fase elettrolita

La seguente equazione descrive la variazione nel tempo, all'interno dell'elettrolita, della concentrazione di ( $Li^+$ ) in fase elettrolitica. La fase elettrolitica è l'unica presente all'interno dell'elettrolita.

$$9. \text{ Elettrolita} \quad \epsilon_s \frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff,s} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

La derivata temporale della concentrazione in fase elettrolita dipende dalla derivata seconda nello spazio della concentrazione stessa attraverso il parametro  $\frac{D_{eff,s}}{\epsilon_s}$

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

$$-D_{eff,p} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p,-} = -D_{eff,s} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p,+} \qquad -D_{eff,s} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s,-} = -D_{eff,n} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l_p+l_s,+}$$

Le condizioni al contorno indicano la continuità della derivata spaziale della concentrazione in fase elettrolitica in corrispondenza della zona di separazione tra gli elettrodi e l'elettrolita, quindi per coordinate pari a  $x = l_p$  e  $x = l_p + l_s$

I simboli riportati hanno il seguente significato:

- $c$  concentrazione di  $Li^+$  nella fase elettrolita ( $mol/m^3$ )
- $D_{eff,s}$  coefficiente effettivo di diffusione ( $m^2/s$ )
- $l_i$  rappresenta lo spessore dell'elettrodo ( $m$ )
- $l_s$  rappresenta lo spessore dell'elettrolita ( $m$ )
- $\epsilon_s$  porosità dell'elettrolita

Il coefficiente effettivo di diffusione è calcolato partendo dal coefficiente di diffusione utilizzando il coefficiente di Bruggeman :

$$D_{eff,n} = D\epsilon_n^{Brugg,n}$$

che tiene conto del percorso tortuoso che  $Li^+$  segue attraverso i mezzi porosi.

### Potenziale della fase elettrolita

La conservazione della carica della fase elettrolita può essere descritta utilizzando la legge di Ohm. Le seguenti equazioni descrivono la variazione spaziale, all'interno dell'elettrolita, del potenziale della fase elettrolita

$$10. \text{ Elettrolita} \quad -\kappa_{eff,s} \frac{\partial \phi_2}{\partial x} + \frac{2\kappa_{eff,s}RT}{F} (1-t_+) \frac{\partial \ln c}{\partial x} = I$$

La derivata spaziale del potenziale della fase elettrolita dipende dalla derivata spaziale del logaritmo della concentrazione della fase elettrolita attraverso il termine  $\frac{2\kappa_{eff,s}RT}{F} (1-t_+)$  e dalla



densità di corrente applicata agli elettrodi. Contrariamente al caso precedente degli elettrodi, non dipende dalla derivata spaziale del potenziale della fase solida.

Le condizioni al contorno sono le seguenti:

$$-\kappa_{eff,p} \left. \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \right|_{x=l_p,-} = -\kappa_{eff,s} \left. \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \right|_{x=l_p,+} \qquad -\kappa_{eff,s} \left. \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \right|_{x=l_p+l_s,-} = -\kappa_{eff,n} \left. \frac{\partial \phi_2}{\partial x} \right|_{x=l_p+l_s,+}$$

Le condizioni al contorno indicano la continuità della derivata spaziale del potenziale di fase elettrolita in corrispondenza della zona di separazione tra gli elettrodi e l'elettrolita, quindi per coordinate pari a  $x = l_p$  e  $x = l_p + l_s$

I simboli riportati hanno il seguente significato:

- $c$  concentrazione di  $Li^+$  nella fase elettrolita ( $mol/m^3$ )
- $\phi_2$  potenziale della fase elettrolita (V)
- $\kappa_{eff,i}$  conduttività ionica effettiva della regione (S/m)
- $R$  costante universale dei gas ( $8.3143 J/molK$ )
- $l_p$  spessore del catodo (m)

## 3.2 Nomenclatura

$a_i$	superficie specifica dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $m^2/m^3$ )
$brugg_i$	coefficiente di Bruggman della regione $i$ ( $i=p, n, s$ )
$c$	concentrazione dell'elettrolita ( $mol/m^3$ )
$c_0$	concentrazione iniziale dell'elettrolita ( $mol/m^3$ )
$c_{s,i}$	concentrazione di $Li^+$ nella fase solida dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $mol/m^3$ )
$c_{s,i,0}$	concentrazione iniziale di $Li^+$ nella fase solida dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $mol/m^3$ )
$c_{s,max,i}$	concentrazione massima di $Li^+$ nella fase solida dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $mol/m^3$ )
$D$	coefficiente di diffusione ( $m^2/s$ )
$D_{s,i}$	coefficiente di diffusione nella fase solida dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $m^2/s$ )
$D_{eff,i}$	coefficiente effettivo di diffusione della regione $i$ ( $i=p, n, s$ ) ( $m^2/s$ )
$F$	costante di Faraday (96485 C/mol)
$I$	densità di corrente applicata ( $A/cm^2$ )
$j_i$	flusso di $Li^+$ nelle particelle di intercalazione dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $mol/m^2 s$ )
$k_i$	tasso di intercalazione dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $mol \cdot m^{4.5} / mol^{1.5}$ )
$l_i$	spessore della regione $i$ ( $i=p, n, s$ ) ( $m$ )
$n$	indice dell'elettrodo negativo
$p$	indice dell'elettrodo positivo
$r$	coordinate radiali ( $m$ )
$R$	costante universale dei gas (8.3143 J/molK)
$R_i$	raggio della particella di intercalazione dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $m$ )
$R_{SEI}$	resistenza iniziale del separatore dell'elettrodo negativo ( $\Omega/m^2$ )
$s$	indice del separatore
$t_+$	numero di trasferimento del $Li^+$ nell'elettrolita
$T$	temperatura assoluta ( $K$ )

$U_i$	potenziale a vuoto dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) (V)
$U_s$	potenziale standard della reazione di riduzione del solvente (V)
$x$	coordinate spaziali (m)
$\phi_1$	potenziale della fase solida (V)
$\phi_2$	potenziale della fase elettrolita (V)
$\varepsilon_i$	porosità della regione $i$ ( $i=p, n, s$ )
$\varepsilon_{f,i}$	rapporto volumetrico di riempimento dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ )
$\kappa$	conduttività ionica dell'elettrolita (S/m)
$\kappa_{eff,i}$	conduttività ionica effettiva della regione $i$ ( $i=p, n, s$ ) (S/m)
$\theta_i$	rapporto di concentrazione di $Li^+$ della particella di intercalazione dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) ( $\theta_i = c_{s,i}/c_{s,i,max}$ )
$\sigma_i$	conduttività elettronica della fase solida dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) (S/m)
$\sigma_{eff,i}$	conduttività elettronica effettiva della fase solida dell'elettrodo $i$ ( $i=p, n$ ) (S/m)

## Capitolo 4 - Modello circuitale

### Introduzione

Questo capitolo introduce il modello a parametri concentrati o modello circuitale delle batterie agli litio-ioni.

Il concetto principale di questo approccio allo studio dei fenomeni fisici è l'eliminazione delle variabili spaziali dalla trattazione matematica in modo da ottenere equazioni dipendenti solo dal tempo. Vengono quindi introdotti i principali tipi di componenti elettrici circuitali e le loro equazioni costitutive, ovvero le equazioni che ne definiscono il comportamento.

Essi sono oggetti fisici, di svariata composizione, struttura e forma, dai quali fuoriescono due o più conduttori elettrici, detti terminali (o morsetti) del dispositivo. I dispositivi di un circuito interagiscono tra loro, elettricamente, quando sono collegati attraverso i terminali. I terminali (di componenti diversi) sono collegati (elettricamente) tra loro tramite opportune giunzioni che prendono il nome di nodi del circuito.

Le grandezze di interesse di un circuito sono, nella maggior parte dei casi, le correnti che attraversano i terminali e le tensioni tra i conduttori dei singoli componenti che lo costituiscono.

Queste grandezze svolgono un ruolo fondamentale in tutte le applicazioni elettriche e magnetiche.

Sebbene, una descrizione esatta del funzionamento di un circuito richieda, almeno in principio, la soluzione delle equazioni del campo elettromagnetico e delle equazioni costitutive, per determinare le intensità di corrente e le tensioni dei singoli componenti circuitali, in condizioni di funzionamento lentamente variabili, può essere sufficiente studiare un modello approssimato, notevolmente semplificato e al contempo sufficientemente adeguato.

I circuiti sono progettati e realizzati in modo tale da funzionare con eccellente approssimazione (in condizioni di funzionamento nominali) alle seguenti condizioni:

- a) Il funzionamento di ciascun componente è descritto adeguatamente dalle intensità delle correnti elettriche che attraversano i suoi terminali e dalle tensioni elettriche tra

i suoi terminali. Queste grandezze sono legate fra loro da specifiche relazioni, dette relazioni caratteristiche del componente. Esse dipendono, prevalentemente, dalla costituzione fisica del componente e sono indipendenti dal particolare circuito in cui il componente è inserito.

- b) Le interazioni tra i diversi componenti di un circuito avvengono prevalentemente tramite i loro terminali, cioè attraverso le intensità delle correnti che li attraversano e le tensioni tra di essi. Le leggi che descrivono queste interazioni sono le leggi di Kirchhoff. Esse dipendono prevalentemente dal modo in cui i componenti sono collegati e non dalla loro specifica natura fisica.

In sintesi, il funzionamento di ciascun componente di un circuito dipende prevalentemente dalla sua costituzione fisica e non dalla natura degli altri componenti presenti nel circuito; l'interazione tra i diversi componenti del circuito avviene prevalentemente attraverso i loro terminali.

Queste due proprietà sono di fondamentale importanza e sono alla base del modello circuitale. La proprietà (a) assicura che il funzionamento dei singoli componenti di un dato circuito, in condizioni nominali, dipende prevalentemente dalla loro costituzione fisica e non dal particolare circuito in cui sono inseriti. Ciò ne consente la costruzione indipendentemente dall'uso che poi se ne farà e dal circuito in cui saranno inseriti. La proprietà (b) assicura che il funzionamento del circuito dipende solo dal modo in cui i componenti sono collegati e non dalla loro effettiva posizione nello spazio. Questo è un prerequisito fondamentale per la robustezza di un circuito.

## 4.1 Formulazione modello

Il modello che si descriverà è in grado di replicare le proprietà elettriche e termiche della batteria e le sue interazioni con il mondo esterno.

I processi elettrochimici e termici verranno approssimati e considerati uniformi sull'intero volume della batteria trascurando tutte le variazioni spaziali delle concentrazioni, distribuzione delle fasi e potenziale. Tali approssimazioni permettono di modellizzare il sistema attraverso dei parametri concentrati ottenuti da dati sperimentali. I dati disponibili sono le curve di tensione durante la fase di scarica a corrente costante fornite dai produttori (datasheet). Una seconda serie di dati rilevanti è costituita dalle curve di tensione, in fase di scarica, a temperatura costante.

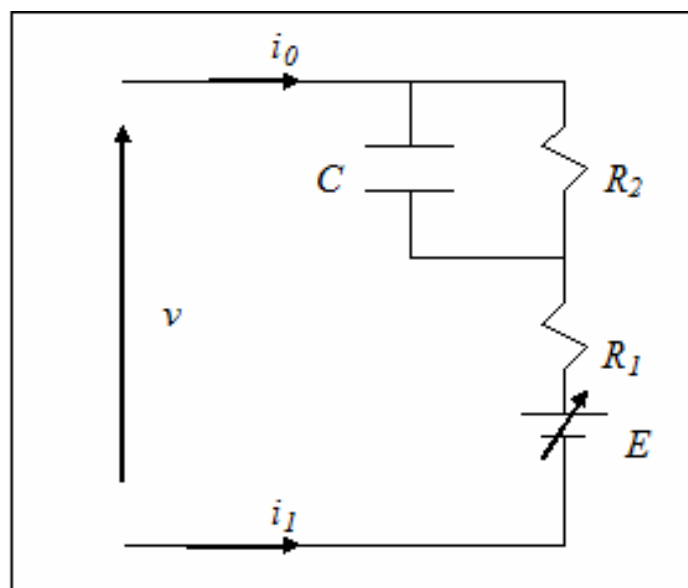


Figura 4.1 - Circuito equivalente cella Li-Ione

Il modello (vedi *figura 4.1*) è costituito da tre componenti principali:

- 1) La resistenza interna  $R_{\text{int}}$  divisa in due componenti  $R_1$  e  $R_2$ .
- 2) Il potenziale di equilibrio  $E$ .
- 3) La capacità interna che caratterizza la risposta al transitorio.

### 4.1.1 Resistenza interna

Le perdite in una batteria derivano principalmente dalle resistenze ohmiche dovute alla conducibilità finita di elettrodi e separatori, da gradienti di concentrazione di specie ioniche nei pressi degli elettrodi e dalla limitata velocità di reazione presso le superfici degli stessi. La grandezza di ogni componente di perdita dipende dalla particolare chimica della batteria, dai parametri di progetto, quali la geometria, la struttura a pori, dai materiali degli elettrodi ed elettroliti, dalla temperatura e dal tasso di scarica.

Nel presente modello, all'interno del campo di interesse, si stima sia sufficiente unire tutte le perdite del sistema per modellarle con un'unica resistenza effettiva.

La resistenza interna totale effettiva,  $R_{int}$ , può essere stimata dai datasheet del costruttore o ottenuti sperimentalmente ed è divisa in due parti  $R_1$  e  $R_2$ .

Nel complesso la modellizzazione a due resistenze permette, con un circuito semplice, di descrivere le principali caratteristiche e le prestazioni della batteria.

La separazione di  $R_2$  dalla resistenza totale permette di integrare la capacità effettiva nel modello per meglio seguire i processi transitori.

### 4.1.2 Potenziale di equilibrio

Il potenziale di equilibrio della batteria (tensione a vuoto), dipende dalla temperatura e dalla quantità di materiale attivo disponibile sugli elettrodi, è può essere descritta in termini di stato di scarica (SOD).

La capacità di scarica della batteria dipende dalla corrente di scarica e dalla temperatura.

Quindi è possibile esprimere il potenziale di equilibrio come funzione della temperatura, della corrente di scarica e del tempo,  $E = f(T, i, t)$ , partendo dai dati sperimentali attraverso la seguente procedura:

1. Viene scelta una determinata curva di scarica quale curva di riferimento. Tale curva può essere scelta arbitrariamente, ma è consigliabile usare una curva che si avvicini alla condizione media di esercizio previsto, tipicamente la curva con corrente di scarica pari alla capacità nominale espressa in ampere, per ottenere la massima precisione complessiva. Il potenziale di equilibrio, come funzione dello stato di scarica, si trova escludendo le perdite di potenziale interne dovuti ai effetti ohmici, cinetici e al fenomeno della variazione di concentrazione. La curva scelta viene modellizzata attraverso una funzione polinomiale di ordine n-esimo.
  
2. La corrente di scarica della curva di riferimento rappresenterà la corrente di riferimento. La dipendenza dello stato di scarica dalla corrente di scarica è rappresentato da un fattore di carico adimensionale  $\alpha = f(i)$  funzione della corrente. Per la curva di riferimento  $\alpha$  sarà pari all'unità.
  
3. La temperatura di scarica della curva di riferimento rappresenterà la temperatura di riferimento. La dipendenza dello stato di scarica dalla temperatura di scarica è rappresentato da un fattore termico adimensionale  $\beta = f(T)$  funzione della temperatura. Per la curva di riferimento  $\beta$  sarà pari all'unità.
  
4. Il termine di correzione del potenziale di equilibrio  $\Delta E = f(T)$ , espresso in volt, viene usato per compensare la variazione del potenziale di equilibrio che è indotta dalle variazioni di temperatura rispetto alla temperatura della curva di riferimento in cui  $\Delta E = 0V$ .  
Le espressioni del potenziale di equilibrio, della tensione di uscita e dello stato di scarica, basate sulla descrizione prima effettuata, sono rappresentate dalle seguenti equazioni:

$$E[i(t), T(t), t] = v[i(t), T(t), t] - R_{\text{int}} i(t) \quad 1)$$



$$v[i(t), T(t), t] = \sum_{k=0}^n c_k SOD^k [i(t), T(t), t] + \Delta E(T) + R_{\text{int}} (i_r - i) \quad 2)$$

$$SOD[i(t), T(t), t] = \frac{1}{Q_r} \int_0^t \alpha[i(t)] \beta[T(t)] i(t) dt \quad 3)$$

dove  $i_r$  è la corrente di scarica della curva di riferimento,  $c_k$  è il termine di ordine k-esimo della rappresentazione polinomiale della curva di riferimento, mentre  $Q_r$  rappresenta la capacità della batteria riferita alla curva di riferimento.

### 4.1.3 Capacità interna

Molte applicazioni, in cui vengono usate le batterie, prevedono carichi gradualmente o impulsivi, per i quali è necessario analizzare la risposta al transitorio del sistema.

Gli effetti capacitivi sono dovuti alla formazione di un doppio strato elettrodo/elettrolita, con fenomeni quindi di polarizzazione elettrica, e allo spazio ridotto in cui si diffondono le cariche elettriche (pseudo capacità). Entrambi i fenomeni influenzano la risposta al transitorio della batteria, soprattutto per correnti di scarica elevate e possono essere modellizzati utilizzando una singola capacità  $C$  in parallelo alla resistenza  $R_2$ .

## 4.2 Caratteristica Termica

Poiché il potenziale di equilibrio della batteria dipende dalla temperatura, questa ultima deve essere calcolata in modo dinamico per poter essere utilizzata in ogni passo computazionale del calcolo del potenziale di equilibrio.

Il cambiamento di temperatura della batteria è descritto dal bilancio dell'energia termica:

$$h_c A [T(t) - T_a] + m \cdot c_p \frac{dT(t)}{dt} = i^2(t) R_1 + \frac{1}{R_2} [v(t) - E[i(t), T(t), t] - R_1 i(t)]^2 \quad 4)$$

La potenza termica prodotta dalle perdite joule, il termine a destra del segno di uguaglianza, viene in parte dissipata attraverso uno scambio di energia con l'ambiente esterno tramite un parametro di conduttanza termica ( $h_c A$ ), mentre la rimanente quantità viene accumulata dalle masse presenti nella batteria ( $m \cdot c_p$ ) causando un innalzamento della temperatura interna ( $dT(t)/dt$ ).

Altri fenomeni termici quali il cambiamento di entropia o di fase e il cambiamento della capacità termica sono stati tutti ignorati. Le equazioni 1 , 2 , 3 e 4 sono sufficienti per descrivere in modo completo il modello. In queste equazioni la tensione della batteria e la sua temperatura sono le variabili incognite soggette alle leggi che governano il modello circuitale quando la batteria interagisce con il mondo esterno, mentre il potenziale di equilibrio e lo stato di scarica rappresentano le variabili interne del sistema.

### 4.3 Nomenclatura

$A$	superficie esterna della batteria ( $m^2$ )
$C$	capacità interna ( $F$ )
$c_k$	coefficiente di ordine $k$ della sequenza polinomiale
$c_p$	calore specifico globale della batteria ( $J/kgK$ )
$E$	potenziale di equilibrio ( $V$ )
$\Delta E(T)$	termine di correzione del potenziale di equilibrio ( $V$ )
$h_c$	coefficiente termico di trasferimento ( $W/m^2K$ )
$i$	corrente circolante nella batteria ( $A$ )
$i_r$	corrente di riferimento ( $A$ )
$m$	massa della batteria ( $kg$ )
$n$	indice numerico
$Q_r$	capacità di riferimento della batteria ( $Ah$ )
$R_1, R_2$	resistenze interne della batteria ( $\Omega$ )
$SOD$	stato di scarica
$T$	temperatura della batteria ( $K$ )
$T_a$	temperatura ambiente ( $K$ )
$t$	tempo ( $s$ )
$v$	tensione della batteria ( $V$ )
$\alpha$	fattore di carico
$\beta$	fattore termico

## Capitolo 5 - Simulazione

### Introduzione

Per *simulazione* si intende l'imitazione delle operazioni eseguite nel tempo da un sistema o processo reale che consente di valutare e prevedere lo svolgersi dinamico di una serie di eventi susseguenti all'imposizione di certe condizioni da parte dell'utente.

Lo scopo della simulazione, quindi, consiste nel generare una storia artificiale del sistema per lo studio e la valutazione delle caratteristiche e delle prestazioni del sistema stesso.

I vantaggi dovuti alla simulazione di un sistema sono molteplici e di elevata utilità. La simulazione, consente di valutare la risposta del sistema a eventi rari o pericolosi che potrebbero danneggiarlo con la possibilità di identificare e comprendere le cause di eventuali guasti.

Inoltre rende possibile testare le caratteristiche del sistema tramite un modello prima di realizzarlo fisicamente garantendo un'estrema flessibilità nei tempi di simulazione.

Gli svantaggi della simulazione consistono in elevati costi di programmazione ed elaborazione e nella complessità di interpretazione dei risultati ottenuti, ma l'avanzante progresso della tecnologia e in particolare lo sviluppo delle macchine da calcolo hanno consentito di utilizzare al meglio le metodologie relative alla modellistica. In passato queste metodologie non disponevano di uno strumento in grado di svolgere con precisione e rapidità l'enorme quantità di calcoli necessari per la rappresentazione matematica di un sistema complesso, mentre la moderna tecnologia, con la potenza degli strumenti software e hardware a disposizione, consente di cogliere correlazioni e significati normalmente non rilevabili perché occultati dalle grandi quantità di dati che vengono messi in campo durante l'osservazione del sistema e del suo comportamento.

## 5.1 Ambiente di simulazione

ATP (Alternative Transients Program) è la versione royalty-free di EMTP (Electromagnetic Transients Program). ATP e EMTP, oggi, sono probabilmente i più diffusi programmi di simulazione di transitori di sistemi di potenza nel mondo.

La nascita di ATP risale al 1984, quando i Dottori Meyer e Liu, attualmente entrambi co-presidenti della Canadian/American EMTP User Group, durante il loro tempo libero, realizzarono un nuovo programma partendo da una copia di pubblico dominio del programma EMTP. ATP è stato continuamente sviluppato attraverso una collaborazione internazionale tra diversi studiosi di tutto il mondo, che nel corso degli anni, hanno collaborato per il successivo sviluppo di ATP in stretta collaborazione con i Dottori Meyer e Liu.

ATP è un programma universale per la simulazione dei transitori di fenomeni di natura elettromagnetica e elettromeccanica. Con questo programma digitale possono essere simulati complesse reti e sistemi di controllo di strutture arbitrarie, utilizzando la regola trapezoidale di integrazione per risolvere le equazioni differenziali di componenti del sistema nel dominio del tempo.

ATP possiede elevate capacità di modellizzazione e ulteriori importanti caratteristiche oltre al calcolo dei transitori, tra cui i "MODELS", un linguaggio di descrizione di uso generale sostenuto da un ampio insieme di strumenti di simulazione per la rappresentazione e lo studio di sistemi tempo-variante, e i "TACS"(Transient Analysis of Control Systems), moduli di simulazione per l'analisi nel dominio del tempo dei sistemi di controllo.

La capacità di interfacciamento al programma di TACS e di MODELS permette la modellazione di sistemi di controllo e componenti con caratteristiche non lineari.

Per la compilazione dei modelli è possibile utilizzare dei preprocessori grafici che rendono le potenzialità di ATP di più facile utilizzo e comprensione.

ATPDraw è un preprocessore di ATP per piattaforme Windows. Grazie al programma è possibile costruire un circuito elettrico selezionando, via mouse, vari elementi predefiniti, a parametri modificabili, presenti in una vasta libreria che contiene componenti elettrici, elettronici e strutture di controllo che ricoprono molti aspetti dei sistemi di potenza in corrente continua e in alternata.

Basandosi sul circuito disegnato graficamente ATPDraw genererà quindi un file nel formato idoneo che verrà successivamente elaborato dal programma di simulazione vero e proprio.

Inoltre sono supportati molti tipi di strumenti per la modifica dei circuiti (copia/incolla, raggruppa, ruota, importa/esporta) ed è anche possibile analizzare l'andamento delle grandezze di interesse tramite dei plot, che visualizzano graficamente i risultati della simulazione che ATP fornisce solamente come file di testo.

## 5.2 Determinazione parametri circuitali

Il modello circuitali è stato ricavato utilizzando i datasheet di una batteria cilindrica agli ioni di litio al cobalto, la "CGR-18650DA" prodotta dalla *Panasonic Corporation Energy Company*.

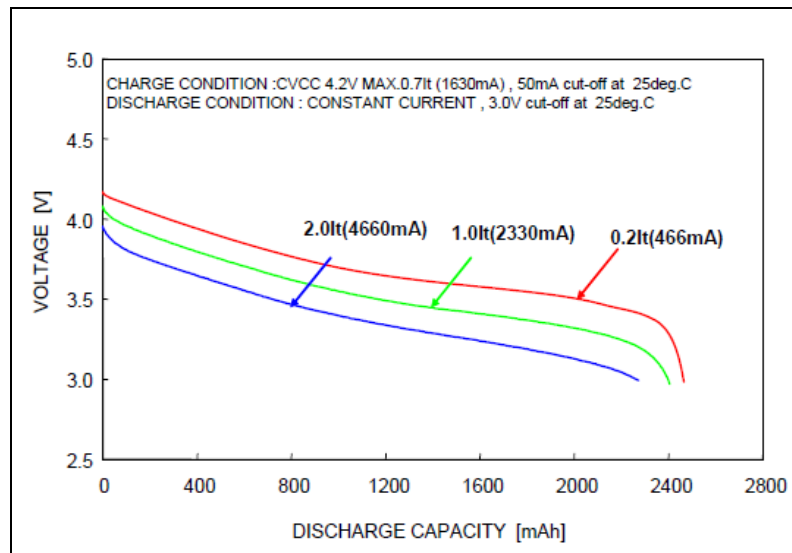
Le principali caratteristiche elettriche di tale batteria sono elencate in *tabella 5.1* :

Tensione Nominale	<i>3.6 V</i>
Capacità Nominale	<i>2450 mAh</i>
Capacità Nominale (min)	<i>2330 mAh</i>
Diametro	<i>18.6 mm</i>
Altezza	<i>65.2 mm</i>
Peso	<i>45 g</i>

**Tabella 5.1 - Caratteristiche CGR-18650DA**

I datasheet forniscono inoltre le curve di scarica, che descrivono l'andamento della tensione di uscita. Tali curve vengono fornite per diverse correnti di scarica, mantenendo la temperatura costante a  $25^{\circ}\text{C}$  (vedi *figura 5.1*), e per diverse temperature, mantenendo però la corrente di scarica costante al valore di  $2.33\text{A}$  (vedi *figura 5.2*).

Tali curve sono necessarie per ricavare i parametri e i coefficienti utili per la costruzione del modello circuitali descritto nel capitolo precedente.



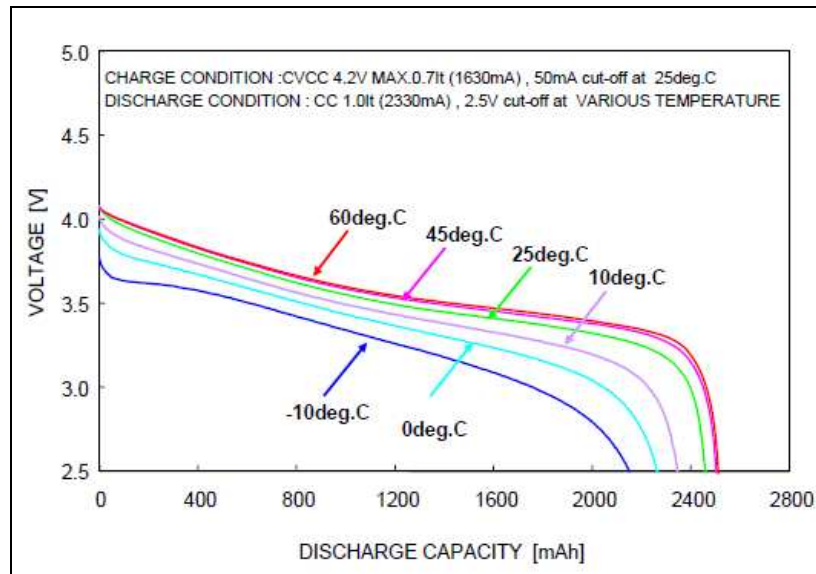
**Figura 5.1 - Curve di scarica a diverse correnti**

Il grafico di *figura 5.1* mostra l'andamento della tensione di uscita della batteria, in funzione della capacità di scarica, con una temperatura di  $25^{\circ}\text{C}$  e un valore di corrente di scarica costante nel tempo. Le tre curve indicano caratteristica di scarica per tre diverse correnti.

Nelle curve si nota che dopo un modesto decadimento della tensione nella parte iniziale della caratteristica, quindi a batteria totalmente carica, la tensione tende, nella parte centrale, a mantenere un profilo più piatto con un minori variazioni della tensione d'uscita.

Nella parte finale della caratteristica, a batteria quasi completamente scarica, la tensione decresce molto rapidamente raggiungendo in poco tempo la tensione di fine scarica di  $3\text{V}$  oltre la quale la batteria non deve essere scaricata se non si vuole ridurre di molto la sua vita utile e le sue prestazioni. Il valore della corrente di scarica influisce molto sulla tensione di uscita, infatti la curva con corrente minore ( $i=0.466\text{A}$ ) raggiunge la tensione di fine scarica con un valore di SOD maggiore rispetto alle altre due, così come la curva con corrente di scarica maggiore raggiunge i  $3\text{V}$  con un valore di SOD inferiore al caso precedente.





**Figura 5.2 - Curve di scarica a diverse temperature**

Il grafico di *figura 5.2* mostra l'andamento della tensione di uscita della batteria in funzione della capacità di scarica, con un valore di corrente di scarica pari a  $i=2.33A$  e temperatura costante nel tempo. Le tre curve indicano caratteristica di scarica per tre diverse temperature. L'andamento generale delle curve, naturalmente, è uguale al grafico precedente, ma occorre notare che in questo caso, l'aumento di temperatura favorisce una maggiore capacità di scarica. Infatti, a temperature elevate, le reazioni chimiche che avvengono all'interno della cella sono favorite. Questo miglioramento delle prestazioni, non è molto evidente per temperature superiori ai  $25^{\circ}C$ , ma il peggioramento è molto pronunciato al diminuire di tale della temperatura.

### 5.2.1 - Resistenza e capacità interna

Partendo dal grafico di *figura 5.3* è possibile ricavare, molto facilmente, la resistenza interna utilizzata nel modello circuitale.

La resistenza interna della batteria è la causa della differenza tensione di uscita che si può rilevare, tra curve con correnti di scarica differenti, quando la batteria è completamente carica.

Indicando con i seguenti simboli :

$\Delta v$  ; differenza di potenziale di uscita ( $SOD=0$ )

$R_{int}$  ; resistenza interna

$i_r$  ; corrente di riferimento

$i$  ; corrente di scarica generica

$$R_{int} = \frac{\Delta v}{(i_r - i)}$$

Dai dati misurati graficamente dal grafico in possesso, si è ricavata un valore di resistenza interna pari a:

$$R_{int} = 0.075\Omega$$

Tale resistenza deve essere suddivisa in 2 parti,  $R_1$  e  $R_2$ , in modo tale da poter inserire nel modello, in parallelo ad  $R_2$ , la capacità effettiva  $C$ , che permette di modellizzare i processi transitori.

La frazione di resistenza totale da assegnare a  $R_2$  e il valore di  $C$ , si trovano adattando tali valori ai dati di misura dei transistori della batteria.

Per la Panasonic CGR-18650DA i valori trovati sono:

$$R_1 = 0.045\Omega$$

$$R_2 = 0.03\Omega$$

$$C = 4F$$

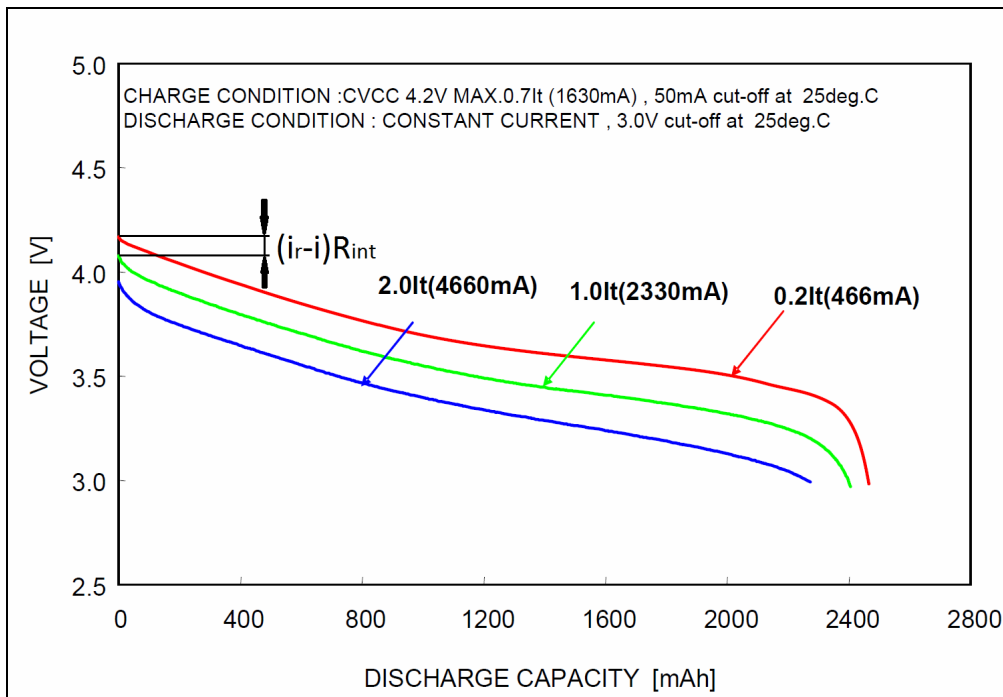


Figura 5.3 - determinazione del fattore di carico

### 5.2.2 - Parametri potenziale d'equilibrio

La curva di scarica, alla temperatura di 25 °C e con corrente di scarica di 2.33A (curva verde di figura 5.1) è stata utilizzata come curva di riferimento. Tale curva è stata campionata ed estrapolata per via grafica, in seguito tramite software di calcolo (Matlab) è stata modellizzata da una funzione polinomiale del decimo grado in funzione dello stato di scarica (espresso in Ah):

$$v(SOD) = \sum_{k=0}^{10} c_k SOD^k$$

I coefficienti della funzione polinomiale sono elencati in *tabella 5.2*:

$c_0$	4.062
$c_1$	-0.918
$c_2$	-3.021
$c_3$	31.548
$c_4$	-107.062
$c_5$	189.829
$c_6$	-197.611
$c_7$	125.122
$c_8$	-47.409
$c_9$	9.883
$c_{10}$	-0.872

**Tabella 5.2 - Coefficienti della funzione polinomiale**

La scelta del grado del polinomio, non è casuale, si è verificato infatti, attraverso la medesima procedura, che polinomi di grado inferiore (8; 6) non garantiscono la necessaria precisione, mentre polinomi di grado superiore (14; 12) non apportano miglioramenti tali da giustificare il maggiore costo computazionale.

Grazie all'elevato grado del polinomio, si può notare, *figura 5.4*, una perfetta sovrapposizione, in ogni fase della scarica, tra la curva di scarica scelta come riferimento dai datasheet e la funzione polinomiale che la rappresenta. Ciò permette di ottenere una accurata base di partenza per il successivo sviluppo del modello circuitale.

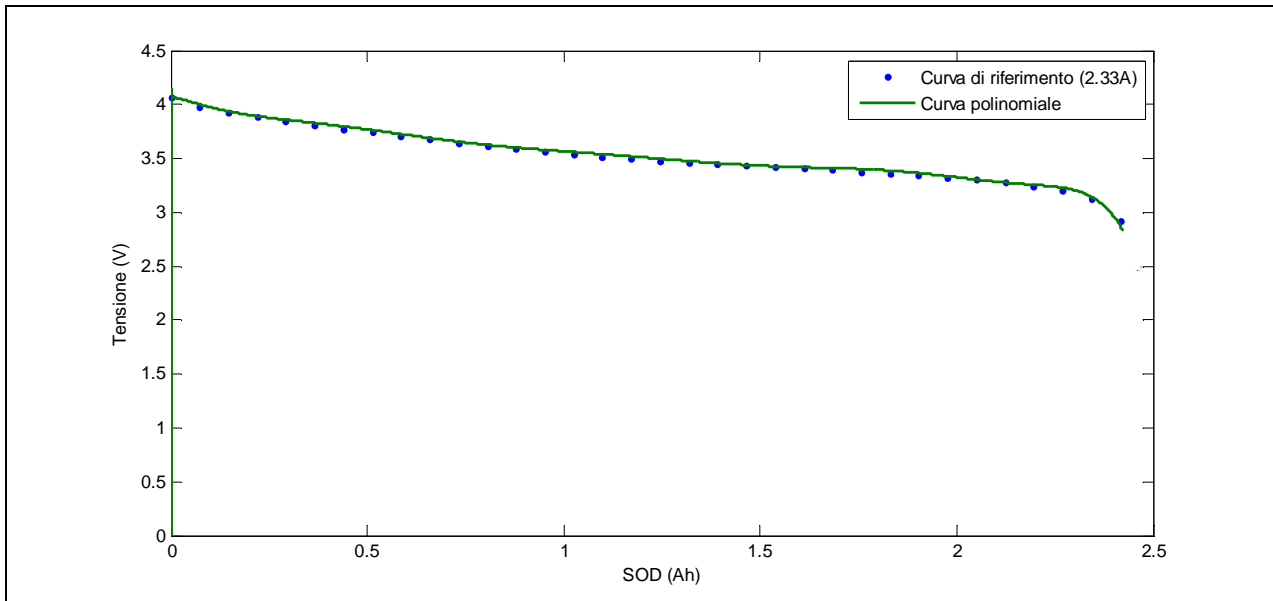


Figura 5.4 - Confronto tra curva di riferimento e curva polinomiale

Il fattore di carico  $\alpha = f(i)$  viene determinato utilizzando i grafici di figura 5.1. Il metodo per determinare il fattore carico per una specifica curva di scarica è illustrato nella figura 5.5.

La curva di riferimento viene indicata dai quadrati e corrisponde ad una corrente di scarica di 2.33A. Per la curva di riferimento il fattore di carico  $\alpha$  ha valore unitario. Il polinomio che descrive la curva di riferimento è rappresentato dalla linea tratteggiata. La curva di scarica per cui si vuole trovare il fattore di carico  $\alpha$  è indicata dai cerchi, e corrisponde ai dati sperimentali ricavati per la curva con corrente di scarica pari a 0.466A. Tale curva raggiunge la tensione di fine scarica, che è pari a 3V, per un valore di SOD pari a  $b$ .

La curva tracciata con linea continua, è ottenuta rimuovendo la caduta di tensione interna, traslando quindi la curva di riferimento per un valore di tensione pari a  $\Delta v = R_{int}(i_r - i)$ . La traslazione avviene verso l'alto se la corrente di riferimento è maggiore della corrente  $i$ .

La curva trovata raggiunge la tensione di fine scarica per un valore di SOD pari ad  $a$ .

I valori di  $a$  e  $b$  che si ottengono, sono diversi per ogni curva di scarica, e il fattore di carica è così definito:

$$\alpha(i) = \frac{a}{b}$$

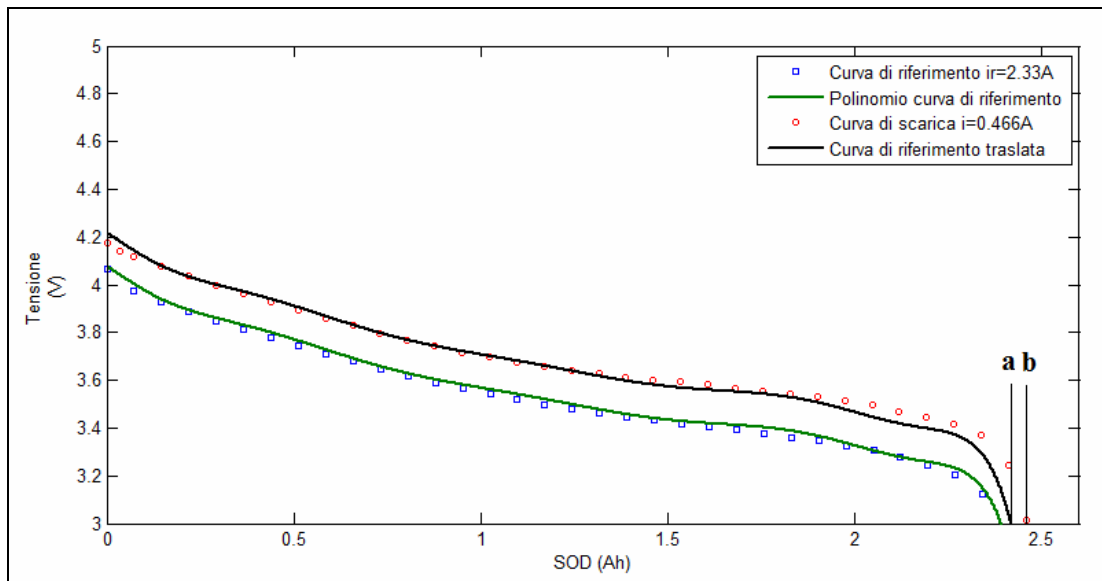


Figura 5.5 - Determinazione del fattore di carico  $\alpha$

Per la curva con corrente di scarica pari a 0.466A, si è trovato un valore di  $\alpha(0.466) = 0.98$ .

In *figure 5.6* si può osservare il grafico dei fattori di carico  $\alpha(i)$  trovati per le altre curve di scarica. Tale grafico costituito da una linea spezzata, può essere approssimata molto bene da una funzione lineare di equazione :

$$\alpha(i) = 0.01073i + 0.975$$

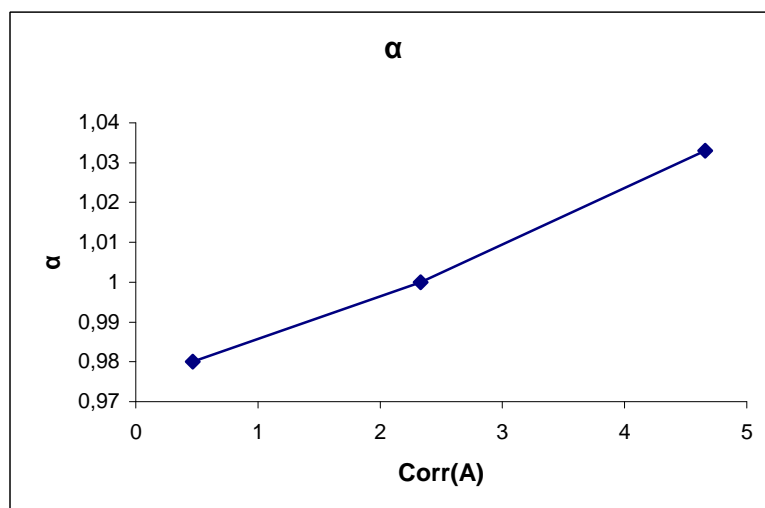


Figura 5.6 - Andamento di  $\alpha$  in funzione della corrente

Il fattore termico  $\beta = f(T)$  e il termine di correzione del potenziale d'equilibrio  $\Delta E = f(T)$  vengono determinati utilizzando i grafici di *figura 5.2* seguendo una procedura simile alla precedente.

Il metodo per determinare il fattore termico e il termine di correzione del potenziale d'equilibrio per una determinata curva di scarica è illustrato nella *figura 5.7*.

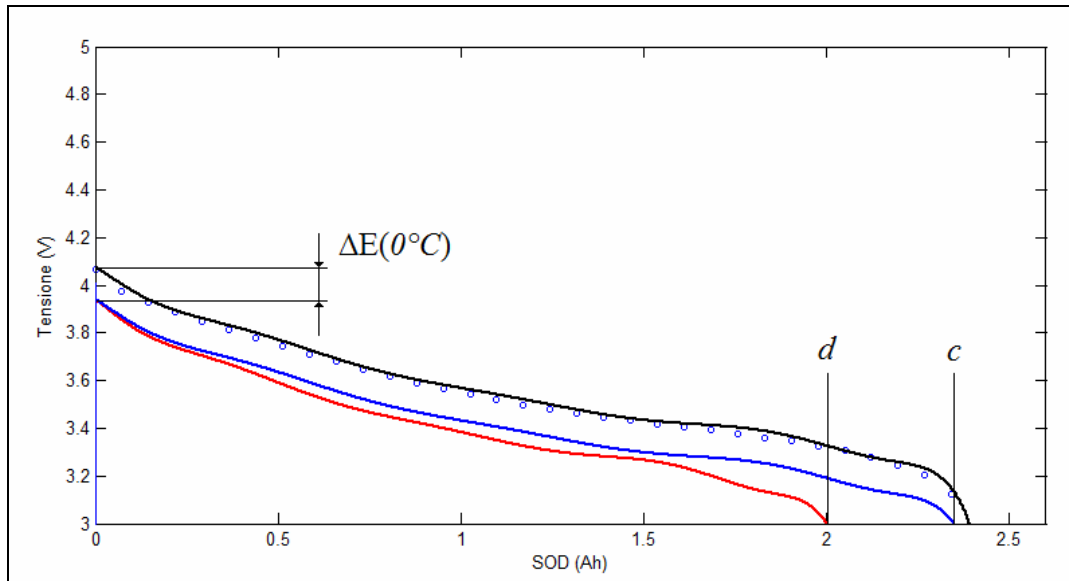
In questo caso i grafici utilizzati corrispondono ad una corrente di scarica costante (corrente di riferimento 2.33A), ma temperature di scarica differenti. La curva di riferimento alla temperatura di riferimento ( $25^{\circ}\text{C}$ ) è rappresentata da dei cerchi, mentre la funzione polinomiale che la rappresenta da una linea continua.

La curva di scarica ( $0^{\circ}\text{C}$ ) per la quale si vuole calcolare il fattore termico è indicato da una linea tratteggiata. Tale curva raggiunge la tensione di fine scarica, che è pari a  $3V$ , per un valore di SOD pari a  $d$ .

La linea tratto-punto, è ottenuta traslando verso il basso la curva di riferimento di un valore pari al termine di correzione del potenziale d'equilibrio  $\Delta E(0^{\circ}\text{C})$  che rappresenta la differenza di tensione tra la curva per la quale si vuole calcolare il fattore termico e la curva di riferimento quando esse hanno un valore di SOD pari a zero. Tale curva raggiunge la tensione di fine scarica per un valore di SOD pari a  $c$ .

I valori di  $c$  e  $d$  che si ottengono, sono diversi per ogni curva di scarica, e il fattore termico è così definito:

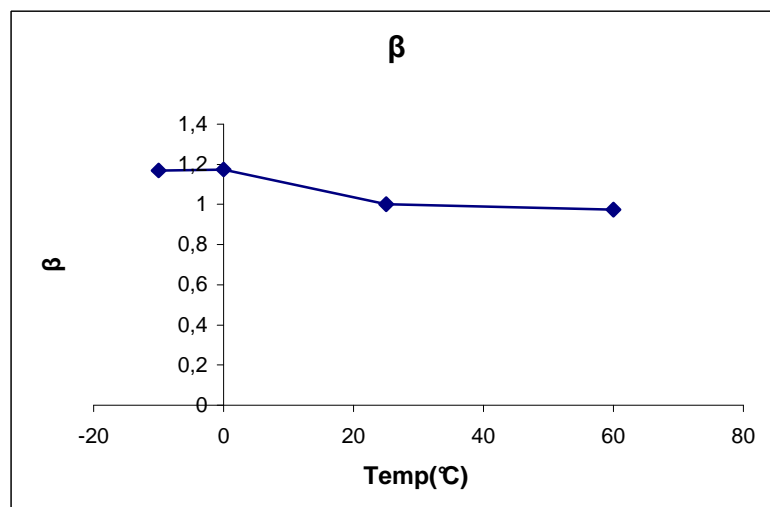
$$\beta(T) = \frac{c}{d}$$



**Figura 5.7 - Determinazione del fattore termico  $\beta$  e del termine di correzione del potenziale di equilibrio  $\Delta E$**

Per la curva con corrente di scarica alla temperatura di  $0^{\circ}C$ , si è trovato un valore di  $\beta(0^{\circ}C)=1.174$  mentre per il termine di correzione del potenziale di equilibrio si è trovato un valore di  $\Delta E(0^{\circ}C)=-0.136$

In *figura 5.8* si può osservare il grafico dei fattori termici  $\beta(T)$  trovati per le altre curve di scarica e in *figura 5.9* si possono osservare i rispettivi termini di correzione del potenziale di equilibrio  $\Delta E(T)$ .



**Figura 5.8 - Andamento di  $\beta$  in funzione della temperatura**



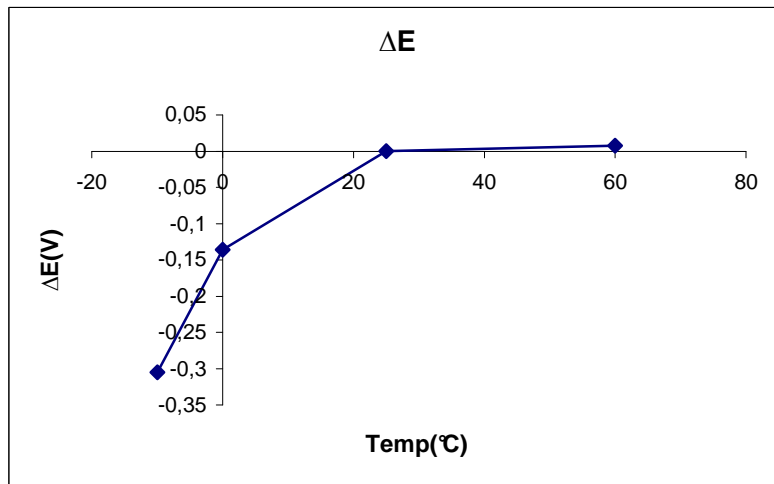


Figura 5.9 - Andamento di  $\Delta E$  in funzione della temperatura

Si può notare, che diversamente che per il parametro  $\alpha(i)$ , i parametri  $\beta(T)$  e  $\Delta E(T)$  non hanno una dipendenza lineare con la grandezza che li caratterizza. Per temperature superiori a quella di riferimento ( $25^{\circ}\text{C}$ ), le loro variazioni sono minime, ciò implica anche piccole differenze tra la curva di riferimento e le curve a temperatura di scarica elevate. Per temperature inferiori, invece, le variazioni di  $\beta(T)$  e  $\Delta E(T)$  sono molto marcate. Al diminuire della temperatura  $\Delta E(T)$  tende ad diminuire, provocando un abbassamento della tensione a vuoto della batteria, mentre  $\beta(T)$  cresce causando un decadimento più marcato e rapido della tensione verso il suo valore di fine scarica.

Le definizioni del fattore di carico  $\alpha(i)$ , del fattore termico  $\beta(T)$  e del termine di correzione del potenziale di equilibrio  $\Delta E(T)$  sono abbastanza generali e il metodo di modellizzazione può essere usato anche per altri tipi di batterie.

Attraverso tali parametri, ottenuti da curve a corrente e temperature costanti, si possono simulare casi con correnti e temperature variabili. Questo è possibile interpolando linearmente tra i valori di  $\alpha(i)$ ,  $\beta(T)$  e  $\Delta E(T)$ .

Le 4 equazioni elettriche che descrivono in modo completo il modello sono:

- $E[i(t), T(t), t] = v[i(t), T(t), t] - R_{int} i(t)$
- $v[i(t), T(t), t] = \sum_{k=0}^n c_k SOD^k [i(t), T(t), t] + \Delta E(T) + R_{int} (i_r - i)$
- $SOD[i(t), T(t), t] = \frac{1}{Q_r} \int_0^t \alpha[i(t)] \beta[T(t)] i(t) dt$
- $\alpha(i) = 0.01073i + 0.975$

Ipotizzando che per garantire la lunga durata delle batterie, durante il suo utilizzo, la temperatura venga mantenuta costante a  $45^\circ C$  da un apposito sistema di controllo della temperatura, e notando che, per temperature anche elevate ( $60^\circ C$ ) la variazione dei parametri termici  $\beta(T)$  e  $\Delta E(T)$  è minima, si è scelto di non implementare l'equazione termica che descrive le variazioni di temperatura all'interno della batteria:

$$h_c A [T(t) - T_a] + m \cdot c_p \frac{dT(t)}{dt} = i^2(t) R_1 + \frac{1}{R_2} [v(t) - E[i(t), T(t), t] - R_1 i(t)]^2$$

Tale equazione, infatti, essendo un'equazione differenziale avrebbe aumentato di molto il costo computazionale del modello rallentando eccessivamente i tempi di calcolo.

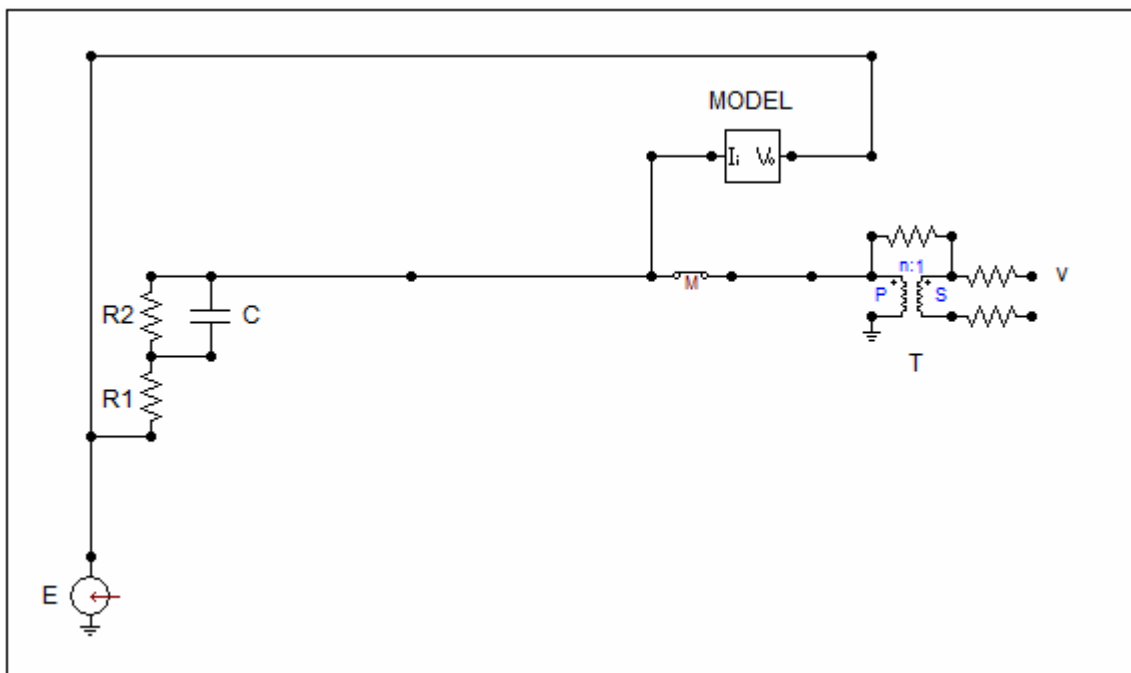
Per questo motivo, i parametri  $\beta(T)$  e  $\Delta E(T)$  verranno trattati come costanti all'interno del modello ed avranno valori corrispondenti alla temperatura di  $45^\circ C$ :

$$\beta(45^\circ C) = 0.987$$

$$\Delta E(45^\circ C) = 0.00377$$

### 5.3 Costruzione modello batteria

Il software utilizzato per le simulazioni, ATP, e il suo preprocessore grafico ATPDraw, permettono di costruire un modello circuitale utilizzando blocchi grafici che riproducono i più comuni componenti elettrici e le loro equazioni caratteristiche. Inoltre è possibile costruire, grazie alla funzione *MODEL*, componenti di natura elettrica o di qualsiasi altra natura non presenti nella libreria del programma. In *figura 5.10* è stato riportato il modello circuitale utilizzato per le simulazioni.



**Figura 5.10 - Modello batteria**

I blocchi  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C$ , rappresentano i parametri circuitali del modello (resistenze e capacità interna).

Il blocco indicato come T, rappresenta un trasformatore ideale; esso non fa parte del modello originale, ma è stato inserito per poter disaccoppiare il circuito dal nodo di terra (il software non consente di fare ciò) e permettere collegamenti, serie e parallelo, tra varie celle elementari.

I blocchi indicati con  $E$  e  $MODEL$  in realtà rappresentano un unico componente e cioè il potenziale d'equilibrio.

I due blocchi insieme realizzano un generatore di tensione controllato che dipende dalla corrente di scarica che viene richiesta dal carico.

### 5.3.1 Modello potenziale d'equilibrio

Il componente principale e più complesso del modello è quello che rappresenta il potenziale d'equilibrio. Esso, come descritto prima, è realizzato tramite i due blocchi evidenziati in *figura 5.11*.

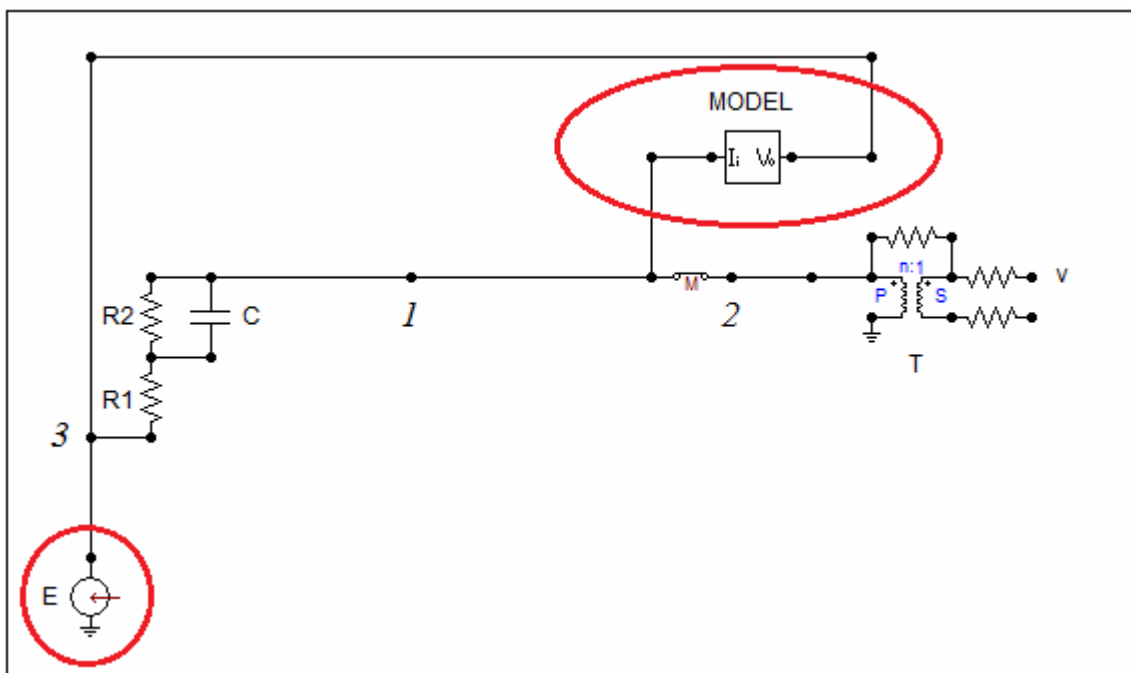


Figura 5.11 - Blocchi che realizzano il potenziale d'equilibrio

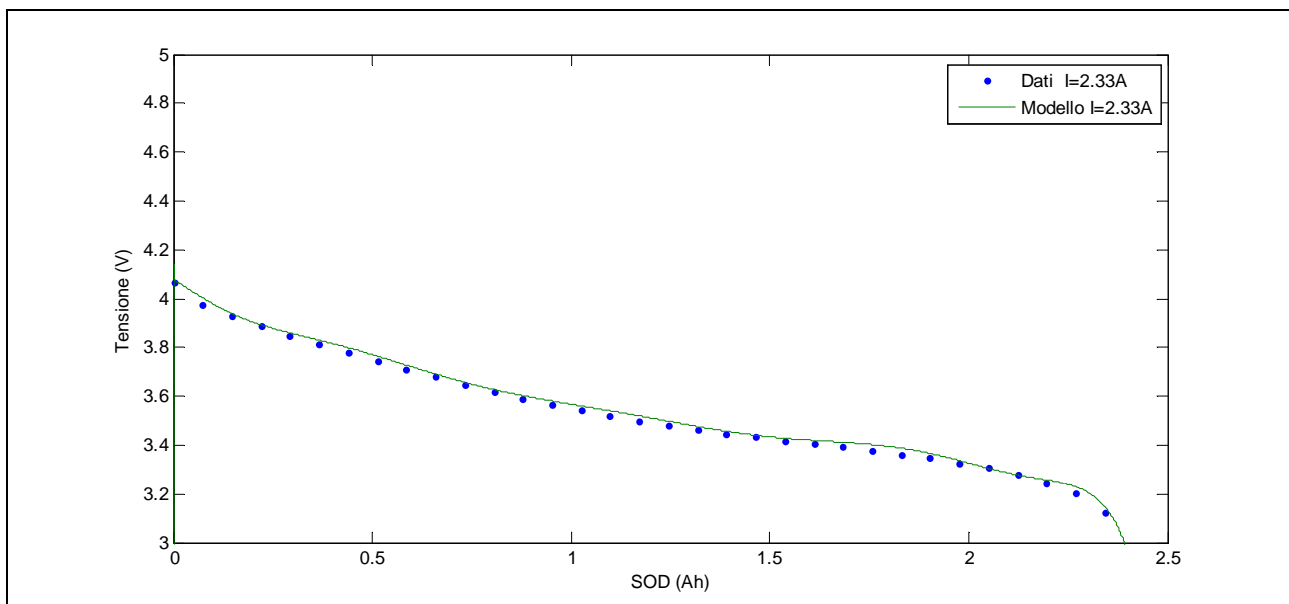
Il blocco chiamato *MODEL*, è in grado di leggere, come ingresso, il valore della corrente richiesta dal carico, passante tra i nodi 1 e 2, ed eseguendo le tre equazioni elettriche che descrivono il modello assegna, come uscita, il valore di tensione che deve essere mantenuto sul nodo tre. Tale valore di tensione è appunto il valore del potenziale d'equilibrio.

## 5.4 Simulazioni a corrente costante

Si riportano qui di seguito alcune simulazioni, comparandole con i dati dei datasheet, per valutare la correttezza e l'ampiezza del campo di utilizzo del modello.

Le simulazioni valutano la tensione di uscita della batteria, per una temperatura costante di riferimento ( $25^{\circ}\text{C}$ ), a differenti livelli di corrente di scarica.

Il grafico di *figura 5.12* compara la curva di riferimento, con corrente di scarica  $I = 2.33\text{A}$ , e la curva che ne modella l'andamento.



**Figura 5.12 - Confronto tra curva di riferimento e modello**

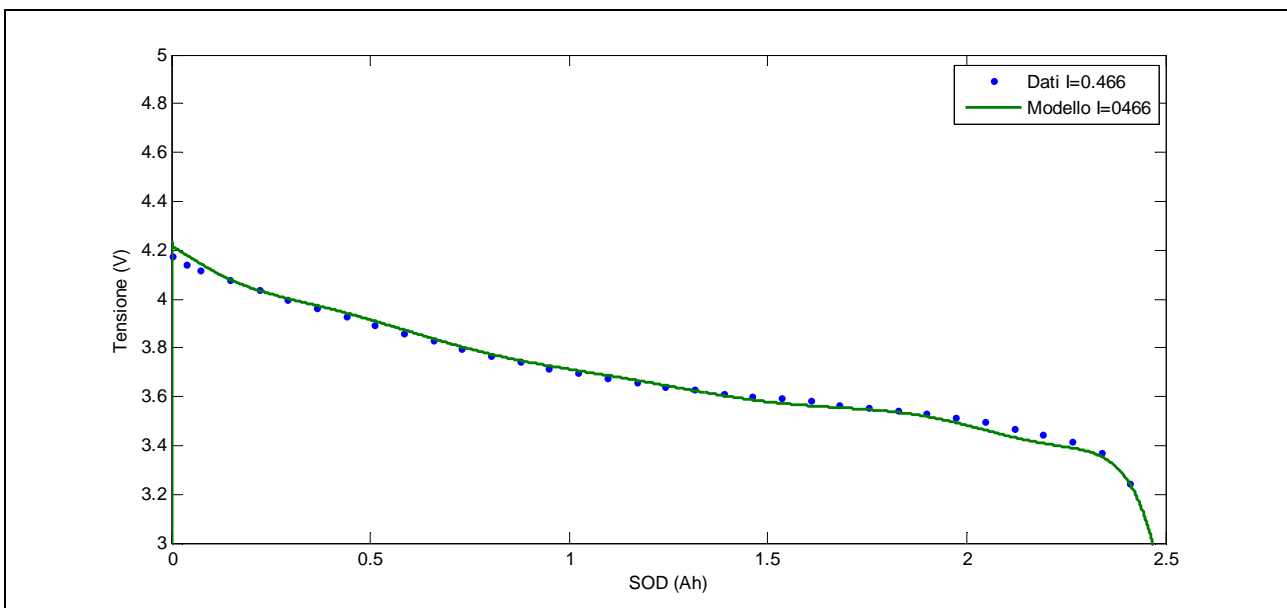
La funzione polinomiale segue molto bene la caratteristica di scarica della curva di riferimento e non si distacca dai dati in nessuna sezione del grafico. Si può notare però, sia nella parte iniziale che nella parte conclusiva del grafico, che i dati tendono ad avvicinarsi al valore di tensione di fine scarica più rapidamente rispetto al modello, questo comporta per il modello dei valori di tensione di uscita, anche nella parte centrale del grafico, leggermente più elevati rispetto ai dati della curva di riferimento.

Comunque, l'errore relativo massimo  $\varepsilon_{\max \%}$  che si commette, si ha per un valore di SOD pari a  $1.802Ah$ , è molto piccolo ed è pari a

$$\varepsilon_{\max \%} = \frac{\varepsilon_{\max}}{V_{nom}} = \frac{3.394 - 3.363}{3.6} \cdot 100 = 0.86\%$$

In cui  $\varepsilon_{\max}$  è la differenza massima, in modulo, tra i dati e il modello e  $V_{nom}$  è la tensione nominale della batteria.

Il grafico di *figura 5.13* compara i dati di scarica con corrente  $I = 0.466A$ , pari ad un quinto della corrente di riferimento, e la curva che ne modella l'andamento.



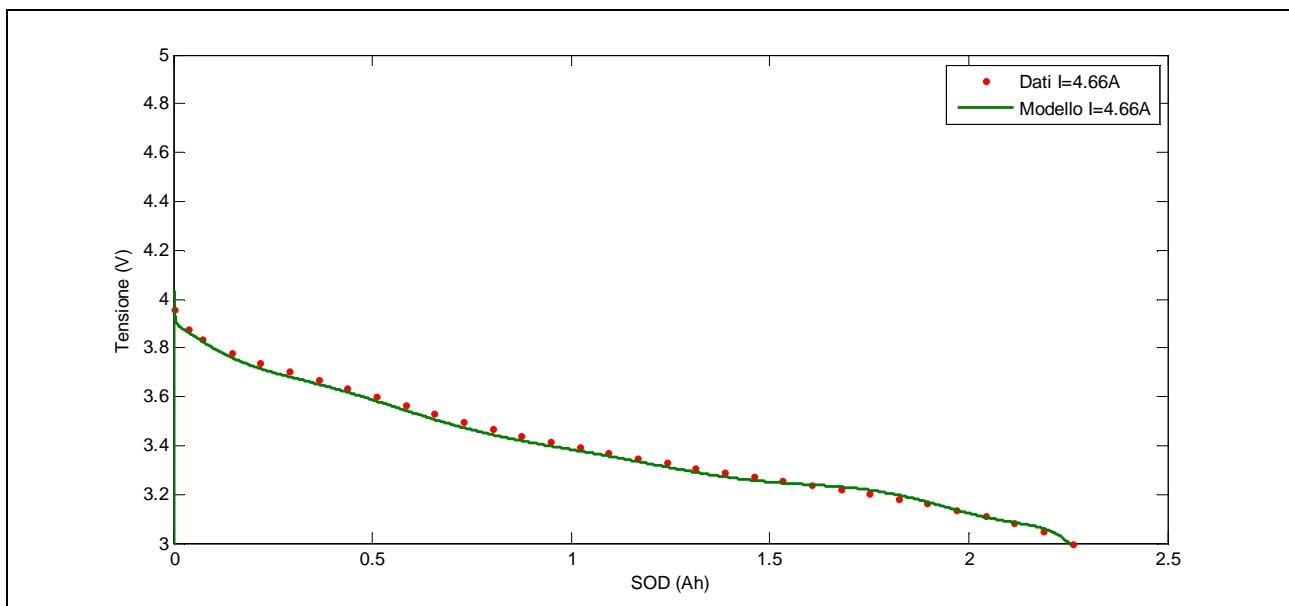
**Figura 5.13 - Confronto tra curva  $i=0.466A$  e modello**

Anche in questo caso la curva del modello segue molto bene i dati sperimentali. Soprattutto nella zona centrale del grafico c'è una parziale sovrapposizione tra i dati e la funzione polinomiale. Una piccola discordanza, invece, è presente a batteria completamente carica, dove la tensione d'uscita del modello è maggiore di quella dei dati. Anche nella parte finale del grafico, con  $SOD > 2Ah$  è presente una piccola discordanza tra modello e dati.

L'errore relativo massimo misurato si ha per un valore di SOD pari a  $2.155Ah$  ed è pari a:

$$\varepsilon_{\max \%} = \frac{\varepsilon_{\max}}{V_{nom}} = \frac{3.456 - 3.421}{3.6} \cdot 100 = 0.97\%$$

Il grafico di *figura 5.14* compara i dati di scarica con corrente  $I = 4.66A$ , pari al doppio della corrente di riferimento, e la curva che ne modella l'andamento.



**Figura 5.14 - Confronto tra curva  $i=4.66A$  e modello**

Come nei casi precedenti il modello non si discosta molto dai dati che modella.

Contrariamente al caso della curva di riferimento, il modello della curva con corrente di scarica  $i=4.66A$  tende ad avere una tensione di uscita leggermente inferiore ai dati sperimentali, almeno fino ad un valore di SOD pari a  $1.5Ah$ , dopo tende ad incrociare il grafico dei dati e ad avere dei valori di tensione di uscita leggermente superiori. Dei tre modelli qui presentati quest'ultimo presenta l'errore relativo più basso, esso infatti è pari a:

$$\varepsilon_{\max \%} = \frac{\varepsilon_{\max}}{V_{nom}} = \frac{3.741 - 3.716}{3.6} \cdot 100 = 0.69\%$$

Si può affermare, quindi, che il modello riesce molto bene, grazie al parametro  $\alpha(i)$ , ad adattarsi ad un vasto campo di correnti di scarica. Il modello può quindi garantire risultati accettabili in simulazioni che prevedono grandi variazioni della corrente di scarica all'interno del vasto range sopra descritto.

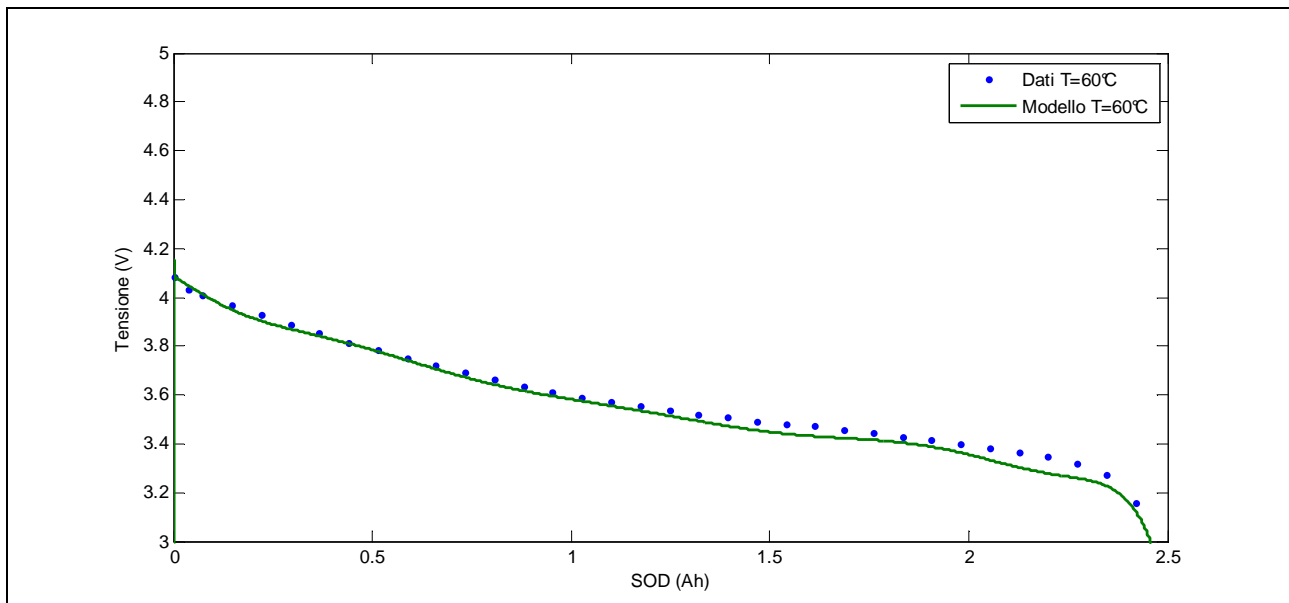


## 5.5 Simulazioni a temperatura costante

Si riportano qui di seguito alcune simulazioni, comparandole con i dati dei datasheet, per valutare la correttezza e l'ampiezza del campo di utilizzo del modello.

Le simulazioni valutano la tensione di uscita della batteria, per una corrente di scarica costante, pari alla corrente di riferimento (2.33A), a differenti temperature di utilizzo.

Il grafico di *figura 5.15* compara i dati di scarica con temperatura  $T = 60^{\circ}\text{C}$  e la curva che ne modella l'andamento.



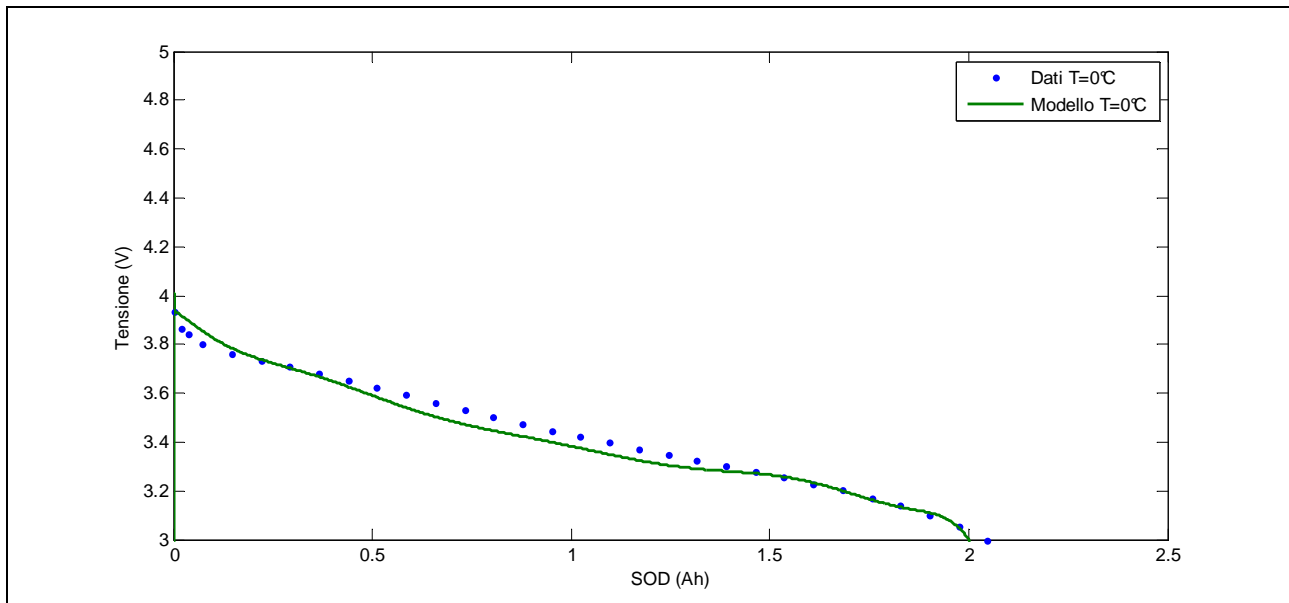
**Figura 5.15 - Confronto tra curva  $T=60^{\circ}\text{C}$  e modello**

Il modello non si discosta molto dai dati, soprattutto nella prima fase di scarica, con la batteria ancora carica, in cui c'è una parziale sovrapposizione tra i due grafici. Per valori di SOD maggiori di  $1.4\text{Ah}$  c'è una piccola discordanza in cui i valori del modello tendono ad essere inferiori ai dati. La discordanza tende ad aumentare nella parte finale del grafico di scarica.

L'errore relativo massimo misurato si ha per un valore di SOD pari a  $2.2\text{Ah}$  ed è pari a:

$$\varepsilon_{\max \%} = \frac{\varepsilon_{\max}}{V_{\text{nom}}} = \frac{3.346 - 3.279}{3.6} \cdot 100 = 1.86\%$$

Il grafico di *figura 5.16* compara i dati di scarica con temperatura  $T = 0^{\circ}\text{C}$  e la curva che ne modella l'andamento.



**Figura 5.16 - Confronto tra curva  $T=0^{\circ}\text{C}$  e modello**

Il modello, contrariamente al caso precedente, tende a discordarsi dai dati nella parte iniziale del processo di scarica, in cui, in un primissimo momento, per valori di SOD minori di  $0.3\text{Ah}$ , i valori del modello sono maggiori rispetto ai dati, poi le due caratteristiche si incrociano e i valori del modello sono inferiori ai dati, in seguito a circa  $\text{SOD}=1.5\text{Ah}$  i valori del modello tendono ad aumentare leggermente incrociandosi e sovrapponendosi ai dati, nella parte finale del processo di scarica.

L'errore relativo massimo misurato si ha per un valore di SOD pari a  $0.73\text{Ah}$  ed è pari a:

$$\varepsilon_{\max \%} = \frac{\varepsilon_{\max}}{V_{\text{nom}}} = \frac{3.534 - 3.473}{3.6} \cdot 100 = 1.69\%$$

Il seguente di *figura 5.17* compara i dati di scarica con temperatura  $T = -10^{\circ}\text{C}$  e la curva che ne modella l'andamento.

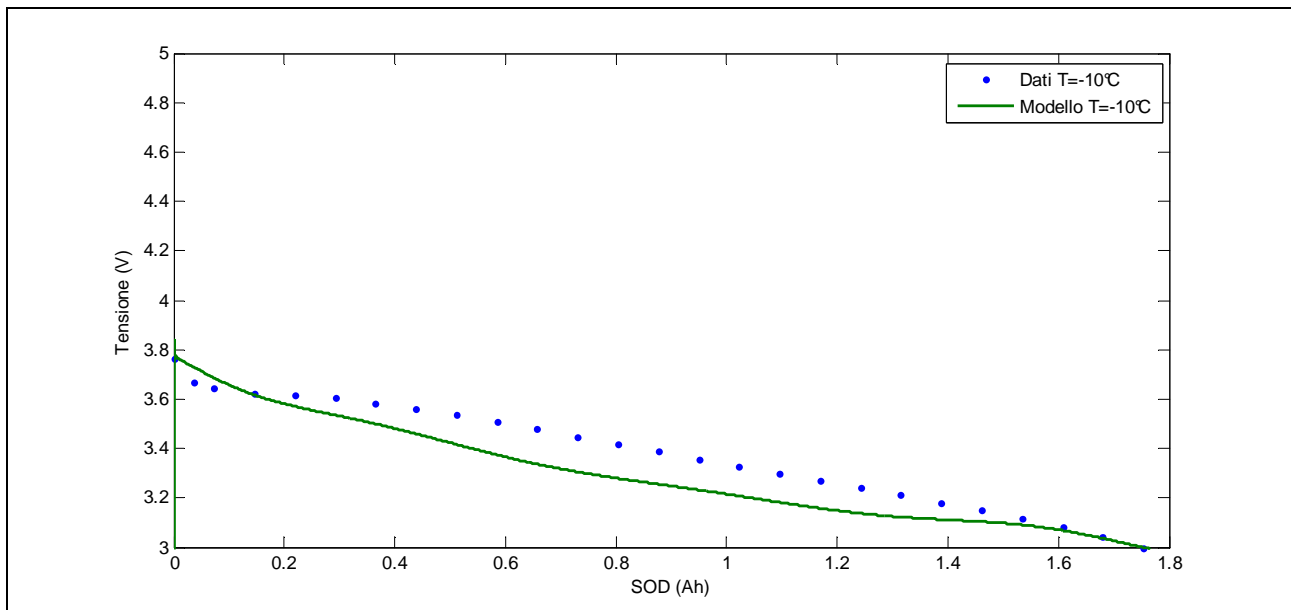


Figura 5.17 - Confronto tra curva T=-10°C e modello

Il modello perde molta accuratezza. Non vi è corrispondenza tra i dati e i valori calcolati dal modello. Soprattutto nella parte centrale la differenza tra i due tipi di valori è molto alta. Solamente nella parte conclusiva della curva di scarica, per valori di SOD maggiori di 1.6 Ah vi è una certa sovrapposizione delle due curve.

Di tutti i modelli presentati nel capitolo, quest'ultimo presenta l'errore relativo di gran lunga più alto, esso infatti è pari, per un valore di SOD=0.73Ah, a:

$$\varepsilon_{\max \%} = \frac{\varepsilon_{\max}}{V_{nom}} = \frac{3.448 - 3.305}{3.6} \cdot 100 = 4\%$$

Il modello, grazie ai parametri  $\beta(T)$  e  $\Delta E(T)$ , riesce ad adattarsi alle variazioni di temperatura interna della batteria. Purtroppo, contrariamente a ciò che accade con le variazioni di corrente di scarica, il modello non riesce ad adattarsi in modo completo ed uniforme. Se alle alte temperature ( $60^{\circ}\text{C}$ ) la sovrapposizione tra dati e modello è quasi totale, alle basse temperature ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ) ciò non accade, in particolar modo a  $-10^{\circ}\text{C}$  in cui non vi è quasi nessuna corrispondenza tra i dati e il modello. Si può concludere quindi, che i  $0^{\circ}\text{C}$  rappresentano il limite inferiore di temperatura in cui è possibile utilizzare il seguente modello per effettuare delle simulazioni a temperature variabili.

## Capitolo 6 - Analisi delle prestazioni

### Introduzione

La ricerca scientifica e tecnica attorno agli accumulatori elettrochimici si è molto sviluppata negli ultimi anni, anche grazie alla crescente richiesta di veicoli elettrici o ibridi e alla necessità di garantirne prestazioni paragonabili a quelle fornite dai veicoli con motori endotermici. Dalle batterie al piombo, pesanti e poco prestazionali, si è passati alle batterie metallo-idruri, al nickel-sodio, e infine al litio.

Tutti questi passaggi hanno visto la diminuzione della massa e l'aumento delle prestazioni dei nuovi accumulatori, che oggi consentono alle nuove auto elettriche di soddisfare le esigenze di mobilità urbana e metropolitana.

I veicoli elettrici a batteria (BEV) potrebbero garantire una mobilità sostenibile con livelli di efficienze energetica molto elevata.

Per quanto riguarda le emissioni, i veicoli elettrici non producono inquinamento nel luogo di utilizzo ma possono inquinare per via indiretta attraverso le centrali di produzione dell'energia elettrica, qualora esse sia alimentate da combustibili fossili. In ogni caso il controllo e la riduzione delle emissioni delle centrali sono molto più facili da realizzare rispetto a quello del parco autovetture. Inoltre il loro impatto ambientale potrebbe essere ridotto di molto in previsione di un massiccio utilizzo di fonti rinnovabili nel ciclo di ricarica.

Purtroppo, nonostante i notevoli vantaggi tipici della trazione elettrica (silenziosità, riduzione delle vibrazioni, caratteristica ottimale coppia/velocità), esistono delle limitazioni che hanno ostacolato fino ad oggi, e limiteranno fortemente nel prevedibile futuro, la diffusione commerciale dei veicoli elettrici, tra cui il costo elevato delle batterie (costo che potrebbe però ridursi con una maggiore diffusione di questi veicoli) ma soprattutto i tempi di ricarica molto lunghi che richiedono diverse ore e la scarsa autonomia dovuta alla limitata capacità di accumulo di energia.

Se ne deduce che, nell'attuale stato di sviluppo, sarebbe possibile la diffusione dei veicoli elettrici solo in ambito del trasporto urbano in cui la maggior parte delle percorrenze giornaliere non superano i *50km*.

## 6.1 Veicolo elettrico

Nel seguente capitolo si cercherà di accoppiare al modello circuitale della batteria agli ioni di litio, un semplice modello di un'automobile a trazione elettrica, allo scopo di valutare caratteristiche, prestazioni e andamenti delle grandezze elettriche, del modello circuitale in esame, in un regime di corrente di scarica variabile che sia, il più possibile, prossimo ad una situazione reale di utilizzo.

Come la maggior parte dei progetti di elettrificazione di autoveicoli, si comincerà con la scelta di una vettura convenzionale, eliminando il motore endotermico e le apparecchiature non necessarie sostituendole con un motore elettrico, il sistema di regolazione ed infine il pacco batterie.

Nella modellizzazione si è fatto riferimento alla Prius, prodotta dalla casa automobilistica giapponese Toyota. La vettura, attualmente leader sul mercato nel segmento delle automobili ibride, verrà immessa sul mercato in una versione plug-in entro la fine del 2011.

La Toyota Prius possiede le caratteristiche fisiche elencate nella *tabella 6.1*:

Massa in ordine di marcia ( $M$ )	1488kg
Lunghezza	4.460m
Larghezza	1.745m
Altezza	1.490m
Superficie frontale	2.60m <sup>2</sup>
Coefficiente aerodinamico ( $C_D$ )	0.26
Coefficiente di attrito volvente ( $C_v$ )	0.009

**Tabella 6.1 - Caratteristiche fisiche Toyota Prius**

La massa indicata è comprensiva di un passeggero del peso di 80kg, ed un pacco batterie del peso approssimativo di 250kg.

La determinazione dei valori di potenza che occorre fornire al motore elettrico nelle varie situazioni di moto, riveste una grande importanza ai fini del dimensionamento del pacco di batterie.

Si ricorda che la potenza fornita al motore è destinata a contrastare quattro fenomeni fisici diversi che, generalmente, si oppongono all'avanzamento dell'autovettura.

- la forza di resistenza alla penetrazione offerta dall'aria (resistenza aerodinamica)
- la forza di resistenza offerta dal rotolamento delle ruote sul terreno (attrito volvente)
- la forza d'inerzia nelle accelerazioni
- la forza di gravità nel superamento dei dislivelli di quota.

Tutti i vettori elencati hanno la stessa direzione del vettore velocità del veicolo. Considerando come verso di riferimento quello contrario al vettore velocità, delle forze sopra elencate verranno calcolati solamente i moduli. Tali forze avranno moduli positivi se si oppongono al moto, negativi se lo favoriscono. La resistenza aerodinamica e l'attrito volvente, essendo fenomeni dissipativi, si opporranno sempre al moto quindi i loro moduli saranno sempre positivi.

La forza di inerzia e la forza di gravità, invece, possono, in determinate condizioni, favorire il moto ed avere moduli negativi. Durante un rallentamento o percorrendo una strada in discesa, è possibile, grazie alla reversibilità del motore elettrico, recuperare l'energia cinetica e l'energia potenziale, che un normale veicolo dissiperebbe in calore attraverso i freni. In un veicolo elettrico, il motore, infatti, può esser fatto funzionare, in queste specifiche condizioni, da generatore elettrico, che frenando il veicolo o opponendosi alla forza di gravità, trasforma l'energia cinetica e potenziale persa dal veicolo in energia elettrica, che verrà utilizzata per ricaricare le batterie. Questo fa sì che il veicolo elettrico abbia un consumo medio più basso e quindi l'autonomia sia più elevata.

### 6.1.1 Resistenza aerodinamica

La resistenza aerodinamica è quella forza che si oppone al movimento di un corpo in un fluido, in particolare in un aeriforme.

Un corpo che si muove in un fluido scambia con il fluido stesso delle forze dovute alla viscosità di quest'ultimo. La resistenza è la componente della risultante di queste forze nella direzione del vettore velocità del corpo e nel verso contrario.

L'entità della resistenza aerodinamica dipende dalla natura del fluido, dalla velocità e dalla forma geometrica del corpo.

La relazione che permette di ricavare la forza di penetrazione dell'automezzo necessaria per vincere la resistenza dell'aria è:

$$F_a = \frac{1}{2} C_D S \rho v^2 \quad [N]$$

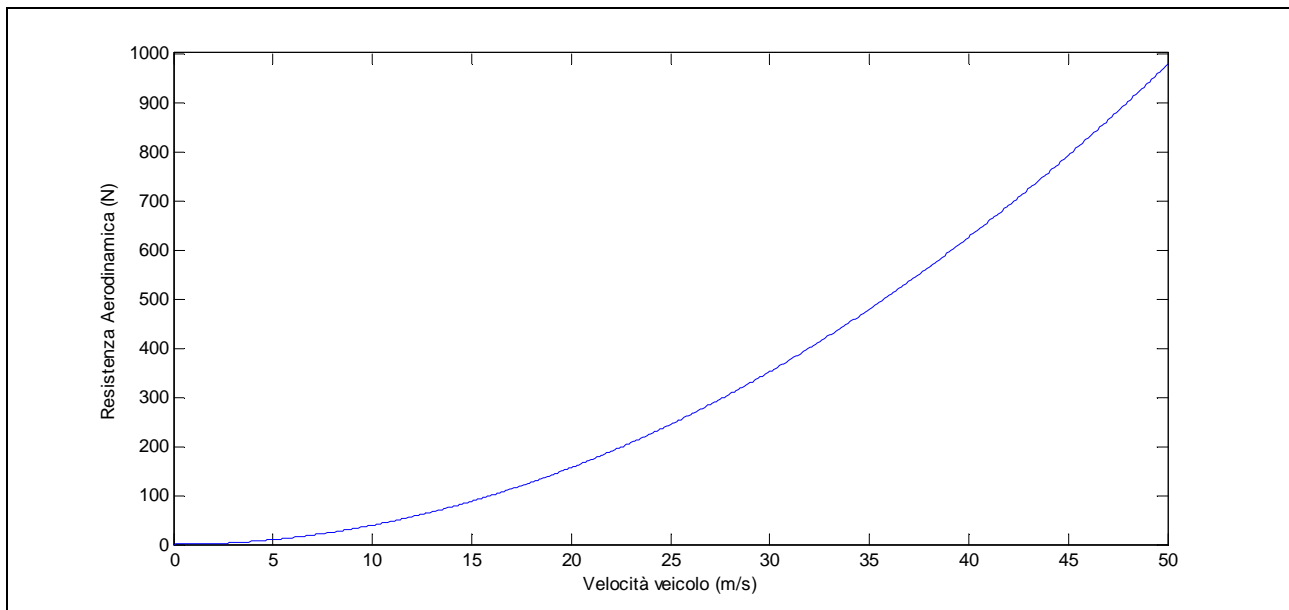
Dove :

- $C_D$  è il coefficiente di resistenza aerodinamica
- $S$  è la superficie frontale ( $m^2$ )
- $\rho$  è la densità dell'aria (Aria  $25^\circ C$ ,  $1atm$   $\rho = 1.184 kg/m^3$ )
- $v$  è la velocità del veicolo ( $m/s$ )

Il coefficiente di resistenza aerodinamica è un coefficiente adimensionale che misura la resistenza aerodinamica di un corpo in moto in un fluido. Dipende esclusivamente dalla forma del corpo ed è indipendente dalla sezione o dalla velocità cui viene effettuato il moto. La superficie frontale rappresenta l'area della sezione di riferimento dell'oggetto ortogonale alla direzione del moto. La densità dell'aria, dipende dalla temperatura, ed essendo l'aria un gas, anche dalla pressione. Nei calcoli si è scelto di utilizzare un valore costante di densità dell'aria, per la temperatura di  $25^\circ C$  ed alla pressione di  $1atm$ .

La *figura 6.1* mostra l'andamento parabolico della resistenza dell'aria in funzione della velocità del veicolo:





**Figura 6.1 - Resistenza aerodinamica**

### 6.1.2 Attrito volvente

La forza resistente è dovuta all'attrito esercitato dal rotolamento dei pneumatici sul terreno.

Tale resistenza in linea di principio non dipende dalla velocità dell'autovettura, in quanto la zona di contatto delle ruote sul terreno, istante per istante, è ferma rispetto al suolo, pur essendo sempre diversa rispetto al pneumatico. Essa però dipende in modo diretto dall'area di contatto tra la ruota ed il terreno. Se la ruota fosse molto rigida, allora la zona di contatto con il terreno sarebbe una sottile linea di piccolo spessore e di area piccola.

Il valore della resistenza è all'incirca proporzionale al peso che grava sulle ruote attraverso l'area della superficie di contatto del pneumatico sul terreno. Infatti, maggiore è il peso e maggiore sarà l'area di contatto per lo schiacciamento dei pneumatici.

Per completezza occorre considerare inoltre, che su di un piano inclinato (vedi *figura 6.2*), la forza peso si ripartisce in due componenti, una componente parallela al piano che tenderà a portare la vettura ad una quota più bassa, ed una componente, perpendicolare al piano ( $F_{\perp}$ ) che tenderà a spingere il veicolo contro il piano e che influisce sulla determinazione dell'attrito volvente. Tale componente è proporzionale alla massa del corpo e al coseno dell'angolo di inclinazione del piano.

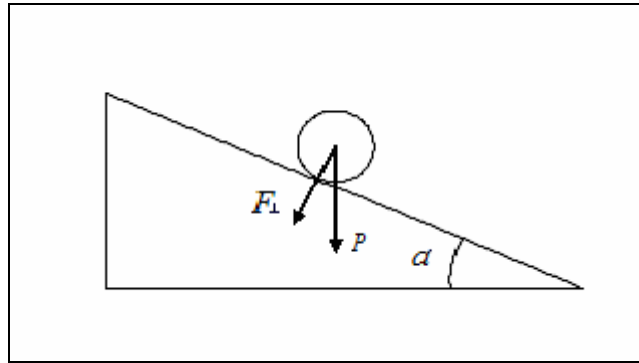


Figura 6.2 - Componente normale al piano

La relazione generale che permette di ricavare la forza necessaria per vincere la resistenza al rotolamento è:

$$F_r = C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha \quad [N]$$

Dove :

- $C_v$  è il coefficiente di attrito volvente
- $M$  è la massa del veicolo in ordine di marcia (  $kg$  )
- $g$  è l'accelerazione di gravità (  $9.81m/s^2$  )
- $\alpha$  è l'angolo di inclinazione del piano stradale

Esiste però un effetto secondario che causa un leggero aumento dell'attrito volvente all'aumentare della velocità dovuto principalmente alla maggiore deportanza aerodinamica sul corpo vettura. Tale componente crea un incremento della forza resistente pari a circa il 10% ad una velocità di 50km/h e del 50% per una velocità pari a 110km/h.

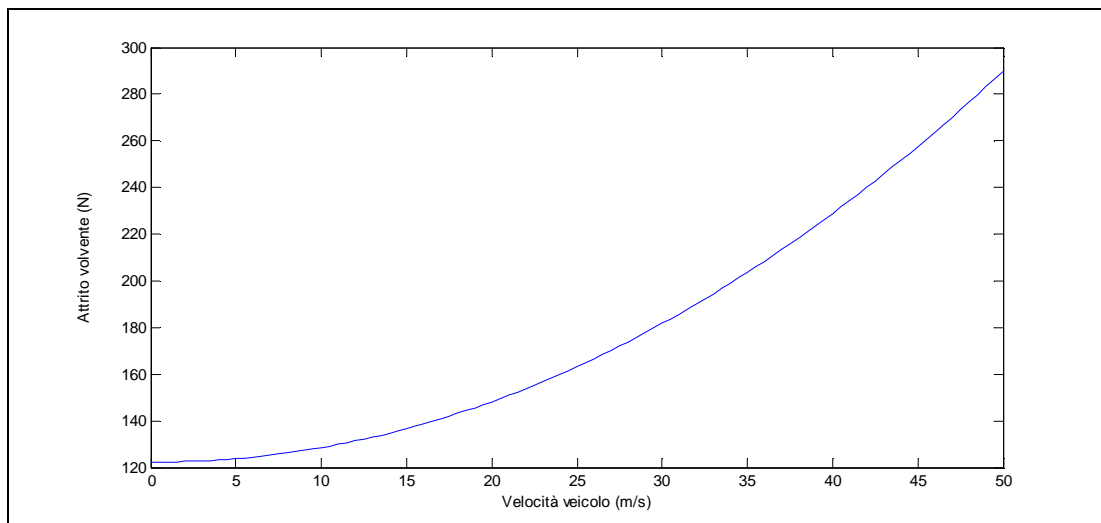
Grazie alla conoscenza di tali incrementi è possibile ricavare una semplice legge empirica in grado di approssimare il fenomeno:

$$F_r = C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha - 0.0871v + 0.0687v^2 \quad [N]$$

Dove :

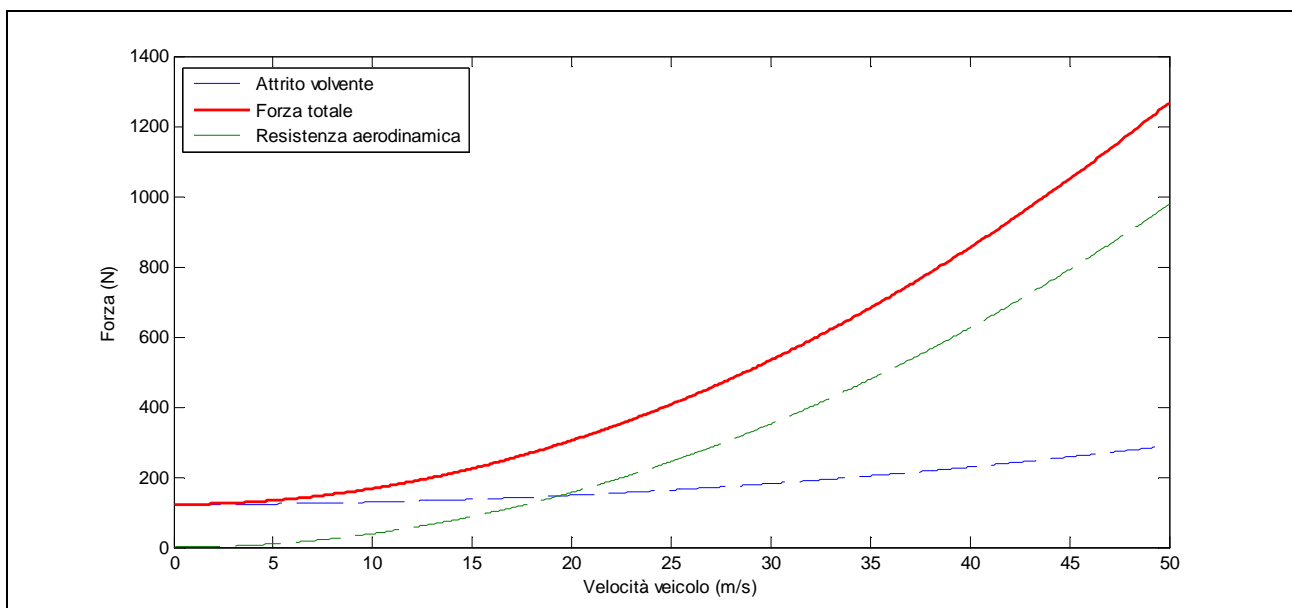
- $v$  è la velocità del veicolo (  $m/s$  )

La *figura 6.3* mostra l'andamento parabolico dell'attrito volvente in funzione della velocità del veicolo:



**Figura 6.3 - Attrito volvente**

La somma delle due componenti di attrito, resistenza aerodinamica e attrito volvente, rappresentano la forza che occorre contrastare per mantenere la vettura ad una velocità costante (in assenza di accelerazione e dislivelli di quota). La *figura 6.4* mostra l'andamento della somma delle due componenti in funzione della velocità del veicolo:



**Figura 6.4 - Forza richiesta per mantenere velocità costante**

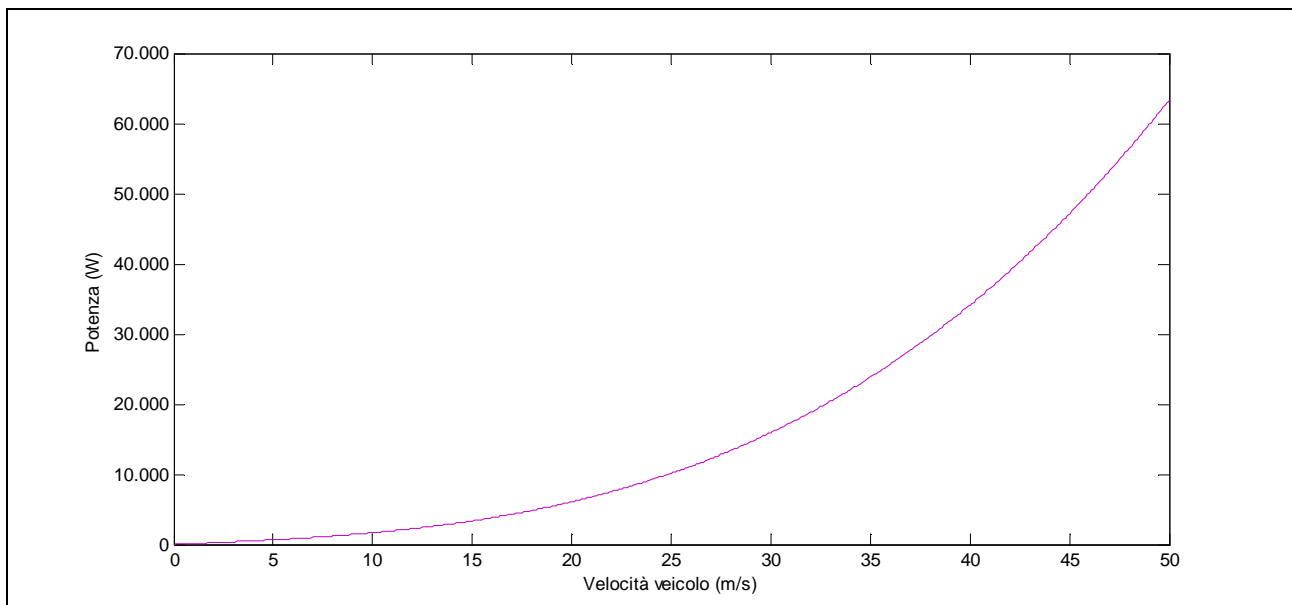
Dalla analisi della *figura 6.4* si nota che a basse/medie velocità, fino a circa  $20 \text{ m/s}$  ( $72 \text{ km/h}$ ), la componente preponderante di resistenza al moto, è data dalla forza di attrito volvente. Ciò è dovuto al valore iniziale di attrito volvente che anche a velocità nulla è diverso da zero. A velocità più elevate, invece, la componente di resistenza al moto più preponderante è la resistenza aerodinamica, che presenta un termine di secondo grado molto più grande rispetto all'attrito volvente.

E' possibile calcolare la potenza istantanea netta alle ruote, necessaria per mantenere tali velocità costanti tramite la seguente formula:

$$P_r = (F_a + F_r)v \quad [W]$$

Essendo sia  $F_a$  che  $F_r$  funzioni quadratiche della velocità, la potenza  $P_r$  sarà un polinomio di terzo grado funzione della velocità.

La *figura 6.5* mostra l'andamento della potenza netta alle ruote in funzione della velocità del veicolo:



**Figura 6.5 - Potenza netta alle ruote**

### 6.1.3 Forza di inerzia e di gravità

La forza d'inerzia interviene tutte le volte che si ha un cambio di velocità, cioè un'accelerazione o decelerazione; la forza di gravità agisce quando l'autovettura deve superare un dislivello.

Entrambe le forze sono direttamente proporzionali alla massa dell'auto, cioè al suo peso complessivo

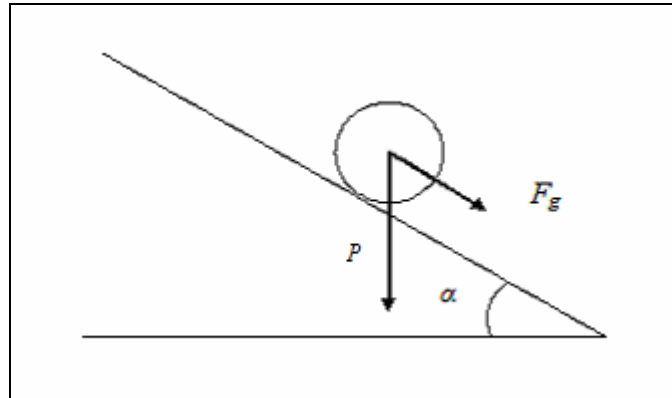
Teoricamente il lavoro medio sviluppato da queste forze dovrebbe essere nullo, poiché l'energia spesa in accelerazione o in salita viene restituita in fase di decelerazione o in discesa. Con la frenatura a recupero, è possibile recuperare una parte di questa energia e trasformarla in energia elettrica per ricaricare, in parte, le batterie. Ciò è quello che si realizza proprio nelle vetture elettriche, sfruttando la reversibilità del motore elettrico, che in frenatura si comporta come un generatore. Nella pratica, però, ciò avviene solo in modo molto ridotto perché la maggior parte dell'energia viene dissipata sotto forma di calore negli attriti.

La forza di inerzia ( $F_i$ ), che occorre contrastare per poter imprimere al veicolo una determinata accelerazione  $a$ , è data semplicemente dal secondo principio della dinamica:

$$F_i = M \cdot a \quad [N]$$

Il modulo di tale forza sarà positivo, e quindi si opporrà al moto, se l'accelerazione sarà positiva nella direzione e nel verso del vettore velocità e cioè nel caso in cui il veicolo tende ad aumentare la propria velocità istantanea. La forza di inerzia avrà modulo negativo, quando l'accelerazione avrà stessa direzione ma verso opposto alla velocità, quindi quando il veicolo tenderà a diminuire la propria velocità istantanea.

Per il calcolo della forza di gravità che occorre contrastare per permettere alla vettura di percorrere una strada in salita, si approssimerà tale percorso come un piano inclinato (vedi *figura 6.6*).



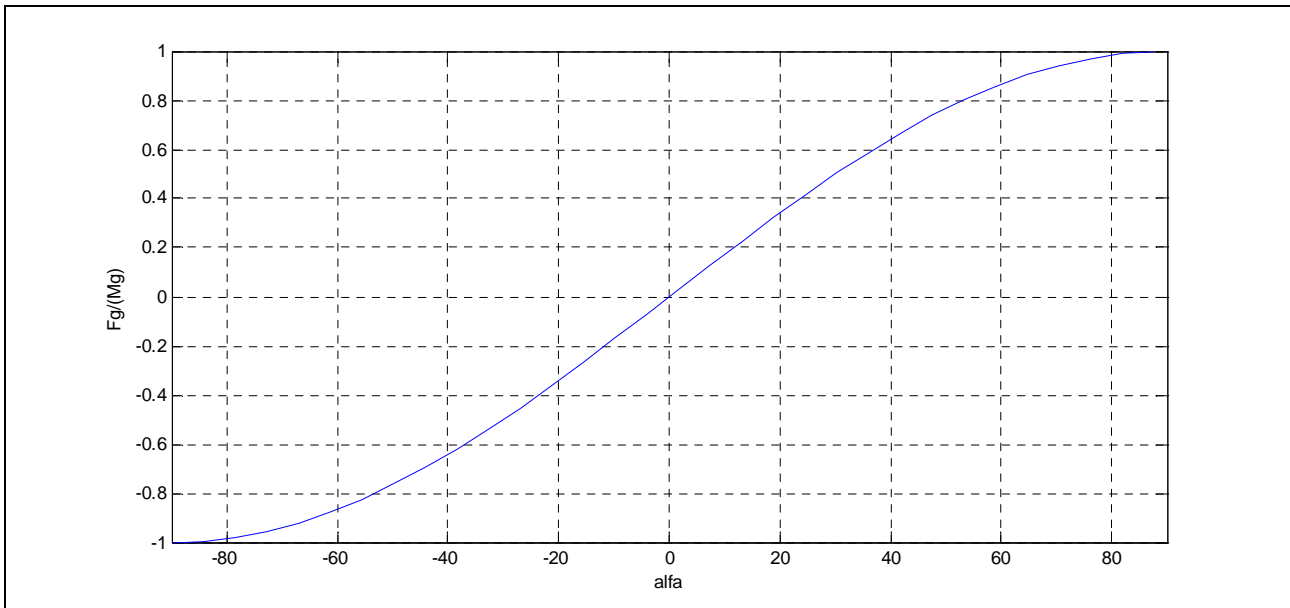
**Figura 6.6 - Componente parallela al piano**

Considerando  $\alpha$  l'inclinazione del piano stradale, la forza necessaria per trainare il veicolo lungo tale percorso è data dalla seguente formula:

$$F_g = M \cdot g \cdot \sin \alpha \quad [N]$$

Tale forza risulta essere proporzionale alla massa, tramite l'accelerazione di gravità  $g$ , ma risulta essere una funzione sinusoidale dell'angolo di inclinazione del piano inclinato  $\alpha$ . Il modulo sarà positivo (si oppone al moto) se il verso della velocità tende a far aumentare la quota del veicolo (salita  $\rightarrow 0 < \sin \alpha < 90^\circ$ ), negativo, se il verso della velocità tende a far diminuire la quota (discesa  $\rightarrow -90^\circ < \sin \alpha < 0^\circ$ )

Naturalmente, essendo  $\alpha$  limitato tra i valori di  $-90^\circ$  e  $90^\circ$  (parete verticale), la funzione sarà rappresentata da una semi sinusoide di ampiezza  $M \cdot g$ , come rappresentato in *figura 6.7*



**Figura 6.7 - Andamento della componente della forza di gravità**

Come nel caso della resistenza aerodinamica e dell'attrito volvente, è possibile calcolare la potenza istantanea netta alle ruote necessaria per imprimere accelerazioni al veicolo ( $P_a$ ) e per trainarlo lungo un percorso in salita ( $P_g$ ), tramite le seguenti formule:

$$-P_i = F_i \cdot v \quad [W]$$

$$-P_g = F_g \cdot v \quad [W]$$

Dove :

-  $v$  è la velocità istantanea del veicolo (  $m/s$  )

Essendo  $F_i$  e  $F_g$  indipendenti dalla velocità, le potenze  $P_i$  e  $P_g$  saranno funzioni lineari della velocità del veicolo.

### 6.1.4 Potenza totale netta

La potenza totale netta che occorre fornire al veicolo per muoversi, in qualsiasi condizione di moto, è rappresentata dalla somma delle potenze necessarie per vincere tutti gli elementi di ostacolo al moto che si sono descritte nelle pagine precedenti. La relazione completa è espressa tramite la seguente formula:

$$P_{tot,n} = P_r + P_i + P_g$$

$$\Downarrow$$

$$P_{tot,n} = \left[ \underbrace{\left( \frac{1}{2} C_D S \rho \cdot v^2 \right)}_{F_a} + \underbrace{\left( C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha - 0.0871 \cdot v + 0.0687 \cdot v^2 \right)}_{F_r} + \underbrace{(M \cdot a)}_{F_i} + \underbrace{(M \cdot g \cdot \sin \alpha)}_{F_g} \right] \cdot v$$

La potenza totale netta ( $P_{tot,n}$ ) è una funzione polinomiale di terzo grado dipendente dalla variabile velocità ( $v$ ) e dai seguenti parametri:

- parametri fisici del veicolo:

- $M$  massa del veicolo
- $C_D$  coefficiente di resistenza aerodinamica
- $S$  superficie frontale
- $C_v$  coefficiente di attrito volvente

- parametri dinamici del veicolo

- $a$  accelerazione del veicolo



- parametri ambientali

- $g$  accelerazione di gravità
- $\rho$  densità dell'aria
- $\alpha$  inclinazione del piano stradale

Per poter limitare la potenza richiesta dal veicolo e quindi la potenza erogata dalle batterie, occorre agire oltre che sulla velocità anche sui parametri.

Sicuramente non è possibile agire sui parametri ambientali e, dopo la sua costruzione, nemmeno sui parametri fisici del veicolo.

Per limitare quindi la richiesta di potenza occorre limitare le prestazioni del veicolo in velocità ed accelerazione.

La potenza, e di conseguenza l'energia, che si richiede al sistema di alimentazione (batterie), non è uguale alla potenza totale netta, necessaria a contrastare le forze che si oppongono al moto, ma occorre considerare, per poter calcolare la potenza che realmente viene richiesta alle batterie, tutti i rendimenti elettrici (sistema di controllo delle batterie, motore elettrico..), meccanici (sistema di trasmissione, differenziale...) e eventuali consumi di energia per alimentare eventuali servizi ausiliari ( climatizzazione, illuminazione...).

La determinazione del rendimento di un veicolo elettrico in ogni sua situazione di funzionamento risulterebbe un calcolo complesso, laborioso e che esula dagli obiettivi dell'elaborato. E' possibile invece determinare un rendimento medio di utilizzo, costante nel tempo, che rappresenti in modo adeguato tutte le perdite interne.

Utilizzando come riferimento la *figura 6.8* che schematizza i principali componenti interni di un veicolo elettrico, è possibile stabilire per ognuno di esso un rendimento medio e calcolare così il rendimento medio totale tra il pacco batterie e le ruote.

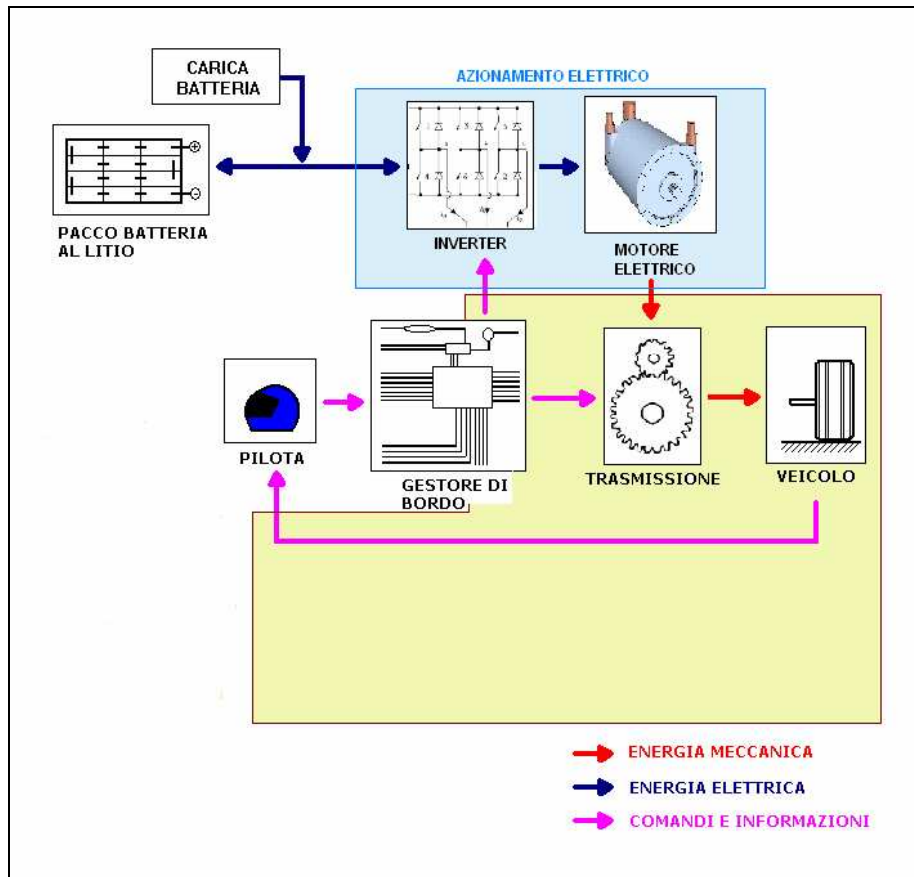


Figura 6.8 - Schema interno di un veicolo elettrico

- L'inverter trasforma l'energia elettrica in corrente continua in energia in corrente alternata trifase, regolando ampiezza e frequenza della tensione di uscita permettendo la regolazione del motore elettrico. L'inverter viene controllato dal gestore di bordo, in base alle informazioni ricevute dal guidatore. Inoltre durante la fase di frenatura a recupero, l'inverter funziona da raddrizzatore ed alimenta in corrente continua il carica batterie che a sua volta ricarica la cella. Il rendimento tipico di un inverter è pari a circa:

$$\eta_{inv} = 95\%$$

- Il motore elettrico generalmente utilizzato sui veicoli elettrici è realizzato con una macchina ad induzione trifase, controllato dall'inverter tramite la regolazione di frequenza e ampiezza della tensione trifase che lo alimenta. Inoltre durante la fase di frenatura è in grado, di fungere da generatore e fornire energia per poter ricaricare le batterie. Il rendimento tipico per motori a induzione di taglia media (decine di kW) è pari a circa:

$$\eta_{mot} = 90\%$$

- La trasmissione ha il compito di trasferire la potenza generata dal motore alle ruote ed è realizzata attraverso un ingranaggio a velocità fissa. La facilità con cui è possibile regolare la velocità di rotazione del motore elettrico rende inutile l'utilizzo di un cambio di velocità. L'assenza di tale organo di trasmissione ( e quindi anche della frizione) aumenta notevolmente il rendimento della trasmissione che infatti può essere stimata per valori pari a circa:

$$\eta_{tra} = 94\%$$

- Il gestore di bordo, elabora le richieste ricevute dal guidatore e coordina gli organi di trasmissione e il motore. Agendo sull'inverter può regolare la velocità di rotazione del motore. L'assorbimento di energia da parte del gestore di bordo può essere trascurata ipotizzando un rendimento unitario.
- Il carica batterie, utilizza l'energia recuperata dal veicolo durante la fase di frenatura per ricaricare il pacco di batterie. Il carica batterie invece non interviene durante la fase in cui la batteria eroga energia, quindi il rendimento del carica batterie non va considerato durante la fase di scarica. Il rendimento tipico dei carica batterie per le batterie agli ioni di litio è circa:

$$\eta_{c.bat} = 80\%$$

Il rendimento totale dell'automobile, in fase di scarica della batteria, può così essere calcolato come il prodotto dei rendimenti dei vari componenti interposti tra la batteria e le ruote:

$$\eta_{tot,scar} = \eta_{inv} \cdot \eta_{mot} \cdot \eta_{tra} = 0.95 \cdot 0.90 \cdot 0.94 = 0.804$$

Il rendimento di un'auto elettrica è molto elevato se paragonato ai rendimenti delle automobili munite di motore endotermico. Il rendimento di tali motori, infatti, non superano il 25% nel caso del motore alimentato a benzina (ciclo Otto), e il 40% nel caso di motore alimentato a gasolio (ciclo Diesel).

Durante invece la fase di carica, tramite il recupero di una parte di energia cinetica e potenziale in frenatura, occorre calcolare il rendimento tra l'energia cinetica che dalle ruote, al netto delle perdite

per attriti, viene trasformata in energia elettrica per poter ricaricare le batterie. Tale rendimento può essere calcolato moltiplicando il rendimento totale in fase di scarica, trovato prima, per il rendimento del carica batterie:

$$\eta_{tot,fren} = \eta_{tot,scar} \cdot \eta_{c.bat} = 0.804 \cdot 0.08 = 0.643$$

Anche se teoricamente è possibile recuperare, al netto dei rendimenti, circa il 64% dell'energia cinetica e potenziale del veicolo elettrico, occorre considerare che anche in presenza di vasti spazi di frenata, situazione molto rara in percorsi urbani, la frenatura elettrica non sempre è in grado di garantire il rispetto degli spazi di arresto. Per questo motivo tutte le auto elettriche sono fornite anche di un sistema di frenatura meccanica che agisce integrando la frenatura elettrica a recupero. Per questo motivo occorre ridurre ulteriormente l'energia utile che carica le batterie durante la frenatura a recupero. Secondo le statistiche, un impianto di frenatura a recupero di un veicolo elettrico recupera circa il 67% dell'energia durante la frenata, mentre la restante energia viene dissipata dai freni meccanici. Il rendimento totale quindi del processo di carica dovuto alla frenatura elettrica a recupero di energia è pari a:

$$\eta_{tot,car} = \eta_{tot,fren} \cdot 0.67 = 0.643 \cdot 0.67 = 0.431$$

## 6.2 Costruzione modello veicolo elettrico

La richiesta energetica che il veicolo elettrico rappresenta per le batterie, è stata modellizzata tramite un generatore ideale di corrente elettrica controllato, come si vede in figura 6.9, che determina la corrente di scarica che viene richiesta alla batteria.

L'andamento della velocità durante la marcia viene impostato attraverso il blocco indicato con il nome *Velocità*, mentre il blocco indicato con il nome *Veicolo* controlla il generatore pilotato che rappresenta la corrente di scarica del pacco batterie che è rappresentato con il blocco *Batterie*.

I listati dei tre blocchi sono riportati nell'*Appendice*

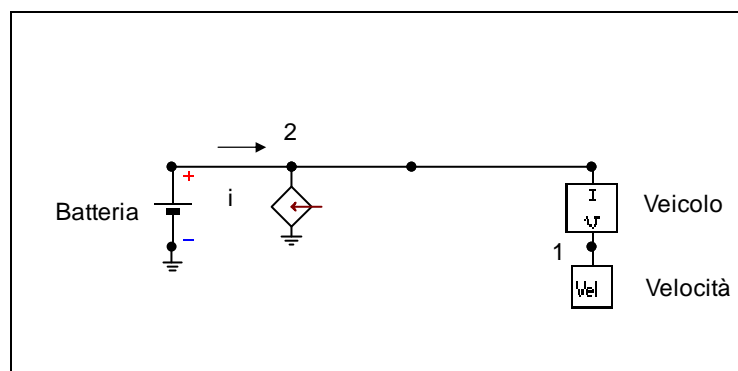


Figura 6.9 - Modello veicolo elettrico

### 6.2.1 Modello velocità

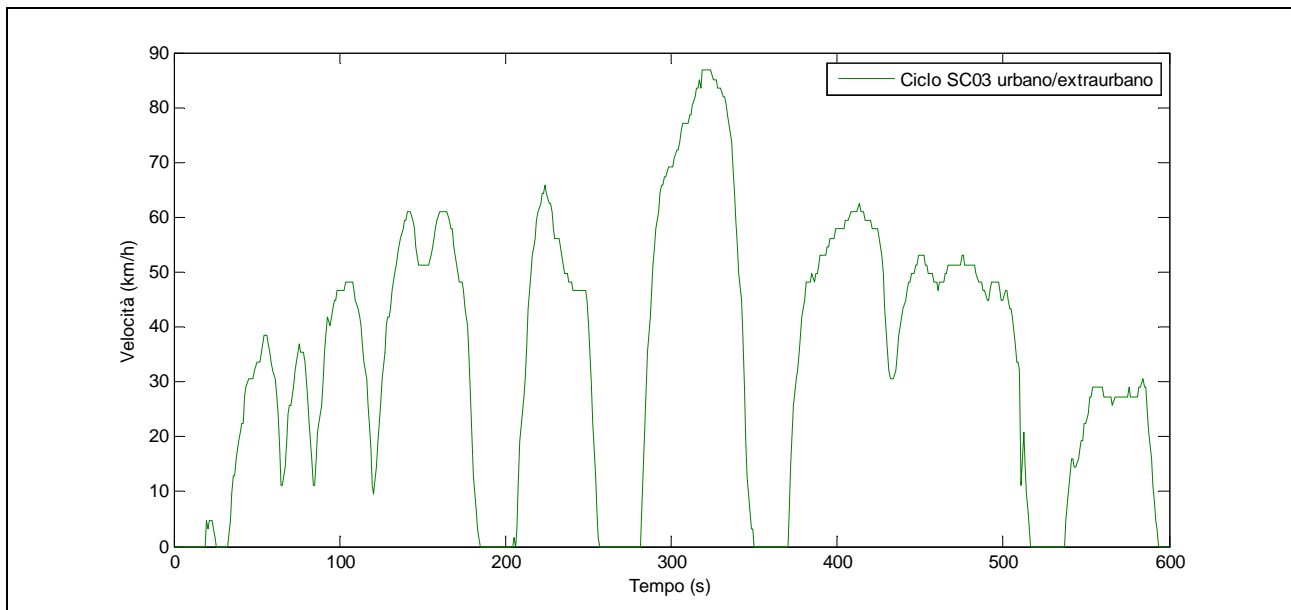
La velocità del veicolo viene impostata attraverso blocco *Velocità* di figura 6.9. Tale blocco non ha nessun ingresso in quanto viene programmato manualmente in modo da dare in uscita, istante per istante, la velocità voluta che risulta essere così una funzione del tempo, che è una variabile interna del software (per questo motivo non occorrono ingressi al blocco).

Per avere un valido raffronto delle prestazioni delle batterie, si è scelto di utilizzati due modalità di guida differenti per la stima del fabbisogno energetico della vettura. Le due modalità di guida si basano, anche se con qualche differenza, sui dati utilizzati dall'ente statunitense *EPA* per la

misurazione delle emissioni di automobili e autocarri leggeri. Tali dati sono reperibili nella seguente pagina web [www.epa.gov/OMS/sftp.htm#cycles](http://www.epa.gov/OMS/sftp.htm#cycles)

Il primo ciclo di guida utilizzato, *SC03 Drive Cycle*, simula un ciclo di guida urbano/extraurbano.

In *figura 6.10* è rappresentato l'andamento della velocità nel tempo

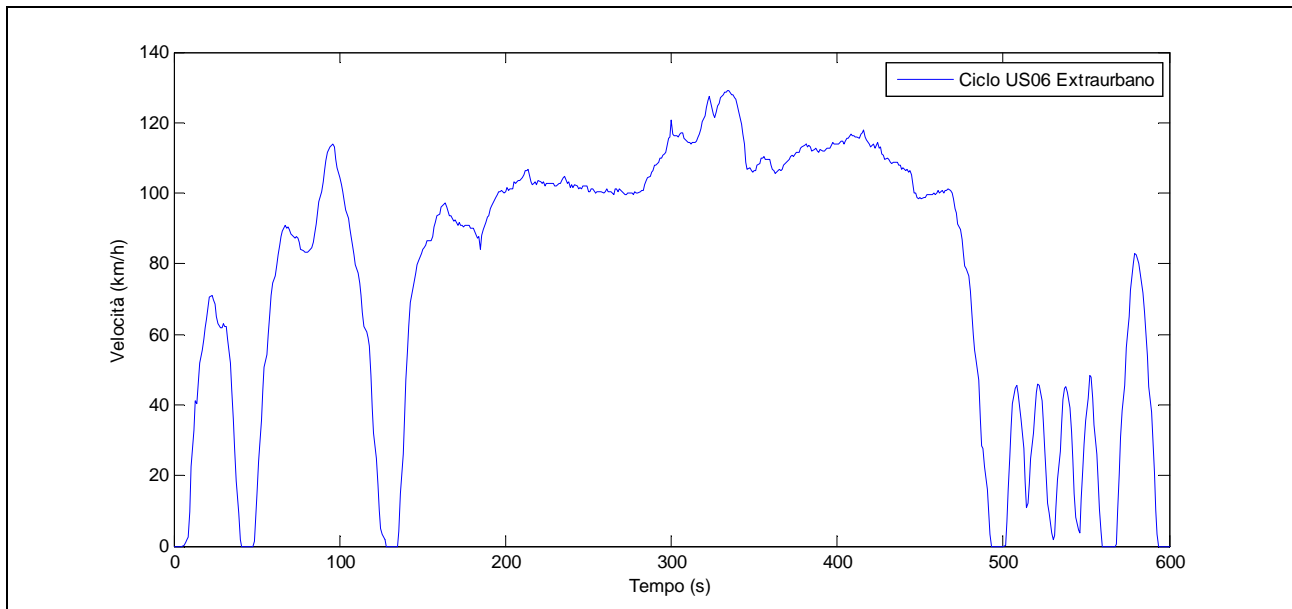


**Figura 6.10 - Ciclo misto urbano/extraurbano**

Il ciclo nei primi 130s ha delle brevi accelerazioni con brusche decelerazioni, con velocità di punta che non superano i 50km/h. Questo primo tratto rappresenta quindi un ciclo di guida tipicamente urbano. Successivamente, le velocità crescono con accelerazioni più lunghe e velocità di punta maggiori. Tra un'accelerazione e l'altra si notano delle soste, in cui il veicolo è fermo, di durata simile tra loro. Queste interruzioni simulano le fermate ai semafori. La seconda parte del ciclo simula quindi la percorrenza di una grande via extraurbano, con velocità più elevate, rispetto al puro circuito cittadino, e soste ai semafori di circa 20 secondi ciascuna.

Il secondo ciclo di guida, *US06 Drive Cycle*, simula un ciclo di guida extraurbano.

In *figura 6.11* è rappresentato l'andamento della velocità nel tempo.



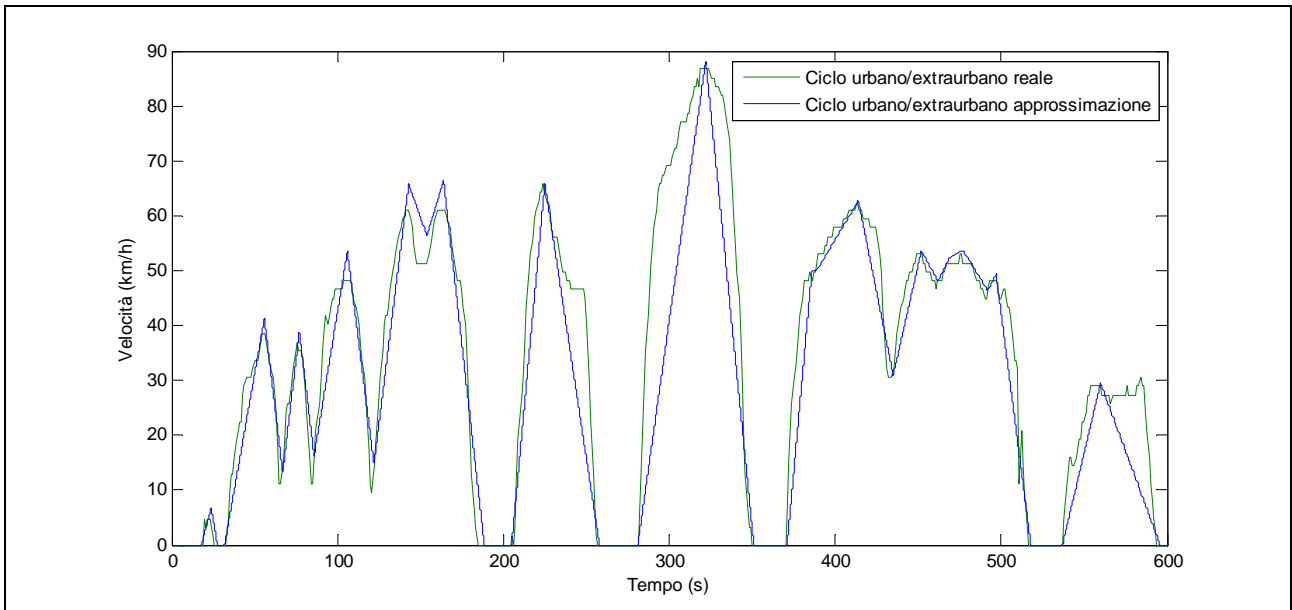
**Figura 6.11 - Ciclo extraurbano**

Il ciclo è caratterizzato da un minor numero di accelerazioni/decelerazioni e da velocità di punta molto più elevate. Il tratto iniziale di *130s* è caratterizzato da due sole accelerazioni con velocità di punta di rispettivamente *71* e *113 km/h*. Il tratto centrale è caratterizzato dalla mancanza di brusche accelerazioni e di soste, con una velocità relativamente uniforme che non scende al di sotto degli *80 km/h* e con velocità di punta che arrivano ai *130 km/h*. Questo tratto rappresenta un ciclo di guida autostradale. Nel terzo tratto, dopo i *500s*, si hanno delle brevi accelerazioni, con velocità di punta più basse ma nel caso dell'ultimo picco con una velocità di *80 km/h*, ben superiore ai limiti consentiti in aree urbane. Il ciclo *US06* è un ciclo con velocità di punta elevate e con forti accelerazioni, per questo motivo è considerato un ciclo dall'elevato consumo energetico.

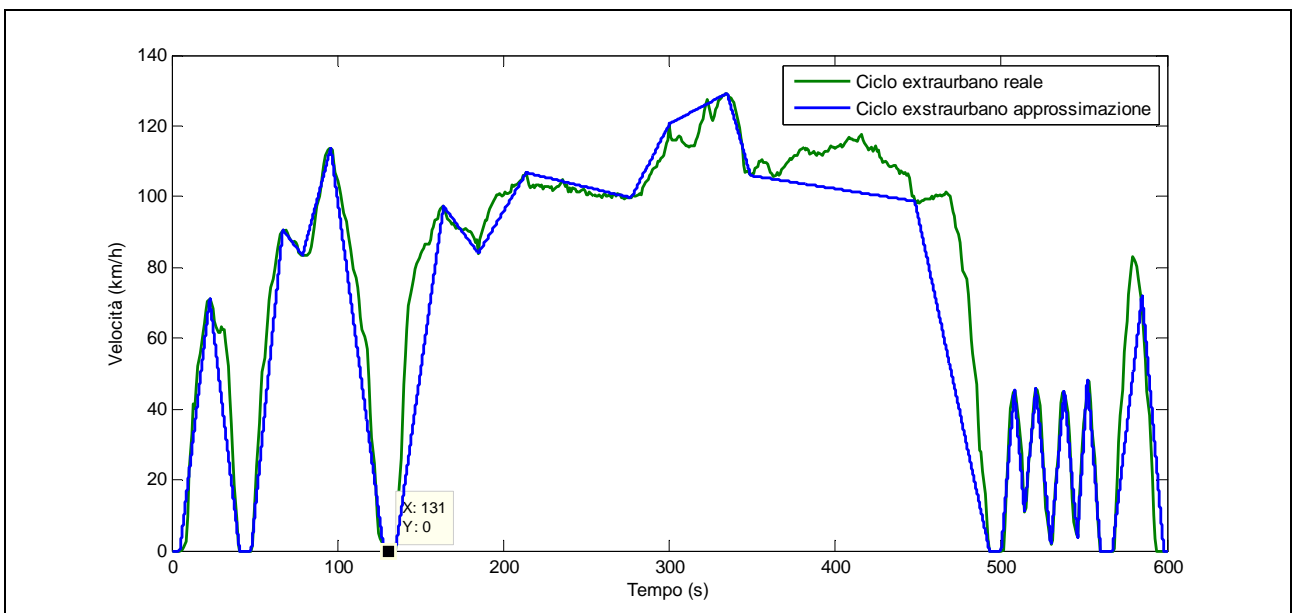
Entrambi i cicli non prevedono che il percorso abbia alcuna pendenza.

L'inserimento dei dati, dei cicli di guida, all'interno del blocco *Velocità* è stato effettuato approssimando l'andamento nel tempo delle velocità (*figure 6.10 e 6.11*) con una linea spezzata. La spezzata è formata da segmenti orientati contigui, ognuno dei quali è descritto dall'equazione di una retta (polinomio di primo grado) valida nell'intervallo di tempo in cui è compresa.

In figura 6.12 e 6.13 sono rappresentate le approssimazioni dei due cicli di guida



**Figura 6.12 - Approssimazione ciclo urbano/extraurbano**



**Figura 6.13 - Approssimazione ciclo extraurbano**



## 6.2.2 Modello veicolo

Il veicolo elettrico viene modellizzato dal blocco *Veicolo* di figura 6.9. Tale blocco ha come ingresso la velocità del ciclo di guida, indicato con il nodo 1, e in uscita, nodo 2, controlla il generatore pilotato che impone la corrente di scarica al pacco batteria.

Per determinare il valore della corrente di scarica delle batterie, il modello utilizza le seguenti due equazioni:

$$\begin{aligned}
 1) \quad i_{sca} &= \frac{P_{tot,n}}{V_{nom}} = \frac{\left[ \underbrace{\left( \frac{1}{2} C_D S \rho \cdot v^2 \right)}_{F_a} + \underbrace{\left( C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha - 0.0871 \cdot v + 0.0687 \cdot v^2 \right)}_{F_r} + \underbrace{(M \cdot a)}_{F_i} + \underbrace{(M \cdot g \cdot \sin \alpha)}_{F_g} \right] \cdot v}{V_{nom} \cdot \eta_{tot,sca}} \\
 2) \quad i_{car} &= \frac{P_{tot,n}}{V_{nom}} = \frac{\left[ \underbrace{\left( \frac{1}{2} C_D S \rho \cdot v^2 \right)}_{F_a} + \underbrace{\left( C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha - 0.0871 \cdot v + 0.0687 \cdot v^2 \right)}_{F_r} + \underbrace{(M \cdot a)}_{F_i} + \underbrace{(M \cdot g \cdot \sin \alpha)}_{F_g} \right] \cdot v \cdot \eta_{tot,car}}{V_{nom}}
 \end{aligned}$$

Il modello utilizza come discriminante la derivata della velocità in ingresso per scegliere quale delle due equazioni utilizzare.

Se tale derivata è positiva, il veicolo è in fase di accelerazione, quindi il veicolo richiederà una potenza, uscente dalle batterie, positiva. La corrente, uscente dalle batterie, sarà a sua volta positiva ed avrà un valore pari alla potenza richiesta dal veicolo, al netto del rendimento di scarica, diviso la tensione nominale del pacco batteria di cui è fornito il veicolo. In questa condizione di funzionamento il modello utilizzerà l'equazione 1.

Se la derivata della velocità sarà negativa, la potenza richiesta dal veicolo, utilizzando la convenzione di prima, sarà negativa, quindi vuol dire che il veicolo fornisce, attraverso la frenatura a recupero, una corrente elettrica che andrà a ricaricare le batterie. Il valore di tale corrente è indicato dall'equazione 2.

Dato che i 2 cicli di guida con cui si è scelto di effettuare le simulazioni prevedono un percorso perfettamente piano, senza nessun tipo di pendenza, si è deciso di non implementare nel modello la componente della potenza totale netta dovuta all'inclinazione della strada  $F_g = (M \cdot g \cdot \sin \alpha)$ .

Le equazioni finali, quindi, implementate nel modello del veicolo elettrico sono le seguenti:

$$3) \quad i_{sca} = \frac{P_{tot,n}}{V_{nom}} = \frac{\left[ \underbrace{\left( \frac{1}{2} C_D S \rho \cdot v^2 \right)}_{F_a} + \underbrace{\left( C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha - 0.0871 \cdot v + 0.0687 \cdot v^2 \right)}_{F_r} + \underbrace{(M \cdot a)}_{F_i} \right] \cdot v}{V_{nom} \cdot \eta_{tot,sca}}$$

$$4) \quad i_{car} = \frac{P_{tot,n}}{V_{nom}} = \frac{\left[ \underbrace{\left( \frac{1}{2} C_D S \rho \cdot v^2 \right)}_{F_a} + \underbrace{\left( C_v M \cdot g \cdot \cos \alpha - 0.0871 \cdot v + 0.0687 \cdot v^2 \right)}_{F_r} + \underbrace{(M \cdot a)}_{F_i} \right] \cdot v \cdot \eta_{tot,car}}{V_{nom}}$$

### 6.2.3 Modello pacco batterie.

Utilizzando il modello della batteria agli ioni di litio, descritto nei capitoli precedenti, è possibile costruire il modello di pacco batterie che abbia la sufficiente tensione e capacità per alimentare il motore del veicolo elettrico.

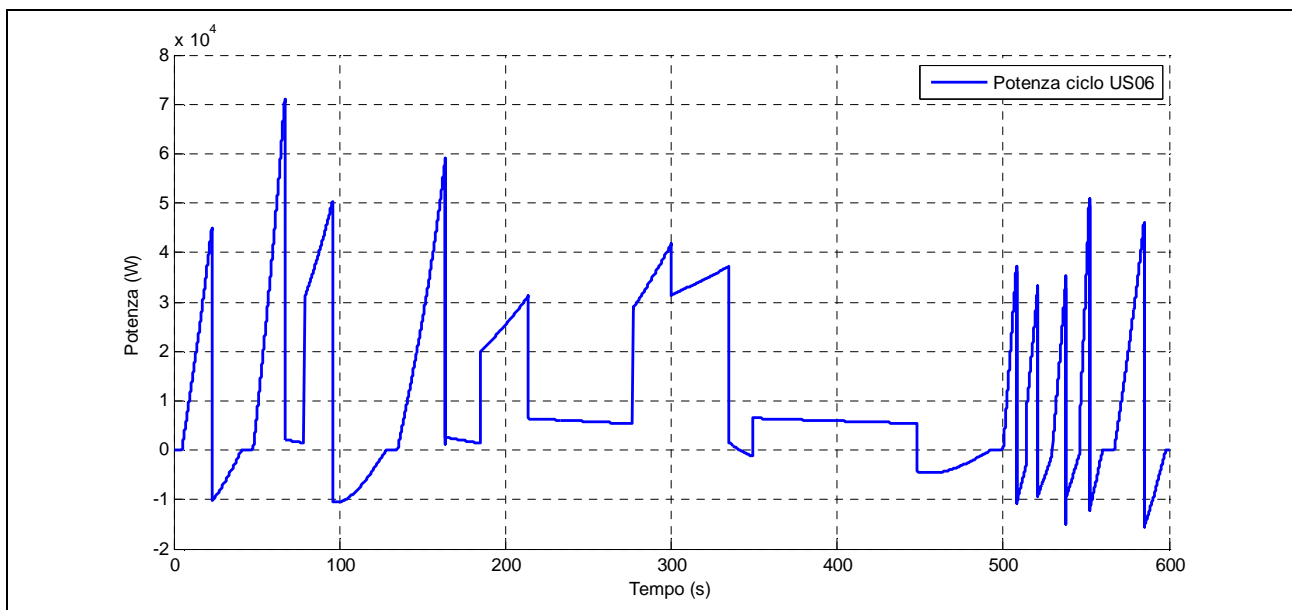
Il pacco batterie è composto da dei moduli, posti in parallelo fra loro, capaci ognuno di una tensione nominale di  $360V$  e di una capacità nominale di  $2.33Ah$ . Ogni modulo è costituito a sua volta da  $100$  singole batterie, con tensione nominale di  $3.6V$  e capacità nominale di  $2.33Ah$ , poste in serie tra loro. Il dimensionamento del pacco batterie, e quindi la determinazione del numero di moduli che si devono collegare in parallelo, richiede un compromesso tra le esigenze di tipo elettrico, che impongono alle batterie un'adeguata autonomia, e le esigenze di tipo pratico che impongono al pacco batterie dimensioni e peso contenuti.

Il ciclo di guida extraurbano *US06*, prima descritto, può essere utilizzato come riferimento per il dimensionamento del pacco batterie. Tale ciclo è molto dispendioso sia dal punto di vista energetico, a causa della elevata velocità media, sia dal punto di vista dei picchi di potenza richiesti, a causa delle forti accelerazioni, anche a velocità elevate. Ipotizzando che per garantire un ciclo di vita elevato al pacco batteria, ogni modulo, anche durante i picchi più alti di potenza, non deve erogare correnti superiori al 200% della capacità nominale espressa in ampere, quindi la corrente massima che ogni modulo può erogare è:

$$i_{\max} = 2 \cdot 2.33 = 4.66A$$

Eseguendo una simulazione preliminare sul ciclo è possibile individuare il picco di potenza che si richiede alla batterie e trovare così il numero di moduli da collegare in parallelo.

In *figura 6.14* è visualizzato la richiesta di potenza, da parte del veicolo elettrico per percorrere il ciclo extraurbano *US06*.



**Figura 6.14 - Potenza richiesta dal ciclo US06**

Nel grafico, le potenze hanno valore positivo se sono richieste dal veicolo e quindi erogate dalle batterie, hanno valore negativo se sono fornite dalla frenatura a recupero per caricare le batterie.

La potenza massima richiesta dal ciclo si ha al 67 secondo ed ha un valore di  $75.5kW$ . Ipotizzando di incrementare del 10% tale picco, in modo tale da garantire una certa riserva di potenza erogabile, otteniamo quindi un valore di potenza massima che il pacco batteria deve essere in grado di erogare pari a

$$P_{Max,ero} = 75.5 \cdot 1.1 = 83.05kW$$

Dividendo la potenza massima erogabile per il valore nominale del pacco batterie, che è pari a  $360V$ , si ottiene la corrente massima erogabile dal pacco stesso.

$$I_{Max,ero} = \frac{P_{Max,ero}}{V_{nom}} = \frac{83.05 \cdot 10^3}{360} = 230.64A$$

Considerando, come spiegato prima, che ogni modulo può erogare una corrente massima di  $4.66A$ , si può trovare il numero di moduli da collegare in parallelo:

$$N_{moduli} = \frac{I_{Max,ero}}{i_{max}} = \frac{230.64}{4.66} = 49.49 \cong 50$$

Il pacco batteria quindi avrà una tensione nominale di  $360V$  e una capacità nominale che è la somma delle capacità nominale di ogni modulo, quindi  $116.5Ah$  ( $2.33 \times 50$ ). L'energia accumulata all'interno della batteria, il prodotto tra la tensione nominale e la capacità nominale, sarà pari a  $41.9kWh$ .

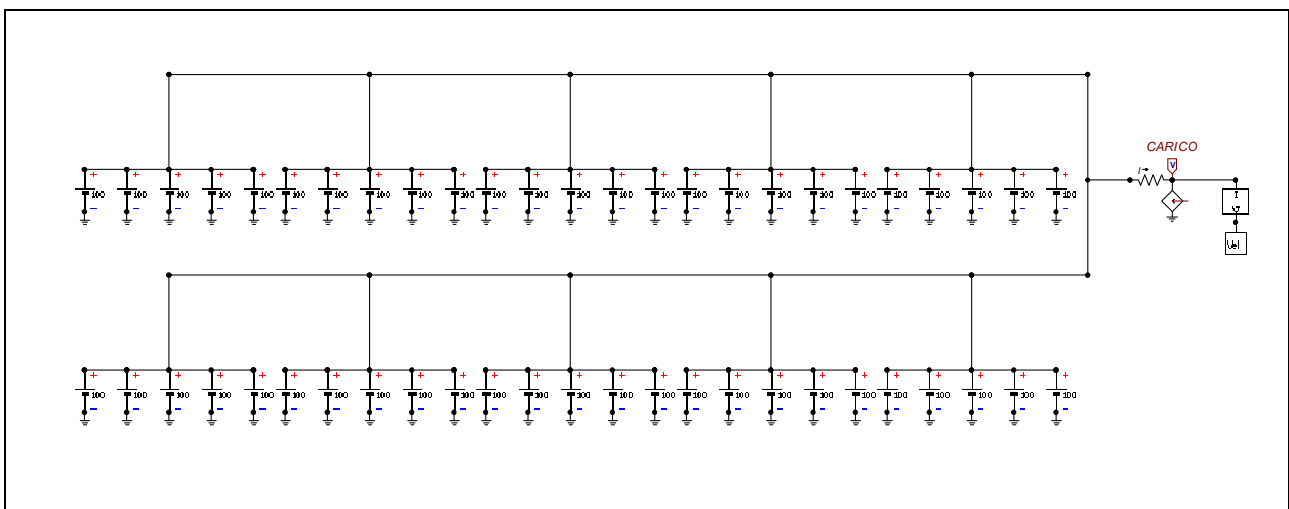
Utilizzando questo metodo di dimensionamento si è trovato un pacco batterie formato da  $50$  moduli, ogni modulo è formato da  $100$  batterie in serie, quindi il numero complessivo di batterie utilizzate nella composizione del pacco batterie è pari a  $5000$ . Sapendo che il peso di ogni batteria è di  $45g$ , è facile ricavare il peso complessivo del pacco batterie che sarà pari a circa:

$$M_{batt} = 50 \cdot 100 \cdot 45 \cdot 10^{-3} = 225kg$$

Considerando i cavi di collegamento, i sostegni per fissare il pacco al veicolo, ed eventuali altre masse aggiunte, il peso complessivo del pacco batterie sarà all'incirca di  $250kg$ , come preventivato all'inizio del capitolo.

### 6.3 Simulazione Auto elettrica

Il modello è ora completo, pronto per le simulazioni finali che hanno lo scopo di descrivere il comportamento del pacco batterie se sottoposte ai due cicli di guida descritti nelle pagine precedenti. Si analizzeranno le grandezze elettriche quali corrente e SOD sulle singole celle cercando di stabilire la possibile autonomia del veicolo elettrico modellizzato. In *figura 6.15* è rappresentato il modello circuitale finale che modelizza il veicolo elettrico e il suo pacco batterie composto da 5000 celle agli ioni di litio.



**Figura 6.15 - Schema completo del veicolo elettrico e del pacco batterie**

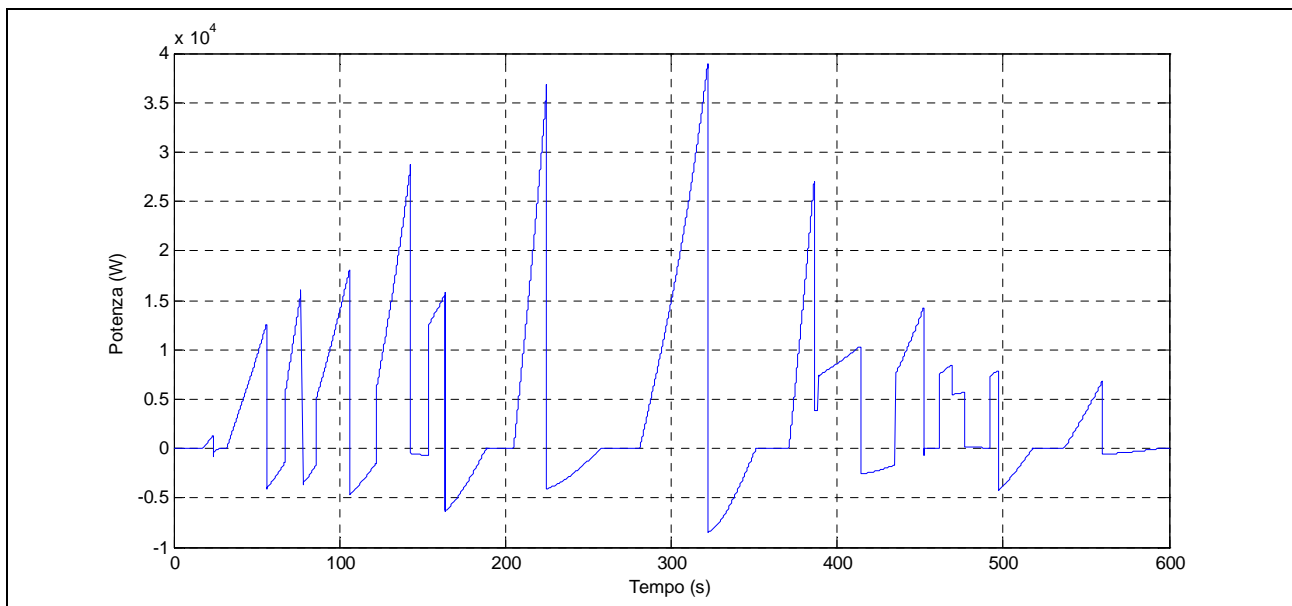
Per una maggiore chiarezza e per evidente questione di spazio, non sono state rappresentate in figura tutte le 5000 batterie che compongono il pacco, ma sono state raccolte in 50 moduli, ognuno dei quali è composto da 100 singole celle collegate in serie.

Al nodo chiamato *Carico*, viene misurata la tensione e la corrente uscenti dal pacco batterie. E' possibile misurare anche la potenza richiesta dal veicolo, la sua velocità e lo spazio percorso. Inoltre il modello prevede la possibilità di misurare la corrente di scarica su ogni singola cella e il suo stato di scarica in modo da poterne monitorare le condizioni di lavoro durante i cicli.

### 6. 3.1 Ciclo urbano/extraurbano SC03

Il ciclo *SC03* prevede velocità e accelerazioni contenute, quindi l'energia richiesta dalle batterie è ridotta favorendo una maggiore autonomia del veicolo.

In *figura 6.16*, e in *figura 6.17* sono rappresentati, rispettivamente, i grafici della potenza richiesta dal veicolo e della sua velocità.



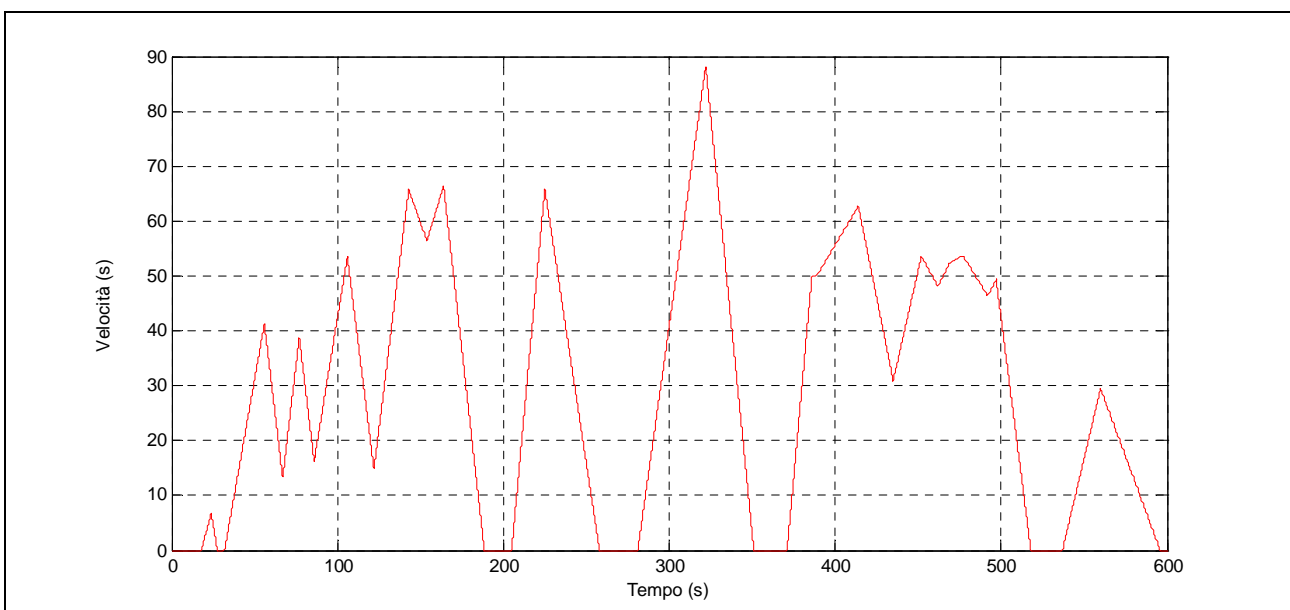
**Figura 6.16 - Potenza richiesta dal veicolo**

La potenza richiesta dal ciclo *SC03* è relativamente contenuta e non comporta rischi di sovraccarico per il pacco batterie, infatti il picco massimo di potenza richiesto è di circa  $39kW$  a fronte di una potenza massima erogabile di  $83kW$ .

I picchi di potenza positivi, cioè erogati dal pacco batterie, sono molto maggiori rispetto ai picchi negativi, cioè forniti dal veicolo alle batterie durante la frenatura a recupero. Ciò è dovuto al fatto che l'energia cinetica dell'auto viene dissipata in parte in calore a causa degli attriti interni ed esterni al veicolo e in parte dissipata dall'impianto di frenante meccanico, che garantisce spazi di frenata ridotti.

In fase di accelerazione, con pendenza costante e positiva della velocità, la potenza richiesta aumenta con andamento cubico, ciò è dovuto alla resistenza dell'aria che dipende a sua volta dal quadrato della velocità. Durante le decelerazioni, la potenza fornita alle batterie decresce con lo stesso andamento.

Confrontando i due grafici, si può notare che in questo ciclo la dipendenza cubica della potenza nei confronti della velocità prevale sulle altre componenti della potenza richiesta, cioè sull'accelerazione. Il picco massimo di potenza, infatti viene richiesto in corrispondenza del picco massimo della velocità, al secondo 324.

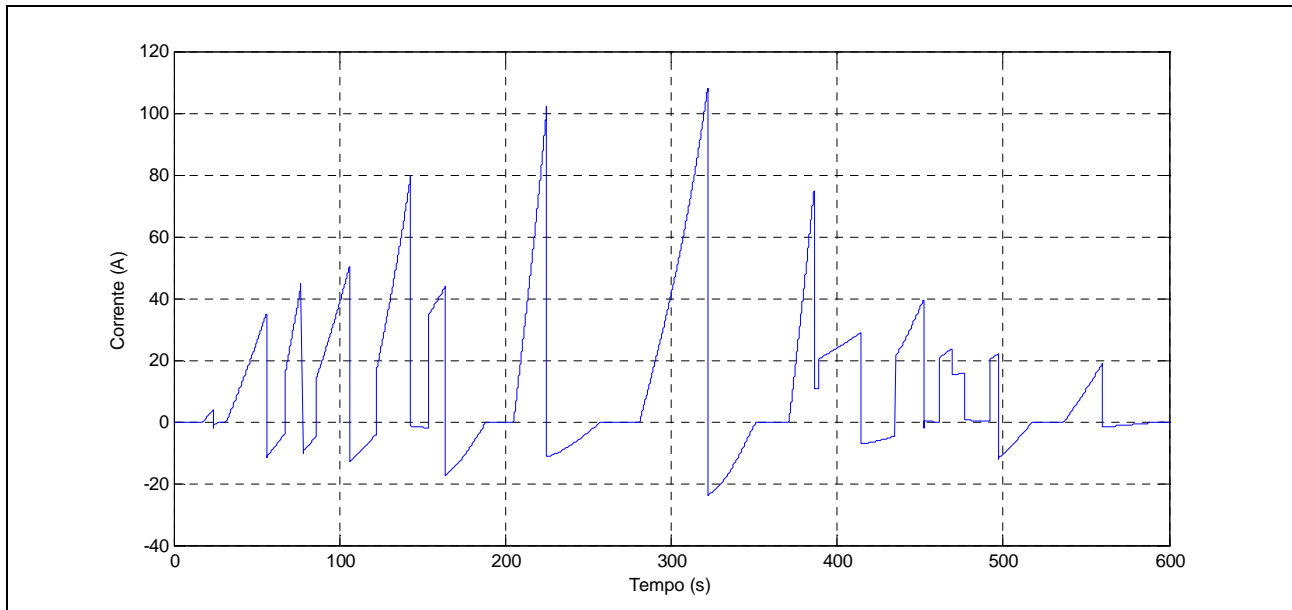


**Figura 6.17 - Velocità del veicolo**

L'andamento della corrente, uscente dal pacco batterie, è uguale a quello della potenza richiesta, dato che sono legati da una costante moltiplicativa, la tensione nominale del pacco batterie.

In *figura 6.18* è riportato il grafico della corrente uscente dal pacco batteria. La corrente massima, uscente dalle batterie, è pari a circa  $108A$ , valore, come nel caso della potenza, inferiore alla corrente massima erogabile che è pari a circa  $230A$ .

Il ciclo di guida quindi non sottopone la batteria a stress eccessivi garantendone, in simili condizioni di funzionamento, una speranza di vita elevata.



**Figura 6.18 - Corrente uscente dal pacco batterie**

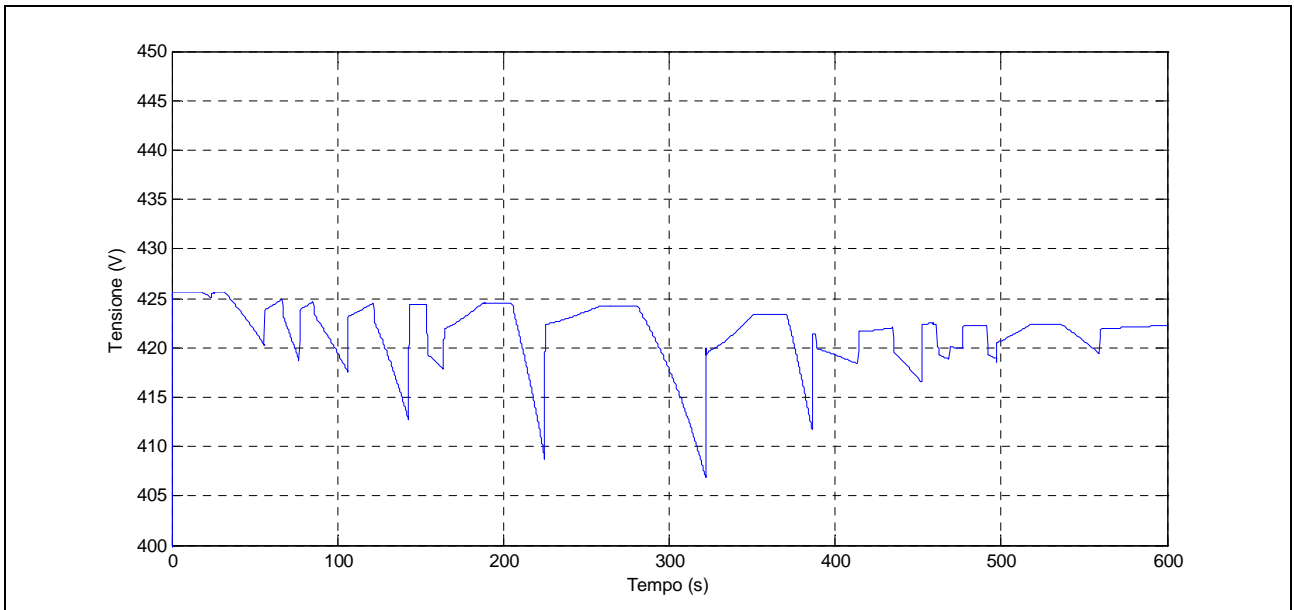
La tensione di uscita del pacco batterie, rappresentata in *figura 6.19*, mostra chiaramente il processo di carica e scarica che avviene all'interno delle batterie. Durante le accelerazioni, la tensione diminuisce seguendo delle curve di scarica che tendono a traslare verso il basso a causa della crescita della corrente che crea un aumento del fattore di carico  $\alpha = f(i)$  modificando l'equazioni dei polinomi che modellizzano le curve di scarica, quindi la scarica tende ad accelerare all'aumentare della velocità del veicolo, in quanto viene richiesta un'energia maggiore nell'unità di tempo. Nelle decelerazioni la potenza che il veicolo, tramite la frenatura a recupero, fornisce alle batterie viene utilizzata per ricaricarle e quindi la loro tensione di uscita tende a crescere. Il fenomeno della ricarica tende a ridursi al diminuire della velocità.

Durante i repentini cambi di segno della corrente, che avvengono in corrispondenza dei picchi di velocità, la tensione subisce una brusca variazione dovute al cambio di segno delle cadute di tensioni interne delle batterie limitata, in parte, dalla presenza della capacità equivalente interna.

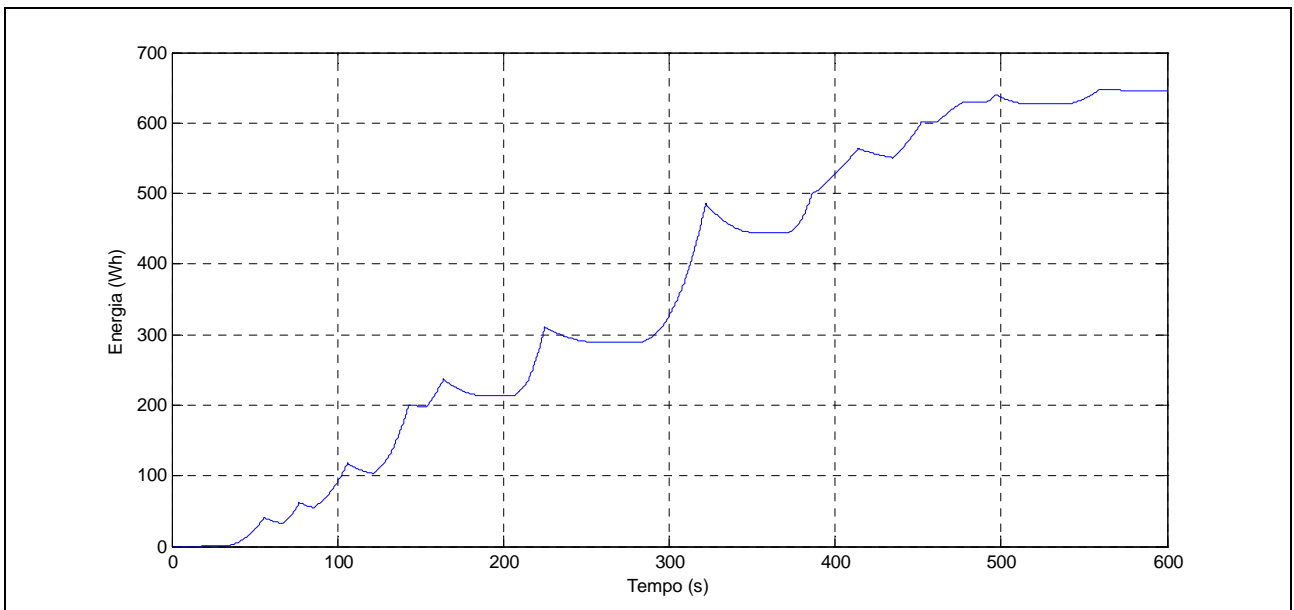
Al termine del ciclo la tensione del pacco batterie è pari a 422V e come si può notare in *figura 6.20* l'energia totale ceduta dalle batterie è pari a 645Wh.

Prendendo come riferimento l'energia accumulata che è di 49.1kWh, la batteria, nel percorrere il ciclo, ha consumato il 1.31% della propria energia percorrendo circa 5km ad una velocità media di circa 30km/h. L'energia ceduta dalle batterie, tenderà a aumentare in fase di accelerazione, dato che le batterie la forniscono al veicolo, mentre diminuirà in fase di rallentamento perché la frenatura a recupero la restituirà loro, almeno in parte.





**Figura 6.19 - Tensione di uscita pacco batterie**

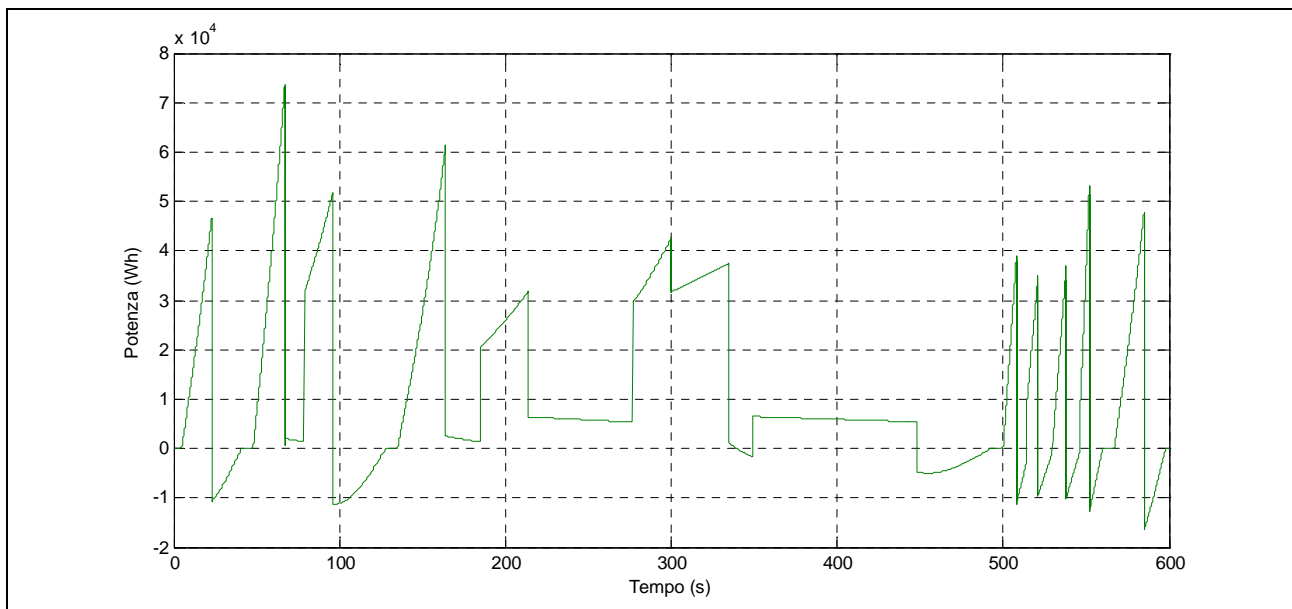


**Figura 6.20 - Energia ceduta**

### 6. 3.2 Ciclo extraurbano US06

Il ciclo *US06* contrariamente al ciclo precedente, il *SC03*, prevede velocità di punta elevate e forti accelerazioni, che richiedono spunti di potenza elevate, con grande dispendio quindi di energia.

In figura 6.21 e 6.22 sono rappresentati, rispettivamente, i grafici della potenza richiesta dal veicolo e della sua velocità.

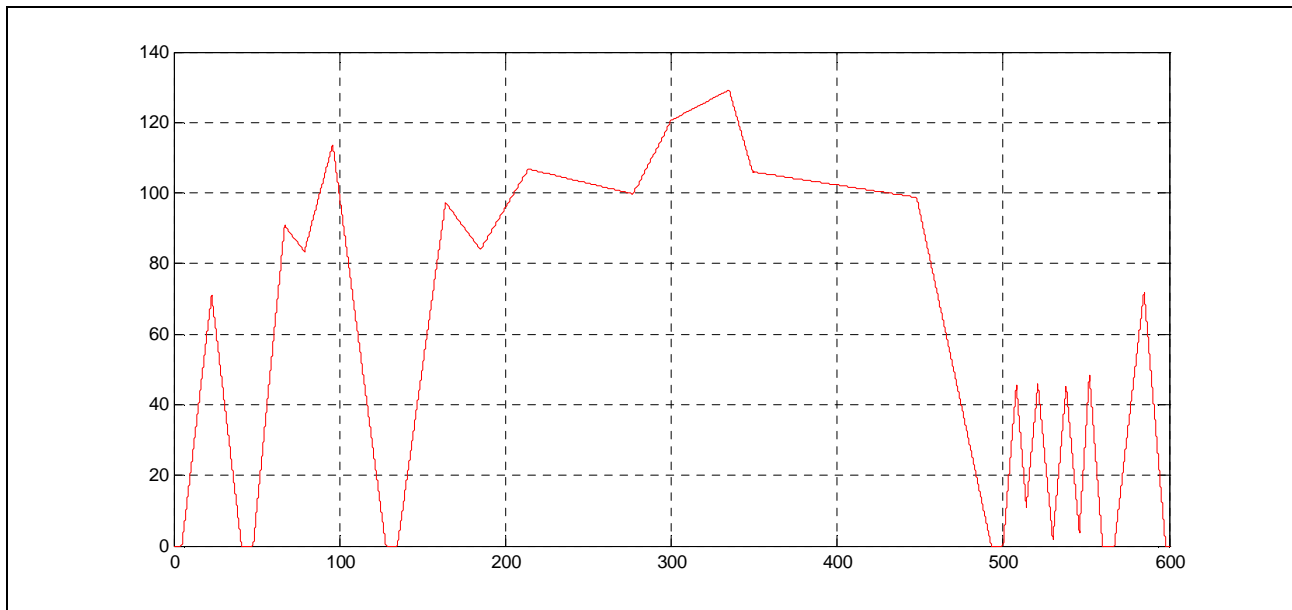


**Figura 6.21 - Potenza richiesta**

La potenza richiesta dal ciclo *US06* è molto elevata e rappresenta le condizioni limite di utilizzo del pacco batterie, con un picco massimo di potenza richiesto di circa  $74kW$  a fronte di una potenza massima erogabile di  $83kW$ .

Come nel caso precedente, i picchi di potenza positivi, cioè erogati dal pacco batterie, sono molto maggiori rispetto ai picchi negativi, cioè forniti dal veicolo alle batterie durante la frenatura a recupero. Ciò è dovuto al fatto che l'energia cinetica dell'auto viene dissipata in parte in calore a causa degli attriti interni ed esterni al veicolo e in parte dissipata dall'impianto di frenante meccanico, che garantisce spazi di frenata ridotti.

Confrontando il grafico della velocità (*figura 6.22*) e il grafico delle potenze richieste (*figura 6.21*), si può notare che il picco massimo di potenza, al secondo 67, non viene richiesto quando il veicolo raggiunge la sua velocità massima (secondo 335), in cui c'è invece una ridotta richiesta di potenza. In questo caso il fattore preponderante, non è la velocità del veicolo ma la sua accelerazione e la sua durata.

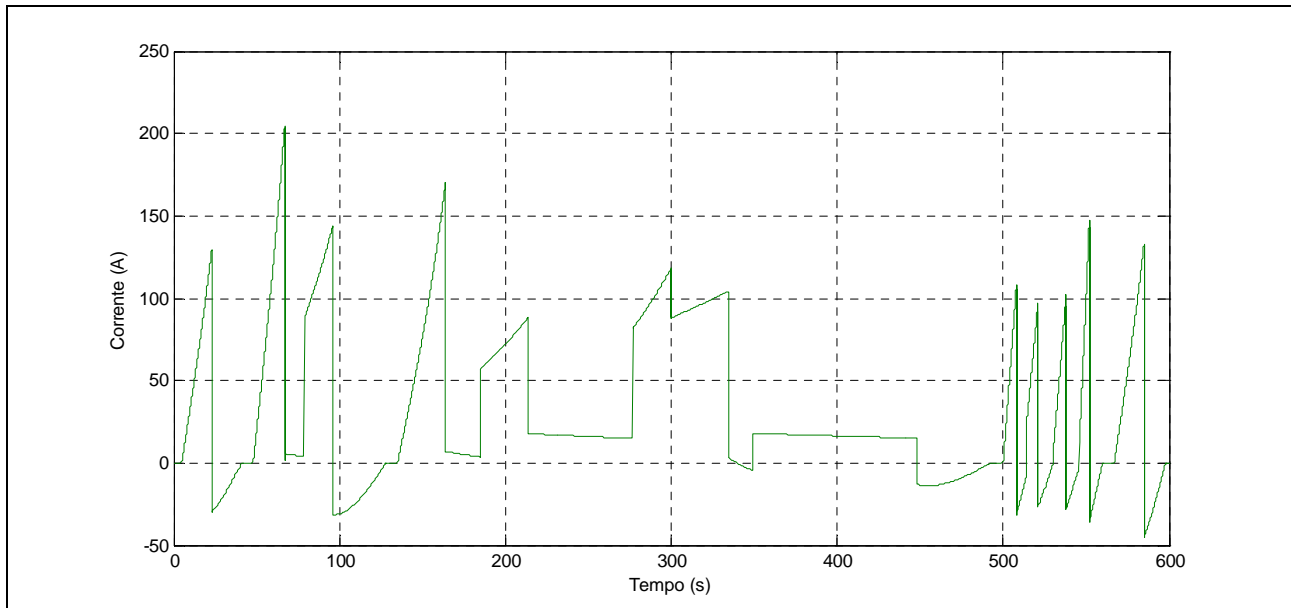


**Figura 6.22 - Velocità del veicolo**

L'andamento della corrente, uscente dal pacco batterie, è uguale a quello della potenza richiesta, dato che sono legati da una costante moltiplicativa, la tensione nominale del pacco batterie.

In *figura 6.23* è riportato il grafico della corrente uscente dal pacco batteria. La corrente massima, uscente dalle batterie, è pari a circa 205A, valore, come nel caso della potenza, di poco inferiore alla corrente massima erogabile che è pari a circa 230A.

Il ciclo di guida, diversamente al ciclo precedente, può sottoporre la batteria a situazioni critiche che possono diventare deleterie, in quanto potrebbero danneggiare le batterie riducendone la vita utile.



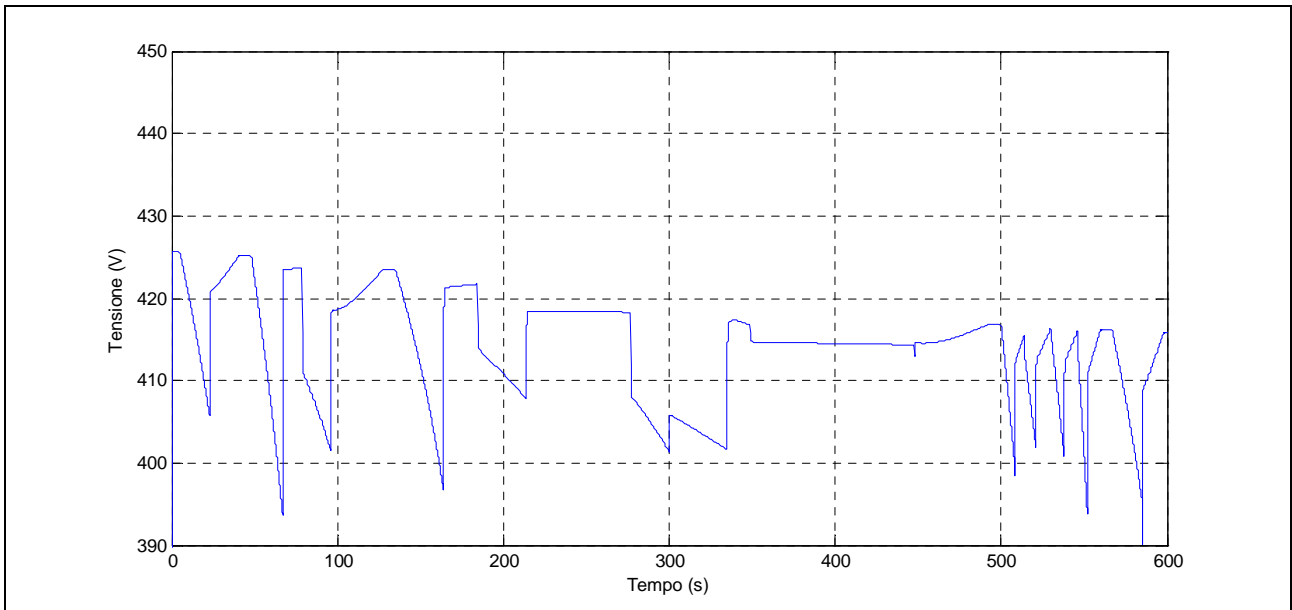
**Figura 6.23 - Corrente uscente pacco batterie**

La tensione di uscita del pacco batterie, rappresentata in *figura 6.24*, mostra chiaramente il processo di carica e scarica che avviene all'interno delle batterie. Durante le accelerazioni, la tensione diminuisce seguendo delle curve di scarica che tendono a traslare verso il basso a causa della crescita della corrente che crea un aumento del fattore di carico  $\alpha = f(i)$  modificando l'equazioni dei polinomi che modellizzano le curve di scarica, quindi la scarica tende ad accelerare all'aumentare della velocità del veicolo, in quanto viene richiesta un'energia maggiore nell'unità di tempo. Dato che le correnti richieste dal pacco batterie, in questo ciclo, sono più intense, rispetto al caso precedente, la diminuzione della tensione durante la fase di scarica è molto più accentuata.

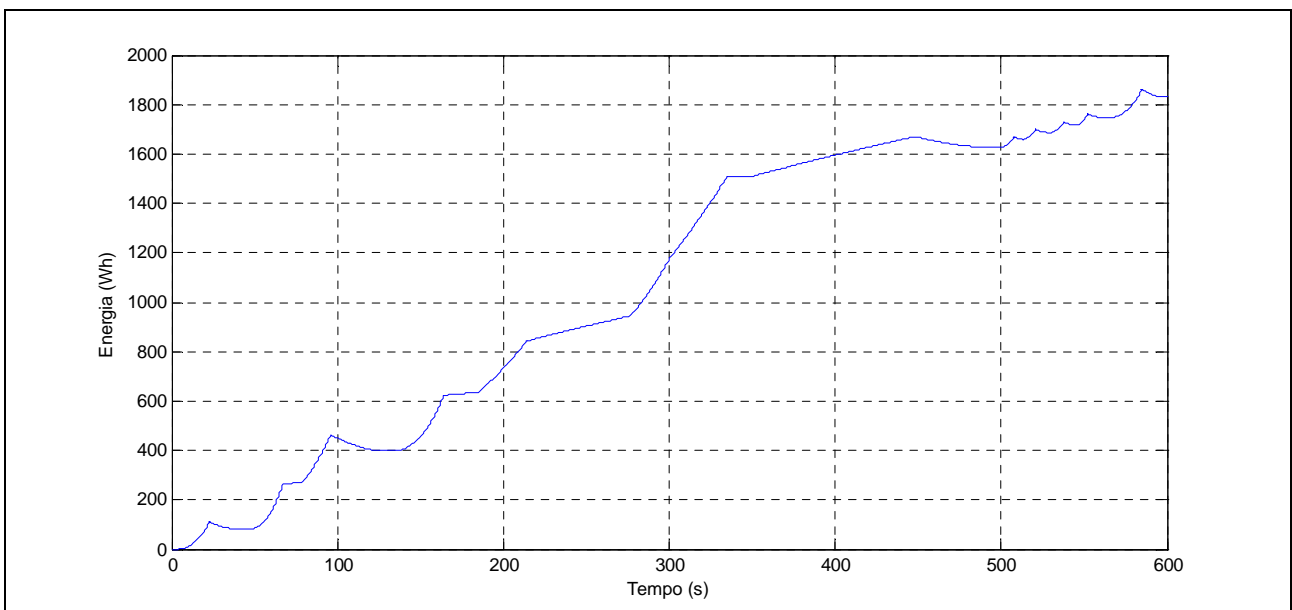
Nelle decelerazioni la potenza che il veicolo, tramite la frenatura a recupero, fornisce alle batterie viene utilizzata per ricaricarle e quindi la loro tensione di uscita tende a crescere. Il fenomeno della ricarica tende a ridursi al diminuire della velocità. Durante i repentini cambi di segno della corrente, che avvengono in corrispondenza dei picchi di velocità, la tensione subisce una brusca variazione dovuta al cambio di segno delle cadute di tensioni interne delle batterie limitata, in parte, dalla presenza della capacità equivalente interna.

Al termine del ciclo la tensione del pacco batterie è pari a  $416V$ , un livello di tensione molto più basso rispetto al caso precedente, dato il maggiore dispendio di energia per poter percorrere tale ciclo. Come si può notare in *figura 6.25*, infatti, l'energia totale ceduta dalle batterie è pari a  $1832Wh$ , quasi il triplo del ciclo precedente.

Prendendo come riferimento l'energia accumulata che è di  $49.1kWh$ , la batteria ha consumato il  $3.73\%$  della propria energia percorrendo quasi  $12km$  ad una velocità media di circa  $72km/h$ .



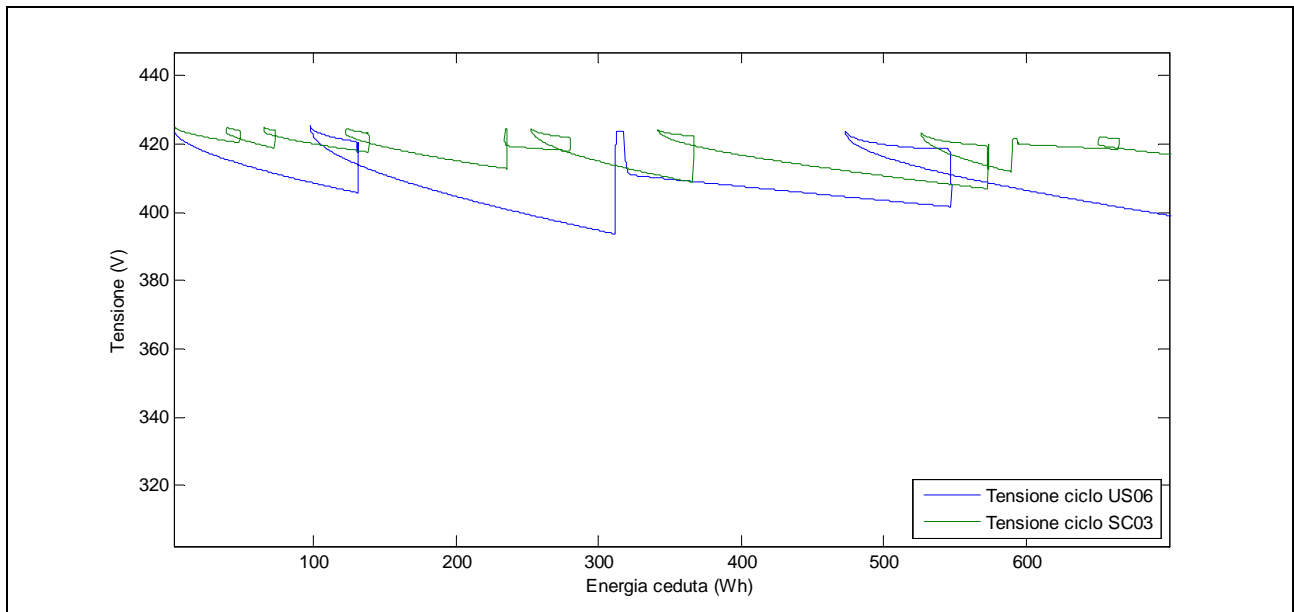
**Figura 6.24 - Tensione di uscita pacco batterie**



**Figura 6.25 - Energia ceduta**

Utilizzando come confronto tra i due cicli il grafico delle tensioni di uscita in funzione dell'energia erogata di *figura 6.26*, possiamo notare che a parità di energia ceduta dalle batterie le tensioni di uscita non sono uguali. Il ciclo misto *SC03* mostra chiaramente tensioni maggiori lungo quasi tutto il dominio. Questa differenza è dovuta alle correnti di scarica generalmente inferiori rispetto al ciclo *US06*. Il polinomio che modella le curve di scarica, infatti, tende ad accentuare il decremento

della tensione di uscita all'aumentare della corrente di scarica grazie al parametro  $\alpha(i)$  che tende a una funzione lineare della corrente. Questo ci consente di dire che a parità di tensione di fine scarica, l'energia ceduta da una batteria che eroga correnti di scarica ridotte sarà maggiore di una batteria con correnti di scarica maggiori.



**Figura 6.26 - Tensione in funzione dell'energia ceduta**

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è descritto un modello completo del comportamento di una batteria agli ioni di litio che è adatto agli studi di sistemi di alimentazione portatili installabili anche in veicoli di autotrazione elettrica.

Il modello è stato formulato in senso generale, ma è stato codificato appositamente per l'utilizzo del software di calcolo ATP e del suo preprocessore ATPDraw.

Il modello che si è realizzato considera la dipendenza della capacità e della tensione di uscita della batteria dalla corrente di scarica e dalla sua temperatura, calcolandone le risposte ai transitori.

La modellizzazione, basata sui dati dei costruttori, permette di avere una buona precisione e la flessibilità necessaria per poter rappresentare diversi tipi di batterie. Nel caso specifico è stato costruito e verificato il modello di una batteria agli ioni di litio *Panasonic CGR-18650DA*.

I risultati delle simulazioni statiche, con correnti di scarica e temperature costanti, concordano con i dati sperimentali forniti dai costruttori.

Il semplice circuito RC utilizzato dal modello per il calcolo delle cadute di tensione interna e la modellizzazione dei processi transitori, non è in grado però di garantire la necessaria accuratezza. Il modello, infatti, si discosta dai dati sperimentali per le basse temperature di utilizzo. Le perdite interne, in questo caso, sono il risultato di complicati processi chimici che avvengono all'interno della batteria. Infatti, a basse temperature, oltre alle perdite ohmiche si aggiungono perdite dovute alla cinetica delle particelle, che il modello non è in grado di considerare. Anche per alte correnti di scarica agiscono le medesime dinamiche interne, ma il loro effetto è molto più limitato permettendo al modello di mantenere una buona precisione. Utilizzando le simulazioni effettuate e confrontandole con i dati sperimentali è possibile stabilire un range di utilizzo del modello che varia dai 0°C ai 60°C, per la temperatura, con un errore relativo massimo commesso dal modello inferiore al 2%. Il range di corrente, in cui il modello commette errori relativi inferiori al 1%, è compreso tra un quinto e il doppio della corrente di scarica nominale.

Le simulazioni dinamiche, con correnti di scarica variabili, sono state effettuate analizzando il comportamento di un pacco di batterie agli ioni di litio all'interno di un simulatore dinamico di un veicolo elettrico. Sono state effettuate due simulazioni su diversi cicli di guida allo scopo di poter ricavare lo stato di scarica la tensione di uscita e la potenza erogata in risposta ai vari cicli di guida.

Le risposte del modello della batteria permette di effettuare test sulle perdite e sull'efficienza del pacco di batterie anche su diversi altri cicli di guida con la possibilità di alterare i parametri del veicolo.



## Appendice

Di seguito sono riportati i listati ATP di tutti i blocchi utilizzati nelle simulazioni

### Listato del blocco Potenziale d'equilibrio:

```

MODEL InOut

INPUT Iin
OUTPUT Vout
DATA beta,DE,a0,a1,a2,a3,a4,a5,a6,a7,a8,a9,a10
VAR Vout,SOD,Conv,Rint, scarica, Corr, alfa
HISTORY INTEGRAL(Conv) {DFLT:0},Int {DFLT : 0},Conv {DFLT : 0}

INIT
    scarica := true
    Rint := 0.075
ENDINIT
EXEC
alfa := (1-0.98)/(2.33-0.466)*abs(Iin) + 0.989
Corr := Iin
IF scarica THEN
Conv :=Iin/3600
    SOD := INTEGRAL(Conv)
Vout :=
a0+a1*(alfa*beta*Int)+a2*(alfa*beta*Int)**2+a3*(alfa*beta*Int)**3+a4*(alfa*beta*
Int)**4
+a5*(alfa*beta*Int)**5+a6*(alfa*beta*Int)**6+a7*(alfa*beta*Int)**7+a8*(alfa*beta
*Int)**8
+a9*(alfa*beta*Int)**9+a10*(alfa*beta*Int)**10+Rint*(2.33-Iin)+Rint*Iin+DE
ENDIF
IF Vout < 3 THEN
    scarica := false
ENDIF
ENDEXEC
ENDMODEL

```

## Listato del blocco velocità per il Ciclo SC03 urbano/extraurbano

```

MODEL Velocita
OUTPUT Vel
VAR Vel, t0, v0
INIT
Vel:= 0
t0 := 0
v0 := 0
ENDINIT
EXEC
  IF t<18 THEN
Vel := 0
ELSIF
18<=t AND t<24 THEN
IF t = 18 THEN
  t0 :=18
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=1.1263*(t-t0)+v0
ELSIF
24<=t AND t<26 THEN
IF t = 24 THEN
  t0 :=24
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-1.8772*(t-t0)+v0
ELSIF
26<=t AND t<32 THEN
IF t=26 THEN
  t0 := 26
  v0:= Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel :=-1.8772*(t-
t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
32<=t AND t<56 THEN
IF t = 32 THEN
  t0 :=32
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=1.7209*(t-t0)+v0
ELSIF
56<=t AND t<67 THEN
IF t = 56 THEN
  t0 :=56
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-2.5451*(t-t0)+v0
ELSIF
67<=t AND t<77 THEN
IF t = 67 THEN
  t0 :=67
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=2.5422*(t-t0)+v0
ELSIF
77<=t AND t<86 THEN
IF t = 77 THEN
  t0 :=77
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-2.494*(t-t0)+v0
ELSIF
86<=t AND t<106 THEN
IF t = 86 THEN
  t0 :=86
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=1.8584*(t-t0)+v0
ELSIF
106<=t AND t<122 THEN
IF t = 106 THEN
  t0 :=106
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-2.4135*(t-t0)+v0
ELSIF
122<=t AND t<143 THEN
IF t = 122 THEN
  t0 :=122
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=2.4288*(t-t0)+v0
ELSIF
143<=t AND t<154 THEN
IF t = 143 THEN
  t0 :=143
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.863*(t-t0)+v0
ELSIF
154<=t AND t<164 THEN
IF t = 154 THEN
  t0 :=154
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.9976*(t-t0)+v0
ELSIF
164<=t AND t<187 THEN
IF t = 164 THEN
  t0 :=164
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-2.7003*(t-t0)+v0
ELSIF
187<=t AND t<205 THEN
IF t = 187 THEN
  t0 :=187
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-2.7003*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
205<=t AND t<225 THEN
IF t = 205 THEN
  t0 :=205
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=3.2985*(t-t0)+v0
ELSIF 225<=t AND t<258 THEN
IF t = 225 THEN
  t0 :=225
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-1.9991*(t-t0)+v0
ELSIF
258<=t AND t<281 THEN
IF t = 258 THEN
  t0 :=258
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-2.0314*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
281<=t AND t<322 THEN
IF t = 281 THEN
  t0 :=281
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=2.1506*(t-t0)+v0
ELSIF
322<=t AND t<351 THEN
IF t = 322 THEN
  t0 :=322
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-3.0405*(t-t0)+v0
ELSIF
351<=t AND t<371 THEN
IF t = 351 THEN
  t0 :=351
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-3.0405*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
371<=t AND t<386 THEN
IF t = 371 THEN
  t0 :=371
  v0 := Vel

```

```

ENDIF
Vel:=3.336*(t-t0)+v0
ELSIF
386<=t AND t<389 THEN
IF t = 386 THEN
t0 :=386
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=50.039
ELSIF
389<=t AND t<414 THEN
IF t = 389 THEN
t0 :=389
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.5084*(t-t0)+v0
ELSIF
414<=t AND t<435 THEN
IF t = 414 THEN
t0 :=414
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-1.5171*(t-t0)+v0
ELSIF
435<=t AND t<452 THEN
IF t = 435 THEN
t0 :=435
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=1.3345*(t-t0)+v0
ELSIF
452<=t AND t<462 THEN
IF t = 452 THEN
t0 :=452
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.5471*(t-t0)+v0
ELSIF
462<=t AND t<469 THEN
IF t = 462 THEN
t0 :=462
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.5976*(t-t0)+v0
ELSIF
469<=t AND t<477 THEN
IF t = 469 THEN
t0 :=469
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.181*(t-t0)+v0
ELSIF
477<=t AND t<492 THEN
IF t = 477 THEN
t0 :=477
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.4934*(t-t0)+v0
ELSIF
492<=t AND t<497 THEN
IF t = 492 THEN
t0 :=492
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.6114*(t-t0)+v0
ELSIF
497<=t AND t<518 THEN
IF t = 497 THEN
t0 :=497
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-2.3522*(t-t0)+v0
ELSIF
518<=t AND t<537 THEN
IF t = 518 THEN
t0 :=518
v0 := Vel
ENDIF
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-2.3522*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
537<=t AND t<560 THEN
IF t = 537 THEN
t0 :=537
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=1.2802*(t-t0)+v0
ELSIF
560<=t AND t<595 THEN
IF t = 560 THEN
t0 :=560
v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.8179*(t-t0)+v0
ELSIF
595<=t AND t<601 THEN
IF t = 595 THEN
t0 :=595
v0 := Vel
ENDIF
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-0.8179*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ENDIF
ENDEXEC
ENDMODEL

```

## Listato del blocco velocità per il Ciclo US06 extraurbano

```

MODEL Velocita
OUTPUT Vel
VAR Vel, t0, v0
INIT
Vel:= 0
t0 := 0
v0 := 0
ENDINIT
EXEC
  IF t<5 THEN
Vel := 0
ELSIF
5<=t AND t<23 THEN
IF t = 5 THEN
  t0 :=5
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=3.951*(t-t0)+v0
ELSIF
23<=t AND t<41 THEN
IF t = 23 THEN
  t0 :=23
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-3.951*(t-t0)+v0
ELSIF
41<=t AND t<48 THEN
IF t=41 THEN
  t0 := 41
  v0:= Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-3.951*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
48<=t AND t<67 THEN
IF t = 48 THEN
  t0 :=48
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=3*(t-t0)+v0
ELSIF
67<=t AND t<80 THEN
IF t = 67 THEN
  t0 :=67
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.5693*(t-t0)+v0
ELSIF
80<=t AND t<96 THEN
IF t = 80 THEN
  t0 :=80
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=1.9006*(t-t0)+v0
ELSIF
96<=t AND t<121 THEN
IF t = 96 THEN
  t0 :=96
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-3.5549*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
121<=t AND t<164 THEN
IF t = 121 THEN
  t0 :=121
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=2.263821*(t-
t0)+v0
ELSIF
164<=t AND t<185 THEN
IF t = 164 THEN
  t0 :=164
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.6359*(t-t0)+v0
ELSIF
185<=t AND t<214 THEN
IF t = 185 THEN
  t0 :=185
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.7879*(t-t0)+v0
ELSIF
214<=t AND t<277 THEN
IF t = 214 THEN
  t0 :=214
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.1124*(t-t0)+v0
ELSIF
277<=t AND t<300 THEN
IF t = 277 THEN
  t0 :=277
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.9024*(t-t0)+v0
ELSIF
300<=t AND t<335 THEN
IF t = 300 THEN
  t0 :=300
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=0.2482*(t-t0)+v0
ELSIF
335<=t AND t<349 THEN
IF t = 335 THEN
  t0 :=335
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-1.655*(t-t0)+v0
ELSIF
349<=t AND t<448 THEN
IF t = 349 THEN
  t0 :=349
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-0.0731*(t-t0)+v0
ELSIF
448<=t AND t<493 THEN
IF t = 448 THEN
  t0 :=448
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-2.1954*(t-t0)+v0
ELSIF
493<=t AND t<500 THEN
IF t = 493 THEN
  t0 :=493
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-2.1954*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
500<=t AND t<508 THEN
IF t = 500 THEN
  t0 :=500
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=5.6717*(t-t0)+v0
ELSIF
508<=t AND t<514 THEN
IF t = 508 THEN
  t0 :=508
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-5.7119*(t-t0)+v0
ELSIF
514<=t AND t<521 THEN
IF t = 514 THEN
  t0 :=514
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=4.9649*(t-t0)+v0
ELSIF
521<=t AND t<530 THEN
IF t = 521 THEN
  t0 :=521
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-4.8806*(t-t0)+v0

```

```
ELSIF
530<=t AND t<538 THEN
IF t = 530 THEN
  t0 :=530
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=5.3902*(t-t0)+v0
ELSIF
538<=t AND t<546 THEN
IF t = 538 THEN
  t0 :=538
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-5.1488*(t-t0)+v0
ELSIF
546<=t AND t<552 THEN
IF t = 546 THEN
  t0 :=546
  v0 := Vel
ENDIF

Vel:=7.4014*(t-t0)+v0
ELSIF
552<=t AND t<560 THEN
IF t = 552 THEN
  t0 :=552
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=-6.0338*(t-t0)+v0
ELSIF
560<=t AND t<567 THEN
IF t = 560 THEN
  t0 :=560
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-6.0338*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ELSIF
567<=t AND t<585 THEN
IF t = 567 THEN
  t0 :=567
  v0 := Vel
ENDIF
Vel:=4*(t-t0)+v0

ELSIF
585<=t AND t<601 THEN
IF t = 585 THEN
  t0 :=585
  v0 := Vel
ENDIF
IF Vel>0 THEN
Vel:=-5.535*(t-t0)+v0
ELSE
Vel:=0
ENDIF
ENDIF
ENDEXEC
ENDMODEL
```

## Listato del blocco Potenziale d'equilibrio:

```

MODEL InOut

INPUT Iin
OUTPUT Vout
DATA beta,DE,a0,a1,a2,a3,a4,a5,a6,a7,a8,a9,a10
VAR Vout,SOD,Conv,Rint, scarica, Corr, alfa
HISTORY INTEGRAL(Conv) {DFLT:0},Int {DFLT : 0},Conv {DFLT : 0}

INIT

    Rint := 0.075
ENDINIT

EXEC
alfa := (1-0.98)/(2.33-0.466)*abs(Iin) + 0.989
Corr := Iin

Conv :=Iin/2330
    SOD := INTEGRAL(Conv)
Vout :=
a0+a1*(alfa*beta*Int)+a2*(alfa*beta*Int)**2+a3*(alfa*beta*Int)**3+a4*(alfa*beta*
Int)**4
+a5*(alfa*beta*Int)**5+a6*(alfa*beta*Int)**6+a7*(alfa*beta*Int)**7+a8*(alfa*beta
*Int)**8
+a9*(alfa*beta*Int)**9+a10*(alfa*beta*Int)**10+Rint*(2.33-Iin)+Rint*Iin+DE
ENDIF

ENDEXEC
ENDMODEL

```

## Listato del blocco veicolo elettrico

```

MODEL CorVSPot

INPUT  vel

OUTPUT I

DATA  M,Cd,Cv,A,d

VAR  v,I,F,P,speed,v0,spazio,E

INIT  v0 :=0

ENDINIT

HISTORY vel{dflt:0},I{dflt:0},F{dflt:0},P{dflt:0},speed{dflt:0},

INTEGRAL (speed) {dflt:0},spazio {dflt:0},INTEGRAL (P){dflt:0}, E{dflt:0}

EXEC

speed :=vel/3.6
spazio:=INTEGRAL(speed)

IF speed>=v0 THEN

F:=Cv*M*9.81+0.0875*(speed**2)-
0.1103*speed+0.5*(Cd*A*d)*(speed**2)+M*deriv(speed)
P:=(speed*F)*(1/0.804)
E:=INTEGRAL(P)
I:=(-1)*P/(360)

ELSE

F:= M*deriv(speed)+(Cv*M*9.81+0.0875*(speed**2)-
0.1103*speed+0.5*(Cd*A*d)*(speed**2))
P:=(speed*F)*0.431
E:=INTEGRAL(P)
I:=(-1)*P/(360)

ENDIF
v0 := speed

ENDEXEC

ENDMODEL

```





## **Bibliografia**

- P.Giusti - "*Chimica per Ingegneria*" - Ed. Felici Pisa
- K. Denbigh- "*I principi dell'Equilibrio Chimico*"-Casa Editrice Ambrosiana, Milano (1977)
- Dibner, B.- "*Alessandro Volta and the Electric Battery*" - Grolier Publishing, Franklin Watts, Inc. (1964)
- D. Berndt - "*Maintenance-free batteries*" - Researce Studies Press ltd. England
- Salasoo,L. Kane,A. King,R. Richter,T. Kumar,A. Young,H.- "*Application of Energy Storage Batteries to Hybrid Locomotive and Mine Trucks*"- World Electric Vehicle Association (2007)
- Alfredo Testa - "*Appunti di Sistemi Elettrici di Bordo*" - a.a. 2005-2006
- Nigel Calder – "*Boatowner's mechanical and eletrical manual*" - Mc Graw-Hill USA
- P.H.L. Notten - P.H.L. Notten, -"*Rechargeable nickel-metalhydride batteries: a successful new concept*" –Editors: F. Grandjean, G.J. Long and K.H.J. Buschow (1995)
- A. Ledovskikha - E. Verbitskiyb -A. Ayeba -P.H.L. Nottena- "*Modelling of rechargeable NiMH batteries*"- Journal of Alloys and Compounds (2003)
- Energizer Battery Company – "*NICKEL-METAL HYDRIDE Application Manual*"
- Gp Battery Marketing – "*NICKEL- METAL HYDRIDE Techincal handbook*"
- Weber,N. Kummer, J.T.– "*Sodium Sulphur Secondary Batteries*" – Proceedings 21th Annual Power Sources Conference (1967)
- Galloway,R. Dustmann,C.-H.- "*ZEBRA Battery, Material cost, Availability and Recycling*" -World Electric Vehicle Association (2003)
- C-H. Dustmann- "*Advances in ZEBRA batteries*" -Journal of Power Sources, Vol. 127 (2004)
- N. Nicholson- "*Beta Research and Development Internal Memorandum Number 25*"- (1988).

- Abraham and Elliot- " *Journal of the Electrochemical Society* vol.131, n°10 " - (1984)
- J.L. Sudworth- "The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery" – *Journal of Power Sources* 100 (2001).
- Cord-H. Dustmann - "*Advances in ZEBRA batteries*"- *Journal of Power Sources*, 127 (2004)
- Roy C. Galloway -Steven Haslam- "*The ZEBRA electric vehicle battery: power and energy improvements*" - *Journal of Power Sources* 80 (1999)
- R. Manzoni, M. Metzger, G. Crugnola- "ZEBRA electric energy storage system", Presented at HTE hi.tech.expo – Milano (2008)
- B. Scrosati- *Advances in Lithium-Ion Batteries*– edited by W. Van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic / Plenum Publishers (2002)
- P. Ramadass- Bala Haran- Ralph White- Branko N. Popov- "*Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells*"- *Journal of Power Sources* 123 (2003)
- Qi Zhang- Ralph E. White- "*Capacity fade analysis of a lithium ion cell*"- *Journal of Power Sources* 179 (2008)
- Lijun Gao, Shengyi Liu- Roger A. Dougal- "*Dynamic Lithium-Ion Battery Model for System Simulation*"- *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES*, VOL. 25 (2002)
- S. Megahed- W. Ebner- "*Lithium-ion battery for electronic applications,*" - *J. Power Sources*, vol. 54 (1995)
- B. Kennedy, D. Patterson- S. Camilleri, "*Use of lithium-ion batteries in electric vehicles*"- *J. Power Sources* vol. 90 (2000=
- Kandler A. Smith- Christopher D. Rahn- Chao-Yang Wang- "*Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery*"- *Energy Conversion and Management* 48 (2007)
- D. Bernardi- E. Pawlikowski- J. Newman- "*A general energy balance for battery systems*"- *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 1
- Doyle M- Fuller T- Newman J.- "*Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell*"- *J Electrochem Soc* (1993).
- Venkat R. Subramanian- Vijayasekaran Boovaragavan- Vinten D. Diwakar- "*Toward Real-Time Simulation of Physics Based Lithium-Ion Battery Models*"- *Electrochemical and Solid-State Letters* (2007)

- Guifang Guoa,- Bo Long- Bo Cheng- Shiqiong Zhou- Peng Xu- Binggang Cao- *"Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application"*- Journal of Power Sources (2010)
- Ryan C. Kroeze- Philip T. Krein- *"Electrical Battery Model for Use in Dynamic Electric Vehicle Simulations"*- University of Illinois at Urbana-Champaign Department of Electrical and Computer Engineering
- Jalal T. Salihi- *"Energy Requirements for Electric Cars and Their Impact on Electric Power Generation and Distribution Systems"*- IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS (1973)

## *Sitografia*

- [www.solartaxy.com](http://www.solartaxy.com)
- [www.sony.net](http://www.sony.net)
- [www.mes-dea.ch](http://www.mes-dea.ch)
- [www.nrgbatteries.com/prodotti/prodotti\\_nimh\\_1.htm](http://www.nrgbatteries.com/prodotti/prodotti_nimh_1.htm)
- [www.buchmann.ca/Article6-Page1.asp](http://www.buchmann.ca/Article6-Page1.asp)
- [www.batteryuniversity.com/partone-4.htm](http://www.batteryuniversity.com/partone-4.htm)
- [www.batteryuniversity.com/partone-5.htm](http://www.batteryuniversity.com/partone-5.htm)
- [www.batteryuniversity.com/partone-5A.htm](http://www.batteryuniversity.com/partone-5A.htm)
- [www.batteryuniversity.com/partone-5B.htm](http://www.batteryuniversity.com/partone-5B.htm)
- [www.batteryuniversity.com/partone-5B.htm](http://www.batteryuniversity.com/partone-5B.htm)
- [www.batteryuniversity.com/partone-10.htm](http://www.batteryuniversity.com/partone-10.htm)
- [www.batteryuniversity.com/parttwo-34.htm](http://www.batteryuniversity.com/parttwo-34.htm)
- [www.batteryuniversity.com/parttwo-36.htm](http://www.batteryuniversity.com/parttwo-36.htm)
- [www.epa.gov/OMS/sftp.htm#cycles](http://www.epa.gov/OMS/sftp.htm#cycles)