

POLITECNICO DI MILANO



Dipartimento di Elettronica, Informazione e Bioingegneria

Corso di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica

MODELLAZIONE ELETTRICA E TERMICA DI UNA BATTERIA AGLI IONI DI LITIO CON STIMATORE DELLO STATO DI CARICA

Relatore: Prof. Luigi PIEGARI

Correlatore: Ing. Riccardo LAZZARI

Giovanni Viganò

Matr. n. 796185

Anno Accademico 2013-2014

Ai miei cari

Ringraziamenti

Ecco qua, alla fine anch'io, nonostante tutto, sono arrivato in fondo al Politecnico. Questa tesi rappresenta sì il punto di arrivo di un tirocinio e della mia carriera universitaria, e più in generale di tutto il mio percorso scolastico, ma anche il punto di partenza per tutto quello che sarà d'ora in poi.

Nel corso degli anni ho sempre avuto la fortuna di incontrare persone che mi sono state vicino, mi hanno aiutato, incoraggiato e, perché no, anche sopportato. A loro va tutta la mia gratitudine.

Desidero ringraziare innanzitutto il professor Piegari e il mio tutor aziendale Riccardo, che durante questi mesi di tesi mi hanno guidato passo per passo, supportato e dato preziosi consigli, sempre con la massima disponibilità. Un grande aiuto mi è stato dato anche da Luigi, sempre pronto ad aiutarmi e consigliarmi. Voglio inoltre ricordare anche le altre persone che ho conosciuto durante il tirocinio: Andrea, Davide, Fabio ed Enrica. Grazie a tutti per aver reso i miei giorni di tirocinio qualcosa di più di semplici giornate di lavoro.

In questi anni di università ho avuto modo di conoscere moltissimi ragazzi, e pochissime ragazze, compagni di corso e di avventura, con cui ho condiviso lezioni, ansie, esami e partite a briscola chiamata. Bozze, Christian, Davide, Fra, Corrado, Fabio, Soia e gli altri, grazie a tutti voi.

Inoltre, un ringraziamento speciale va ad Angie, per essere stata la mia migliore amica politecnica.

Voglio ringraziare anche tutti gli amici e amiche che nel corso di questi anni ho avuto il privilegio di conoscere. Grazie a Giò e a Ciclone, compari fidati di Politecnico e di viaggi in bus. Grazie alla Wale per tutti i suoi consigli. Grazie a Chiara&Camilla per avermi sopportato durante le lunghe code in tangenziale. Grazie a Benni per la sua saggezza. Grazie ad Anna Laura per essermi sempre vicina. Grazie a Caldi e David, grandi amici di vecchia data.

Infine, non posso mancare di ringraziare la mia famiglia che nel corso della mia vita mi ha sempre sostenuto. Grazie a papà Arturo per avermi aiutato e fatto veramente comprendere cosa vuol dire essere un uomo e un ingegnere, a mamma Gabriella per avermi sempre supportato con grande pazienza, a Francesca per avermi sostenuto e ad Alberto per essere sempre stato il mio metro di confronto e più fidato sostegno.

A tutti quanti e a chi ho dimenticato va la mia gratitudine: grazie di cuore.

Indice

Introduzione.....	1
1. Applicazioni stazionarie.....	5
1.1 Applicazioni di breve durata	6
1.2 Applicazioni di media e lunga durata	8
2. Modelli presentati in letteratura.....	13
2.1 Modelli elettrochimici	13
2.2 Modelli analitici.....	14
2.2.1 Legge di Peukert	14
2.2.2 Modelli KiBaM.....	15
2.2.3 Modelli a diffusione.....	18
2.3 Modelli stocastici.....	20
2.3.1 Modello stocastico base	20
2.3.2 Modello stocastico esteso.....	21
2.3.3 Modello stocastico unito a un modello KiBaM	23
2.4 Modelli circuitali	24
2.4.1 Modello R_{INT}	25
2.4.2 Dynamic Lithium-Ion Battery Model	26
2.4.3 Modello RC.....	28
2.4.4 Modello Thevenin.....	29
2.4.5 Modello PNGV generalizzato	30
2.4.6 Modello DP.....	31
2.4.7 Hybrid battery model	32
3. Modellistica di una cella agli ioni di litio	33
3.1 Struttura base di una cella litio-ioni.....	34
3.2 Principi di funzionamento	35

3.3	Aspetti peculiari ai morsetti esterni	38
3.3.1	Caratteristica OCV non lineare	39
3.3.2	Recovery effect	39
3.3.3	Rate discharge effect	40
3.3.4	Salto Ohmico	41
3.4	Modelli proposti	41
3.5	Calcolo dei parametri elettrici	46
4.	Strumentazione e procedura di prova	51
4.1	Celle in prova	51
4.2	Strumentazione	53
4.3	Procedura di prova	55
4.3.1	Aspetti generali	55
4.3.2	Prove di base	57
4.3.3	Prove per la stima dei parametri	58
4.3.4	Prove mediante EIS	60
4.3.5	Prova di Power Balancing	61
5.	Risultati sperimentali	63
5.1	Risultati delle prove di base	63
5.2	Risultati delle prove per la stima dei parametri	71
5.2.1	Caratteristica OCV e Resistenza R_0	73
5.2.2	Gruppo RC del modello del 1° ordine	78
5.2.3	Gruppi RC del modello del 2° ordine	80
5.3	Risultati delle prove mediante EIS	83
5.4	Confronto tra i risultati del ciclatore e dell'EIS	88
6.	Rete termica e stimatore dello stato di carica	97
6.1	Prova di parametrizzazione termica	97
6.2	Stimatore dello stato di carica	99
7.	Validazione e confronto dei modelli	103
7.1	Gestione dinamica dei parametri	103

7.2	Risultati della validazione dei modelli elettrici	105
7.3	Validazione e confronto dei modelli termici	109
7.4	Validazione del modello complessivo con stimatore del SOC modificato.....	115
8.	Modellistica di un modulo di celle	117
8.1	Problematiche aggiuntive	117
8.2	Modulo in prova	120
8.3	Risultati delle prove di base	120
8.4	Risultati delle prove per la stima dei parametri.....	123
9.	Conclusioni e sviluppi futuri.....	137
10.	Appendice A	141
10.1	Cenni teorici sulla spettroscopia d'impedenza	141
10.1.1	Principi di funzionamento.....	141
10.1.2	Diagramma di Nyquist.....	142
11.	Appendice B.....	149
11.1	Incertezze delle misure	149
11.2	Incertezze dei parametri	151
	Bibliografia.....	153

Lista delle figure

Figura 2.1: Modello KiBaM.....	15
Figura 2.2: Modello a diffusione.....	18
Figura 2.3: Modello stocastico base.....	21
Figura 2.4: Modello stocastico esteso	22
Figura 2.5: Modello stocastico unito a modello KiBaM	23
Figura 2.6: Modello RINT	25
Figura 2.7: Dynamic lithium-ion battery model.....	26
Figura 2.8: Modello RC	28
Figura 2.9: Modello Thevenin.....	29
Figura 2.10: Modello PNGV.....	30
Figura 2.11: Modello DP	31
Figura 2.12: Hybrid battery model.....	32
Figura 3.1: Funzionamento di una cella litio-ioni	35
Figura 3.2: Caratteristica OCV non lineare.....	39
Figura 3.3: Recovery effect.....	40
Figura 3.4: Rate Discharge Effect	41
Figura 3.5: Schema a blocchi del modello elettrico	43
Figura 3.6: Modello termico	44
Figura 3.7: Schema a blocchi del modello elettrico unito a quello termico	45
Figura 3.8: Significato fisico di R_0 e R_1 nel modello del 1° ordine.....	49
Figura 4.1: Caratteristica della tensione di cella per una scarica continuativa	52
Figura 4.2: Caratteristica di cella al variare della temperatura	53
Figura 5.1: Tensione di cella al variare della capacità scaricata a CC (I)	64
Figura 5.2: Tensione di cella in funzione dell'energia estratta a CC (I)	65
Figura 5.3: Tensione di cella al variare della capacità scaricata a CC(T)	67
Figura 5.4: Tensione di cella in funzione dell'energia estratta a CC (T).....	68
Figura 5.5: Rendimento energetico a 20°C al variare della corrente.....	70
Figura 5.6: Rendimento energetico a 1 C.....	70
Figura 5.7: Andamento della tensione nelle prove di parametrizzazione	71
Figura 5.8: Caratteristica OCV(SOC _{rel})	73
Figura 5.9: Caratteristica OCV(SOC _{MAX})	74
Figura 5.10: Resistenza R_0	75
Figura 5.11: Resistenza R_1 , modello del 1° ordine.....	78
Figura 5.12: Costante di tempo τ_1 , modello del 1° ordine.....	78
Figura 5.13: Resistenza R_1 , modello del 2° ordine.....	80
Figura 5.14: τ_1 , modello del 2° ordine.....	80
Figura 5.15: Resistenza R_2 , modello del 2° ordine.....	81
Figura 5.16: Costante di tempo τ_2 , modello del 2° ordine.....	82
Figura 5.17 Diagramma di Nyquist di una cella a 0°C	83
Figura 5.18 Diagramma di Nyquist di una cella a 10°C	84
Figura 5.19 Diagramma di Nyquist di una cella a 20°C	84
Figura 5.20 Diagramma di Nyquist di una cella a 30°C	85

Figura 5.21 Diagramma di Nyquist di una cella a 40°C	85
Figura 5.22 Diagramma di Nyquist di una cella al 100% del SOC	86
Figura 5.23: Risposta in frequenza di $\text{Re}(Z)$ al 100% del SOC	87
Figura 5.24: Risposta in frequenza di $-\text{Im}(Z)$ al 100% del SOC	88
Figura 5.25: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 0°C	90
Figura 5.26: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 10°C	91
Figura 5.27: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 20°C	91
Figura 5.28: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 30°C	92
Figura 5.29: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 40°C	92
Figura 5.30: Confronto EIS e modelli RC con salto ohmico a 9 secondi a 0°C	94
Figura 5.31: Confronto tra EIS e modelli RC con salto ohmico a 4 secondi a 10°C	95
Figura 6.1: Prova di parametrizzazione termica	98
Figura 6.2: Mixed Algorithm	100
Figura 6.3: Algoritmo a doppio anello pesato	101
Figura 7.1: Corrente della prova di PB	105
Figura 7.2: Temperatura ambiente della prova di PB	106
Figura 7.3: Confronto tra le tensioni stimate e quella misurata, prova di PB	107
Figura 7.4: Errore della tensione stimata, prova di PB	107
Figura 7.5: Confronto tra temperatura stimata e misurata, prova di PB	109
Figura 7.6: Errori sulla temperatura stimata, prova di PB	110
Figura 7.7: Potenza dissipata per effetto Joule stimata, prova di PB	111
Figura 7.8: Confronto delle tensioni stimate con l'anello termico, prova di PB	113
Figura 7.9: Errore della tensione stimata dal modello elettrico con rete termica	114
Figura 7.10: Andamento del SOC, prova di PB	115
Figura 8.1: Tensione del modulo al variare della capacità scaricata	121
Figura 8.2: Tensione del modulo al variare dell'energia scaricata	121
Figura 8.3: R_0 delle celle a 0°C	125
Figura 8.4: R_0 delle celle a 20°C	126
Figura 8.5: R_0 delle celle a 40°C	126
Figura 8.6: R_1 delle celle a 0°C	128
Figura 8.7: R_1 delle celle a 20°C	128
Figura 8.8: R_1 delle celle a 40°C	129
Figura 8.9: C_1 delle celle a 0°C	130
Figura 8.10: C_1 delle celle a 20°C	130
Figura 8.11: C_1 delle celle a 40°C	131
Figura 8.12: Grafico box-and-whisker per R_0 a 20°C	132
Figura 8.13: Grafico box-and-whisker per R_1 a 20°C	132
Figura 8.14: Grafico box-and-whisker per C_1 a 20°C	133
Figura 8.15: R_0 del modulo e delle celle in serie a 20°C	134
Figura 8.16: R_1 del modulo e delle celle in serie a 20°C	134
Figura 8.17: C_1 del modulo e delle celle in serie a 20°C	135
Figura 10.1: Diagramma di Nyquist di un gruppo RC parallelo ideale	143
Figura 10.2: Diagramma di Nyquist qualitativo tipico di una cella elettrochimica	145
Figura 10.3: Significato geometrico del fattore di depressione ψ	147

Lista delle tabelle

Tabella 4.1: Principali dati nominali delle celle analizzate	52
Tabella 4.2: Set-up di potenza della prova di PB	61
Tabella 5.1: Capacità scaricabili continuativamente a temperatura ambiente	65
Tabella 5.2: Energia estraibile continuativamente a temperatura ambiente	66
Tabella 5.3: Capacità estraibile continuativamente alle diverse temperature	67
Tabella 5.4: Energia estraibile continuativamente alle diverse temperature	68
Tabella 5.5: Capacità scaricate durante le prove per la stima dei parametri	71
Tabella 7.1: Indici di accuratezza della stima della tensione, prova di PB	108
Tabella 7.2: Indici di accuratezza della stima di temperatura, prova di PB	110
Tabella 7.3: Confronto delle perdite e dei rendimenti stimati	112
Tabella 7.4: Indici della tensione stimata con anello termico, prova di PB	114
Tabella 7.5: Indici di accuratezza stima di tensione a temperatura fissata, prova di PB	115
Tabella 7.6: Indici di accuratezza degli stimatori del SOC, prova di PB	116
Tabella 7.7: Indici statistici della stima della tensione, prova di PB	116
Tabella 8.1: Specifiche tecniche del modulo	120
Tabella 8.2: Prove di base del modulo (I)	122
Tabella 8.3: Capacità scaricate durante la stima dei parametri del modulo	123
Tabella 11.1: Incertezze assolute delle misure di tensione	151
Tabella 11.2: Incertezze assolute delle misure di corrente	151
Tabella 11.3: Incertezze assolute di R_0 al variare della corrente	151

Introduzione

La gestione della rete elettrica, a causa della sempre crescente diffusione di fonti rinnovabili non programmabili, è diventata nel corso degli anni sempre più complicata. Una delle principali cause è dovuta alla difficoltà di immagazzinare l'energia elettrica in maniera efficiente ed economica, cosa che, unita all'aleatorietà delle fonti rinnovabili non programmabili, rende difficoltoso mantenere il bilancio di potenza del sistema. È andato così crescendo l'interesse per sistemi di accumulo mediante batterie che vadano a fornire dei servizi di supporto alla rete e ai suoi utenti.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è andare a definire dei modelli equivalenti di una cella litio-ioni, che altro non è che l'unità base di una batteria, che siano in grado di simularne correttamente il comportamento. Tali modelli sarebbero impiegati per simulare l'esercizio di sistemi di accumulo connessi alla rete, e avere così uno strumento di supporto per la pianificazione e gestione di tali sistemi.

Inoltre, essi sarebbero il punto di partenza per costruire stimatori dello stato di carica e di salute di una batteria. Tali stimatori sono indispensabili per la corretta gestione di un sistema di accumulo durante il suo esercizio. Infatti, a seconda delle condizioni operative, esso potrebbe essere chiamato a erogare/assorbire determinate quantità di energia secondo certi profili di potenza.

Uno stimatore dello stato di carica, unito a una corretta pianificazione dell'esercizio del sistema, permetterebbe di evitare di trovarsi nella condizione di non poter erogare l'energia voluta perché la batteria è scarica, o, viceversa, non poter assorbirla perché la batteria è già completamente carica.

Uno stimatore dello stato di salute invece permetterebbe di monitorare le condizioni del sistema di accumulo, le quali influenzano il suo stato di carica.

Tali modelli quindi non servirebbero solamente per simulare l'esercizio di un sistema di accumulo, ma sarebbero anche parte integrante della gestione del sistema.

Il primo passo per andare a definire i modelli è stato individuare quali sono le possibili applicazioni stazionarie che un sistema di accumulo mediante batterie è in grado di svolgere. In tale ricerca si è posta particolare attenzione alle durate e alle dinamiche in gioco nelle diverse applicazioni, in modo da inquadrare in quale contesto applicativo i modelli dovranno operare .

In un secondo momento si è svolta una ricerca bibliografica sulle diverse tipologie di modelli equivalenti di cella presentati in letteratura, per evidenziarne

i pregi, i difetti e le finalità di ognuna, andando così a determinare quale di esse sia la più adatta allo scopo prefissato.

La scelta è ricaduta sulla categoria dei modelli circuitali, poiché per una corretta gestione di un sistema di accumulo connesso alla rete l'informazione relativa alla tensione è di vitale importanza. Inoltre, tali modelli sono sufficientemente semplici per poter operare on-line durante l'esercizio di un sistema di accumulo e possono essere costruiti con misure ai morsetti esterni della cella.

Dopo di che, si sono studiati a livello generale la struttura e i meccanismi chimico-fisici che sono alla base del funzionamento di una cella litio-ioni, in modo da individuare quali sono i principali fattori, misurabili esternamente, che possono andare a condizionarne l'esercizio. Tali fattori sono risultati essere lo stato di carica e la temperatura di cella.

Inoltre, si sono andati a determinare quali sono i fenomeni ai morsetti esterni che caratterizzano maggiormente il comportamento della cella durante il suo funzionamento.

In base ai risultati ottenuti, sono stati così proposti i modelli circuitali equivalenti da analizzare e confrontare ed è stata definita la procedura di prova da seguire durante l'attività sperimentale per ricavare i parametri di tali modelli.

In tale attività sperimentale si è fatto ricorso sia a una parametrizzazione di tipo tradizionale, mediante l'utilizzo di un ciclatore, costituito da un alimentatore e un carico elettronico, sia alla tecnica della spettroscopia d'impedenza, eseguita tramite un potentiostato/galvanostato unito a un booster di corrente.

Si sono così confrontati due metodi alternativi per la caratterizzazione delle celle, per verificare se essi forniscono risultati concordanti e per avere una visione più globale dei comportamenti elettrici di una cella.

Una volta compiute le prove sperimentali necessarie per andare a determinare i parametri elettrici, si sono così realizzati i modelli elettrici e si è proceduto alla loro validazione e confronto mediante una prova apposita che andasse a ricalcare una possibile applicazione reale.

Si sono poi estesi i modelli puramente elettrici aggiungendo una rete termica e si è proceduto nuovamente con la validazione e il confronto tra i modelli.

Successivamente si è anche affrontato il problema della stima dello stato di carica in presenza di polarizzazioni sul sensore di corrente, andando a presentare in via preliminare un algoritmo che tenga conto di ciò.

Infine si sono ripetute le prove per la stima dei parametri andando ad analizzare un modulo costituito da più celle in serie. Da tali parametrizzazioni si è potuta

verificare l'omogeneità o meno delle celle al suo interno e su quali parametri si riflette maggiormente l'eventuale eterogeneità tra di esse.

Inoltre, si è messo in luce quali differenze possono sussistere nel considerare celle prese singolarmente piuttosto che celle inserite in un modulo e se e in che maniera parametrizzare un modulo nel suo complesso corrisponda al parametrizzare singolarmente le sue celle.

1. Applicazioni stazionarie

Nel corso degli anni l'interesse verso l'accumulo elettrico di energia mediante batterie (BESS, Battery Energy Storage System) per fornire servizi di supporto alla rete è andato via via crescendo, in quanto con la sempre maggiore penetrazione delle fonti rinnovabili non programmabili (FRNP) mantenere la stabilità del sistema elettrico è diventato sempre più critico. In Italia, tale problematica è particolarmente sentita in particolari zone come, ad esempio, la Puglia, dove per preservare la stabilità della rete spesso si limita, se non addirittura si azzerava, la produzione da tali fonti, con elevati costi ambientali ed economici. Inoltre, pur senza arrivare a fenomeni d'instabilità della rete e conseguenti black out, le FRNP comportano un oggettivo problema nella gestione del sistema elettrico e un degrado della qualità della potenza fornita (Power Quality).

Gli impianti tradizionali, quali i termoelettrici e gli idroelettrici, non sono sempre in grado, specie i primi, di far fronte alle variazioni di potenza necessarie ad assicurare il livello di power quality desiderato, in quanto le FRNP possono essere caratterizzate da variazioni della potenza prodotta estremamente veloci, comportando dei gradienti di potenza troppo elevati per i sistemi di controllo tradizionali. Una delle tecnologie che potrebbe dare quindi supporto ai tradizionali sistemi di controllo ai fini di migliorare la stabilità e la qualità della rete è appunto quella dei BESS.

Infatti, tali dispositivi hanno tempi d'intervento estremamente brevi, essendo in grado di fornire la loro potenza nominale, partendo da zero, nell'arco di tempo di qualche ms [1]. Essi possono quindi garantire delle prestazioni dinamiche nettamente migliori rispetto agli impianti tradizionali, come gli idroelettrici e i termoelettrici, cui storicamente sono affidati tali compiti di supporto del sistema elettrico.

Le applicazioni stazionarie che potrebbero essere compiute mediante i BESS vengono normalmente distinte in base alla durata. Di seguito sono riportate le principali. Sono stati volutamente omessi i servizi, tipicamente afferenti all'area della power quality, che richiederebbero tempi di intervento ancora più contenuti di quelli tipici di un BESS e che potrebbero essere eventualmente soddisfatti mediante l'uso di altri dispositivi di accumulo più rapidi, come i supercondensatori. Da notare che le applicazioni riportate sono quelle che un BESS sarebbe in grado di effettuare, ma non è detto che per tale scopo esso sia la tecnologia più adatta dal punto di vista tecnico-economico tra quelle disponibili.

1.1 Applicazioni di breve durata

Normalmente le applicazioni sono considerate tali quando la loro durata è inferiore al minuto[2].

Grid Angular Stability (GAS). L'obiettivo di tale applicazione è quello di mitigare le oscillazioni e le relative sollecitazioni dei rotori dei generatori, cui normalmente sono sottoposti durante l'esercizio.

Questa procedura richiede che s'inietti potenza attiva a bassissima frequenza (0.5-1 Hz). I tempi d'intervento devono essere molto rapidi, in quanto il BESS, o meglio il suo sistema di controllo, deve rilevare il disturbo e intervenire entro 20 ms, assorbendo/iniettando la potenza necessaria, per lassi di tempo che tipicamente arrivano fino a 20 cicli. Questo servizio è particolarmente importante soprattutto per le linee in AAT molto lunghe[2].

Grid Voltage Stability (GVS). Spesso noto semplicemente come regolazione di tensione della rete, questo servizio è fondamentale per la stabilità della rete, e attualmente viene soddisfatto mediante l'iniezione/assorbimento di potenza reattiva.

La problematica della regolazione di tensione però è spesso un problema di natura locale, in quanto non è conveniente trasmettere potenza reattiva a grandi distanze, al contrario dell'attiva[3], e quindi tale servizio viene fornito non solo dalle centrali di produzione, ma anche da altri dispositivi, come ad esempio banchi di condensatori, distribuiti sul territorio.

Tale necessità si ha soprattutto in presenza di rete debole, di grande produzione da fonti rinnovabili non programmabili, specie eolico e fotovoltaico, e di carichi fortemente reattivi [4],[5].

I BESS si prestano molto bene a tale applicazione, in quanto sono in grado di gestire la potenza reattiva, grazie ai convertitori che interfacciano i banchi di batterie con la rete, e possono essere disposti agevolmente in maniera distribuita laddove ce ne sia bisogno. Essi inoltre potrebbero addirittura fare meglio delle tecnologie attualmente in uso. Infatti, se alla potenza reattiva si associano piccole iniezioni di potenza attiva, la regolazione risulta più efficace. Quest'ultima affermazione discende direttamente dall'osservazione delle equazioni load flow di una rete elettrica, nelle quali è presente un accoppiamento tra potenza attiva e livello di tensione, sebbene tale accoppiamento sia molto più debole rispetto a quello con la potenza reattiva. Questo accoppiamento tra potenza attiva e livello di tensione è tanto più forte, quanto è più basso il rapporto tra la reattanza e la resistenza di linea, cioè esso si manifesta maggiormente nelle linee di distribuzione piuttosto che in quelle di trasmissione.

Inoltre, sono state eseguite anche prove sperimentali, nelle quali si è rilevato come piccole iniezioni di potenza attiva, associate a quelle reattive, comportino un significativo miglioramento delle performance di tale regolazione, sia per quanto riguarda i tempi di ripristino del livello di tensione voluto sia per quanto riguarda la quantità potenza reattiva richiesta [2], [6].

Dal punto di vista delle prestazioni dinamiche il BESS deve rilevare il disturbo e intervenire entro 20 ms e l'iniezione attiva tipicamente dura al massimo 1 s.

Riduzione dei flicker di tensione. I flicker di tensione in realtà sono solo una manifestazione direttamente visibile delle fluttuazioni del livello di tensione, definite come improvvise alterazioni dell'ampiezza, la quale però rimane solitamente entro il range di 0.9-1.1 p.u. del valore nominale[7].

Tale fenomeno si può incontrare soprattutto in reti deboli o denotate da una forte presenza di fonti rinnovabili non programmabili o carichi fortemente disturbati, come, ad esempio, le acciaierie.

Tipicamente il flicker inizia a essere visibile se l'ampiezza varia di almeno lo 0.5% e la fondamentale di tale disturbo è a 6-8 Hz [8].

Riduzione dei buchi di tensione (in inglese noti come *voltage dip* o *voltage sag*). Essi tipicamente hanno una durata che varia da circa mezzo ciclo (10 ms

nelle reti operanti alla frequenza nominale di 50 Hz) fino al minuto e consistono in una riduzione dell'ampiezza rms della tensione a valori compresi tra 0.1 e 0.9 p.u.

Risposta alle interruzioni. Le interruzioni sono definite come intervalli inferiori al minuto in cui l'ampiezza della tensione scende sotto gli 0.1 p.u.

Tali fenomeni, insieme ai buchi di tensione, sono particolarmente gravosi per carichi che richiedono assoluta continuità e stabilità dell'alimentazione, come centri di calcolo e industrie dotate di particolari processi produttivi, che tipicamente sono dotati di propri gruppi di continuità (UPS, dall'inglese Uninterruptible Power Supply) dove, perlomeno nelle prime fasi d'intervento, i BESS si fanno carico dell'alimentazione, per venire eventualmente sostituiti solo in seconda battuta da altri dispositivi, come, ad esempio, gruppi elettrogeni alimentati da motori diesel.

1.2 Applicazioni di media e lunga durata

Tutte le rimanenti applicazioni, caratterizzate da durate superiori al minuto, rientrano in tale categoria [2].

Regolazione primaria frequenza. Tale servizio si occupa di andare ad arrestare le variazioni di frequenza che si hanno in presenza di squilibrio tra la domanda e la generazione, andando a ripristinare l'equilibrio tra la potenza richiesta dai carichi e quella prodotta dai generatori.

A chi opera la regolazione primaria, obbligatoria e remunerata per chi ne ha i requisiti, la norma prescrive le seguenti modalità di fornitura del servizio.

Entro 15 secondi dall'inizio della variazione di frequenza deve essere erogata almeno metà della potenza richiesta, mentre entro 30 secondi dall'inizio della variazione di frequenza deve essere erogata tutta la potenza richiesta.

Inoltre, una volta attuata la variazione di potenza richiesta dalla regolazione primaria, il fornitore del servizio deve essere in grado di continuare a erogare stabilmente il nuovo valore di potenza risultante per almeno 15 minuti consecutivi.

La citata variazione di potenza deve essere erogata con il massimo gradiente tollerabile per il funzionamento continuativo dell'impianto, che deve essere significativamente superiore al 3% al minuto della potenza efficiente dell'unità di produzione. In particolare, per i gruppi di produzione di tipo turbogas delle

unità di produzione a ciclo combinato il gradiente minimo della regolazione di velocità deve essere non inferiore a 30 MW/min [9].

I valori di tali requisiti sono fissati basandosi sui limiti dinamici imposti dai gruppi tradizionali, specie gli impianti termoelettrici, che storicamente effettuano la regolazione primaria.

Grazie alla velocità di risposta molto più elevata dei BESS però tale regolazione potrebbe essere molto più immediata, e tale servizio potrebbe addirittura rientrare nei servizi di breve durata. Ciò permetterebbe non solo di far fronte alle eventuali contingency, ma anche alle normali variazioni di frequenza che si hanno durante l'esercizio, che i BESS sarebbero in grado di seguire molto più prontamente dei gruppi tradizionali.

Infatti, questi ultimi hanno elevate inerzie di natura termica e meccanica, motivo per cui i loro regolatori sono dotati di una banda cieca in frequenza per evitare di stressarli eccessivamente [10].

Regolazione secondaria frequenza. Questo servizio viene effettuato da dei gruppi il cui insieme va a costituire la riserva secondaria, detta anche riserva rotante.

Lo scopo di tale servizio è di riportare la frequenza del sistema al suo valore nominale, quando, a seguito della regolazione primaria, ci si è portati a un suo valore diverso. Le unità che si occupano di tale regolazione devono mantenere dei margini adeguati, decisi in sede di mercato di dispacciamento, rispetto al loro minimo e al loro massimo tecnico, per poter farsi carico dello squilibrio tra generazione e domanda nel caso di una contingency.

Questo aspetto è diventato sempre più importante, sia da un punto di vista tecnico sia economico, man mano che le fonti rinnovabili non programmabili sono penetrate nel mercato. Infatti, a causa della loro aleatorietà, a pari potenza richiesta dal carico, bisogna aumentare la riserva rotante, cosa che unita alla loro priorità nel dispacciamento rispetto le fonti tradizionali, comporta il far lavorare alcuni impianti tradizionali vicini al minimo tecnico, con costi economici e ambientali non trascurabili.

La norma prescrive che chi partecipa a tale servizio deve essere in grado di sostenere una variazione da 0 a 100% della banda di regolazione in 200 s (100s in Sardegna e in Sicilia operante in isola) e deve essere in grado di erogarla per almeno 2 ore [9]. Ancora una volta, tali limiti sono stati imposti basandosi sulle tecnologie tradizionali, mentre i BESS sarebbero in grado di far fronte allo

sbilanciamento di potenza che si avrebbe in seguito a una contingency in maniera molto più rapida.

Area control. Esso ha il fine di controllare i flussi di potenza tra diverse aree, che potrebbero eccedere i limiti commerciali (difficilmente si supererebbero quelli tecnici grazie al Margine operativo di trasmissione, noto anche come TRM, dall'inglese Transmission Reliability Margin) a seguito della regolazione primaria. La durata di tale servizio può arrivare alle due ore, essendo associato alla regolazione secondaria di tensione [11].

Rampa di variazione del carico. Durante alcuni momenti della giornata, specie in quelle feriali, si hanno delle rampe di salita e discesa del carico molto repentine, di solito la mattina e il tardo pomeriggio, dovute rispettivamente all'inizio delle attività produttive e al rincasare della maggioranza della forza lavoro.

Per far fronte a tale variazione repentina del carico si vorrebbero in servizio impianti capaci di sopportare un gradiente della potenza di almeno 50 MW/min e durata in servizio fino a 2-4 ore [12].

Tale servizio sarebbe utile per avere un minore stress degli impianti tradizionali che devono fronteggiare le rampe di presa di carico, ma anche per avere una maggiore integrazione degli impianti a fonte rinnovabile non programmabile, specie il fotovoltaico [3]. Infatti, gli impianti fotovoltaici rendono tali rampe, soprattutto quella serale, almeno in Italia, ancora più ripide e difficili da fronteggiare, in quanto essi cessano la loro produzione proprio in concomitanza con la rampa di salita del carico serale [13].

Peak shaving. Durante la giornata, specie se feriale, ci sono alcune ore in cui la richiesta di potenza è molto più elevata delle altre, cosa che comporta l'entrata in servizio d'impianti caratterizzati da bassi costi fissi ma alti costi operativi, tipicamente impianti turbo-gas, per far fronte a tali picchi di potenza. Per il consumatore questo si traduce in un prezzo maggiore in tali ore, in quanto si ha un costo marginale della potenza prodotta molto più elevato.

Per limitare tale problematica bisognerebbe avere profili di carico più piatti e regolari nel tempo. Per ottenere ciò ci si potrebbe servire dei BESS, la cui erogazione andrebbe discretizzata su intervalli di un quarto d'ora, come se si fosse in presenza di un'unità rilevante. In tal modo si andrebbe a operare il peak

shaving, la cui durata complessiva dipenderebbe dal profilo del carico. Tipicamente si avrebbero 2-4 ore per servizio.

Inoltre, la fornitura di tale servizio permetterebbe di rimandare eventuali investimenti di potenziamento di particolari tratti di rete sottoposti a picchi di potenza piuttosto limitati in durata. Infatti, tali investimenti, sebbene siano indispensabili da un punto di vista tecnico, sarebbero caratterizzati da un ritorno economico solo a lungo termine.

Livellamento dell'output d'impianti a fonti rinnovabili non programmabili.

Questa applicazione consiste nel poter programmare al quarto d'ora la produzione di tali impianti, che verrebbero così trattati alla stregua di utenti industriali con assorbimento di potenza attiva negativa. Ciò comporterebbe anche un maggior valore economico dell'energia prodotta da tali impianti, essendo più stabile e programmabile [14].

La durata effettiva di tale servizio può durare diverse ore, a seconda di quale sia la scelta di gestione del BESS [15].

Black start. Tale servizio consiste nell'energizzare una porzione di rete MV quando la sua sottostazione va fuori servizio. I tempi d'intervento richiesti per minimizzare il transitorio d'inserzione, fenomeno molto oneroso dal punto di vista elettro-meccanico, dovuto essenzialmente all'energizzazione del trasformatore, sono compresi tra 0.1s e 4 s. La durata dipende dall'entità del fuori servizio [16].

Black start up. Quest'applicazione consiste nel riavviare alcune centrali dopo un black out generale senza bisogno di alimentazione esterna [17]. Le norme prescrivono che il sistema sia in grado di mantenere in tensione le sbarre di centrale per almeno 10 minuti, in modo da permettere il corretto avviamento dei gruppi di generazione [5].

Load shifting. Per cercare di ridurre il problema dei picchi di potenza si può agire in maniera duale rispetto a quanto si è visto per il peak-shaving, cioè andando a intervenire sul lato della domanda: l'impianto di accumulo prevedibilmente va ad alimentare, almeno in parte, il carico durante le ore caratterizzate da un costo dell'energia più alto, per poi ricaricarsi nelle ore a prezzo inferiore. Dal punto di vista della rete è come se il carico, trascurando le

perdite associate a tale operazione, fosse traslato nel tempo, da cui il termine load shifting.

Tale applicazione comporta tempi di scarica di alcune ore, a seconda del tipo di carico/processo che si vuole alimentare e dalle considerazioni di tipo economico che ne derivano, anche in virtù del piano tariffario adottato dall'utente.

La differenza principale rispetto al peak shaving è che adesso il proprietario del BESS è l'utente stesso, che ne può decidere la gestione.

Nel caso del peak shaving invece il possibili proprietari sarebbero i produttori di energia elettrica e/o il gestore della rete.

Risoluzione delle congestioni di rete. In particolari punti della rete, sia a causa di un'inadeguatezza strutturale della stessa sia a causa di un'errata, o forzata, scelta degli impianti in produzione, si possono avere congestioni, avendo saturato la capacità di trasmissione della struttura. Questa situazione comporta il l'utilizzo di centrali meno convenienti dal punto di vista economico, e nei casi più critici anche l'impossibilità di alimentare parte del carico.

La durata tipica delle congestioni varia dalle 2 alle 6 ore, ma è fortemente dipendente dalla specifica zona e situazione in cui si sta operando [15].

2. Modelli presentati in letteratura

Quanto visto in precedenza evidenzia come i BESS abbiano molte potenzialità, ancora in gran parte inesplorate, per andare a supportare il funzionamento del sistema elettrico.

Spesso, per ridurre i tempi e i costi, nello studio dei BESS e del loro comportamento nelle diverse situazioni operative, si ricorre a delle simulazioni al computer. L'utilizzo di simulazioni richiede però di avere a disposizione dei modelli che rappresentino in maniera corretta gli aspetti più significativi del BESS nell'applicazione in esame.

In letteratura sono state presentate numerose tipologie di modelli per cercare di fornire una modellistica adeguata delle celle elettrochimiche, tra cui quelle agli ioni di litio. Gli approcci seguiti sono molteplici e anche profondamente diversi tra di loro, in quanto in alcuni si cerca di rifarsi ai fenomeni chimici e fisici delle celle in questione, in altri ci si basa solo sul comportamento osservabile ai morsetti esterni del dispositivo e in altri ancora ci si rifà ad astrazioni della cella ancora più marcate.

Di seguito vengono riportate le principali tipologie di modelli finora presentate in letteratura, ognuna con i propri pro e contro.

2.1 Modelli elettrochimici

I modelli elettrochimici sono i più accurati, poiché descrivono i processi elettrochimici che avvengono nella cella in maniera esplicita ed estremamente dettagliata. Questo comporta l'utilizzo di numerose equazioni differenziali non-lineari, la cui risoluzione richiede un peso computazionale notevole. Inoltre, bisogna conoscere il valore di numerosi parametri, di natura chimica e fisica, per poterli inserire all'interno del modello. Ciò comporta una conoscenza molto approfondita della cella e la misura di molti parametri, spesso difficilmente eseguibile se non in laboratori appositi dotati del personale e dell'attrezzatura adeguati [18]. Tale complessità li rende inadatti per le applicazioni real-time di monitoraggio delle batterie. Infatti, essi sono impiegati soprattutto in simulazioni il cui fine sia quello di andare a migliorare la progettazione della cella a livello di geometrie e materiali impiegati.

2.2 Modelli analitici

I modelli analitici sono molto variegati tra di loro, ma tutti sono accomunati dall'elevato grado di astrazione con cui cercano di andare a rappresentare il comportamento della cella elettrochimica. Tipicamente sono modelli relativamente semplici che impiegano poche equazioni.

2.2.1 Legge di Peukert

In un caso ideale la durata rimanente L di una batteria, se sottoposta a un carico costante caratterizzato da una corrente I , sarebbe pari a $L = C/I$, dove C è la sua capacità nominale. A causa di dei diversi fenomeni di natura non-lineare che contraddistinguono i dispositivi reali, tale relazione non risulta essere verificata all'atto pratico. Un semplice metodo per meglio descrivere il comportamento di una batteria reale sottoposta a carico costante è dato dalla legge di Peukert, che afferma:

$$L = \frac{a}{I^b} \quad (2.1)$$

dove le costanti a e b sono rispettivamente maggiori di 0 e di 1. Nella pratica a ha un valore vicino alla capacità nominale della batteria, mentre b ha valori tra 1.2 e 1.7, a seconda della tipologia di batteria in esame.

Se si è di fronte a carichi variabili caratterizzati da una corrente $i(t)$, la legge di Peukert si può estendere nella maniera seguente [19], andando a utilizzare il valor medio della corrente fino all'istante T :

$$L = \frac{a}{\left(\frac{1}{T} \int_0^T i(t) dt\right)^b} \quad (2.2)$$

Secondo tale relazione profili di carico differenti, ma dotati di uguale valor medio, dovrebbero comportare, a pari condizioni iniziali, una medesima durata della batteria, fatto che però non si verifica nella realtà. Infatti, tale modello, pur avendo il pregio di essere estremamente semplice, comporta errori elevati, specie in presenza di carichi variabili nel tempo, in quanto non tiene conto del recovery effect (vedi 3.3.2).

2.2.2 Modelli KiBaM

Un secondo esempio di modelli analitici è rappresentato dai modelli KiBaM (Kinetic Battery Model), denominati così in quanto si basano sulla cinetica dei processi chimici base della batteria.

In tali modelli [19], [20] la carica, rappresentata come un liquido, è suddivisa in due serbatoi idraulici: il serbatoio, denominato y_1 , rappresentante la carica disponibile (*available charge*) e il serbatoio, denominato y_2 , rappresentante la massima carica immagazzinabile (*bound charge*), come illustrato nella figura seguente.

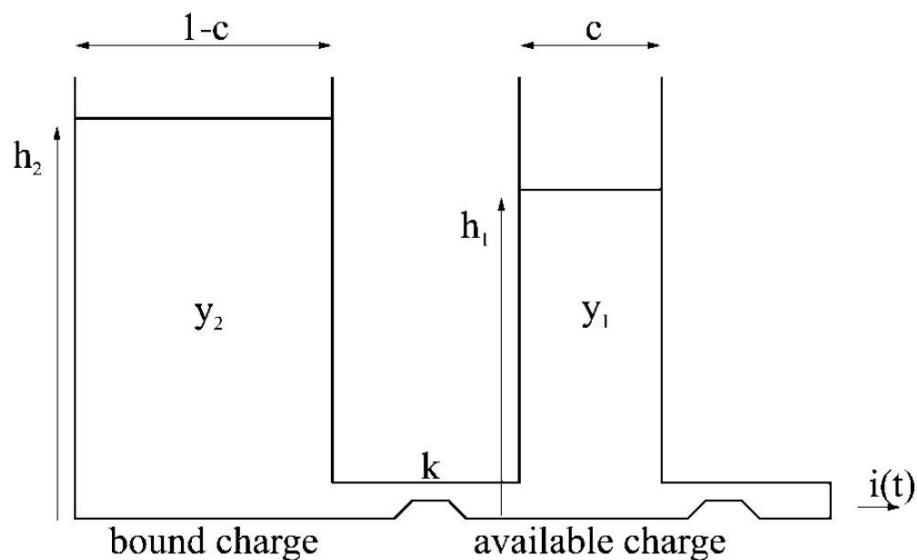


Figura 2.1: Modello KiBaM

Una frazione c della capacità totale è posta nel serbatoio y_1 , mentre la rimanente frazione $1-c$ è posta nell'altro serbatoio y_2 . Il serbatoio y_1 alimenta direttamente il carico, caratterizzato da una corrente $i(t)$, mentre il serbatoio y_2 alimenta y_1 . La carica, che in tale modello di stampo idraulico sarebbe il fluido, fluisce dal serbatoio della massima carica accumulabile a quello della carica disponibile, attraverso una valvola caratterizzata da una determinata conduttanza k . Oltre che da tale parametro, il fluire della carica tra i due serbatoi dipende anche dalla differenza dei loro livelli, rispettivamente h_1 e h_2 per il serbatoio della carica disponibile e per quello della massima carica accumulabile.

I valori di tali altezze sono dati dalle seguenti relazioni:

$$\begin{cases} h_1 = \frac{y_1}{c} \\ h_2 = \frac{y_2}{1-c} \end{cases} \quad (2.3)$$

L'evoluzione nel tempo della carica presente in ciascuno dei due serbatoi è dato dal sistema di equazioni differenziali:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = -I + k(h_2 - h_1) \\ \frac{dy_2}{dt} = -k(h_2 - h_1) \end{cases} \quad (2.4)$$

Dove le condizioni iniziali sono:

$$\begin{cases} y_{1(0)} = cC \\ y_{2(0)} = (1-c)C \end{cases} \quad (2.5)$$

avendo posto C pari alla capacità totale della batteria, che risulta essere completamente scarica quando non è più presente carica all'interno del serbatoio della carica disponibile. Quando un carico viene applicato alla batteria, il livello del serbatoio y_1 scende, mentre cresce la differenza tra i livelli dei due serbatoi. Quando il carico viene staccato, portando la batteria ad operare a vuoto, la carica fluisce dal serbatoio y_2 al serbatoio y_1 , finché il loro livelli non tornano ad essere uguali tra di loro.

Si nota quindi che a pari ampiezza della corrente assorbita, se si opera in maniera intermittente la batteria dura di più rispetto al caso in cui si assorba in maniera continuativa, in quanto durante i periodi di riposo la carica disponibile aumenta (recovery effect). Inoltre, anche il rate capacity effect viene preso in considerazione in tale modello, poiché per elevate correnti di scarica il serbatoio della carica disponibile si svuota molto più velocemente di quanto il serbatoio y_2 riesca a trasferire carica al serbatoio y_1 , a causa del valore finito della conduttanza k , comportando una durata effettiva della batteria più bassa, in quanto una maggiore quantità di carica rimane inutilizzata.

Le soluzioni del sistema (2.4) sopra illustrato, nel caso in cui si abbia una corrente scaricata costante $i(t)=I$, sono le seguenti:

$$\begin{cases} y_{1(t)} = y_{1(0)}e^{k'(t-t_0)} + \frac{(y_0 k' c - I)[1 - e^{k'(t-t_0)}]}{k} - \frac{I(1-c)[k'(t-t_0) - 1 + e^{k'(t-t_0)}]}{k} \\ y_{2(t)} = y_{2(0)}e^{k'(t-t_0)} + y_0(1-c)[1 - e^{k'(t-t_0)}] - \frac{I(1-c)[k'(t-t_0) - 1 + e^{k'(t-t_0)}]}{k} \end{cases} \quad (2.6)$$

Dove

$$\begin{cases} y_0 = y_{1(0)} + y_{2(0)} \\ k' = \frac{k}{(1-c)c} \end{cases} \quad (2.7)$$

In seguito la tensione viene modellizzata secondo l'equazione:

$$V = E - R_0 I \quad (2.8)$$

dove I è la corrente di scarica e R_0 la resistenza interna. La tensione interna E viene definita nella maniera seguente:

$$E = E_0 + AX + \frac{CX}{(D-X)} \quad (2.9)$$

dove E_0 è la tensione interna della batteria pienamente carica, A è un parametro che riflette l'iniziale andamento lineare della c.d.t. durante una scarica, detto anche salto ohmico, C e D sono parametri che descrivono l'andamento della c.d.t. man mano che la batteria viene scaricata e X è la carica normalizzata rimossa durante la scarica.

Tali modelli furono sviluppati per grossi impianti di stoccaggio che utilizzavano la tecnologia piombo-acido. Infatti, tale tecnologia è dotata di un profilo di tensione di scarica praticamente piatto, quindi molto vicino a un comportamento lineare, per un range dello stato di carica molto esteso, e tali modelli riescono a rappresentarne l'andamento in maniera accettabile.

Il profilo della tensione di scarica delle batterie al litio però ha un andamento molto più non lineare in funzione dello stato di carica, cosa che rende i modelli KiBaM inadatti per simularne correttamente la tensione [21].

2.2.3 Modelli a diffusione

Un altro esempio di modelli analitici è dato dai modelli a diffusione, basati sulla diffusione degli ioni nell'elettrolita. Tale tipologia di modello descrive l'evoluzione della concentrazione delle specie elettricamente attive nell'elettrolita per predire la durata residua della batteria sottoposta a un determinato profilo di carico. Nel modello presentato in [22] gli elettrodi vengono assunti per semplicità identici, cosa non verificata nella maggior parte dei dispositivi reali attualmente in commercio, perciò la cella è assunta simmetrica per quanto riguarda gli elettrodi e quindi solo uno di essi viene preso in considerazione. In Figura 2.2 viene illustrato in maniera semplificata il modo di operare della batteria secondo il modello a diffusione.

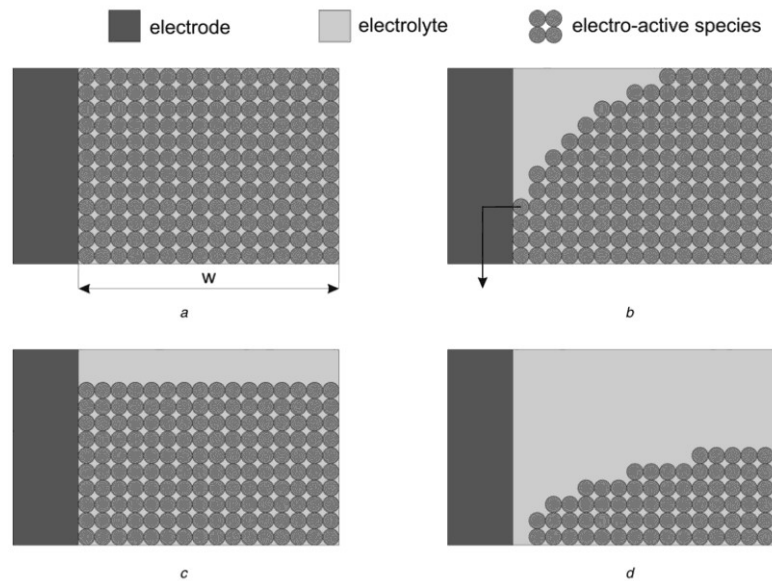


Figura 2.2: Modello a diffusione

All'inizio, a batteria completamente carica (Figura 2.2.a), la concentrazione delle specie elettricamente attive è costante lungo tutta la larghezza w dell'elettrolita. Quando un carico viene applicato alla batteria, le reazioni elettrochimiche che hanno luogo producono una riduzione della concentrazione delle specie in prossimità dell'elettrodo. Perciò si crea un gradiente lungo l'elettrolita (Figura

2.2.b), che comporta una diffusione delle specie verso l'elettrodo. Quando il carico viene staccato, portandosi nella condizione operativa a corrente nulla (batteria a vuoto), la concentrazione delle specie in prossimità dell'elettrodo tornerà a crescere a causa della diffusione (recovery effect). La concentrazione sarà comunque più bassa di quella che si aveva a batteria completamente carica (Figura 2.2.c). Infine, quando la concentrazione all'elettrodo scende sotto un certo valore (C_{cutoff}), la reazione chimica non può più essere mantenuta senza compromettere la vita utile della batteria, la quale viene quindi considerata scarica (Figura 2.2.d).

La concentrazione delle specie elettricamente attive al tempo t e alla distanza $x \in [0, w]$ è denotata con $C(x, t)$. Quando la batteria è completamente carica, la concentrazione è costante lungo tutta l'estensione dell'elettrolita: $C(x, 0) = C^*$, con $x \in [0, w]$. La batteria è considerata scarica quando $C(0, t)$ scende sotto il valore di cut-off C_{cutoff} .

L'evoluzione della concentrazione è descritta mediante le leggi di Fick:

$$\begin{cases} -J(x, t) = D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \\ \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \end{cases} \quad (2.10)$$

dove $J(x, t)$ è il flusso delle specie elettricamente attive al tempo t e alla distanza x dall'elettrodo, e D è la costante di diffusione.

Il flusso alla superficie dell'elettrodo ($x=0$) è proporzionale alla corrente $i(t)$. Il flusso sul bordo opposto della zona di diffusione ($x=w$) è uguale a zero. Tali considerazioni comportano le seguenti condizioni al contorno:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{i(t)}{vFA} \\ \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=w} = 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

Dove A è l'area della superficie dell'elettrodo, F è la costante di Faraday e v è il numero di elettroni coinvolti nella reazione elettrochimica che ha luogo sulla superficie dell'elettrodo.

Anche questi modelli, al pari dei modelli KiBaM, descrivono bene il recovery effect e il rate capacity effect, ma non sono in grado di predire in maniera adeguata il profilo tensione-corrente [21].

Tale similitudine nel comportamento tra queste due tipologie di modello è dovuta al fatto che un modello KiBaM è in realtà un'approssimazione del primo ordine del rispettivo modello a diffusione, che può essere considerato come un modello KiBaM continuo con un infinito numero di serbatoi di carica di capacità infinitesima, come dimostrato in [19].

2.3 Modelli stocastici

Anche questi modelli presentano un elevato grado di astrazione, e mirano a rappresentare i fenomeni di carica/scarica e del recovery effect come processi stocastici Markoviani. La batteria viene rappresentata mediante una catena discreta di Markov dotata di $N+1$ stati di carica, numerati da 0 a N . Il numero dello stato della batteria corrisponde alle unità di carica al momento disponibili nella batteria. N è il numero di unità di carica direttamente disponibili a fronte di una scarica continua. L'unità di carica corrisponde alla quantità di energia necessaria per trasmettere un pacchetto dati, in quanto tali modelli sono stati sviluppati nell'ambito delle telecomunicazioni [23].

2.3.1 Modello stocastico base

Nella versione più semplice, presentata in [23], in ogni step temporale che si esamina un'unità di carica ha la probabilità $a_1 = q$ di essere consumata oppure ha luogo il recupero di un'unità di carica con probabilità $a_0 = 1-q$. La batteria è considerata scarica quando si raggiunge lo stato $N=0$ o quando un massimo T di unità di carica sono state scaricate, dove T è uguale al numero di unità di cariche teoricamente accumulabili dalla batteria ($T > N$).

Tale relazione viene illustrata graficamente in Figura 2.3:

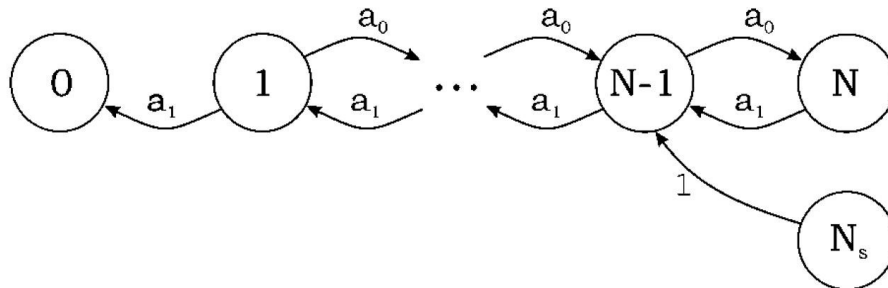


Figura 2.3: Modello stocastico base

Le proprietà di maggior interesse pratico di tale modello sono il numero previsto di pacchetti trasmessi m_p , cui è associata una determinata quantità di energia, e il guadagno che si ottiene dal rapporto tra una scarica a impulsi e una continua, definito come $G=m_p/N$. Ovviamente, una scarica pulsata produrrà un guadagno maggiore all'unità, grazie alla possibilità di recuperare unità di carica durante i periodi di riposo, cioè grazie al recovery effect. Questo modello però risulta essere troppo semplice per descrivere condizioni operative reali, in quanto il tasso di recupero non è costante durante la scarica e in molte applicazioni la corrente di scarica è tempo variante [19].

2.3.2 Modello stocastico esteso

In seguito sono state proposte delle evoluzioni del modello stocastico base. La probabilità che avvenga il recupero di carica è stata resa dipendente dallo stato di carica della batteria, facendo in modo che quando sono disponibili poche cariche la probabilità di recupero sia più bassa. Oltre alla dipendenza dallo stato di carica è stata aggiunta anche la dipendenza dalla fase. Il numero di fase f è una funzione del numero di unità di carica che sono già state consumate. Quando il numero di unità di carica già consumate cresce, il numero di fase cresce anch'esso e questo comporta una diminuzione della probabilità che avvenga il recupero.

Inoltre, in un medesimo step temporale possono essere consumate più unità di carica, per un massimo di M ($M \leq N$). In tale modo si è in grado di modellizzare meglio anche le scariche a correnti elevate.

Altra miglioria introdotta è la probabilità non nulla di rimanere nello stesso stato, ovvero che non avvenga né recupero né scarica [24], [25].

Tutte queste migliorie sono rappresentate graficamente in Figura 2.4, dove si illustra il diagramma di transizione di fase del modello:

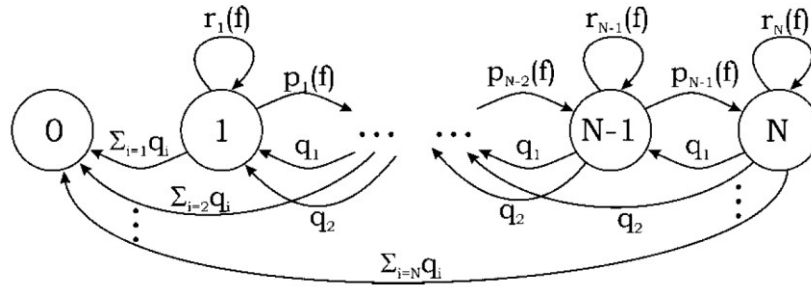


Figura 2.4: Modello stocastico esteso

In ogni step temporale sono richieste i unità di carica con una probabilità q_i . Durante i periodi di riposo, la batteria o recupera un'unità di carica con probabilità $p_j(f)$ o rimane nello stesso stato di carica con probabilità $r_j(f)$. La probabilità di recupero in uno stato j e una fase f è definita come:

$$p_j(f) = q_0 e^{(N-j)g_N - g_C(f)} \quad (2.12)$$

dove g_N e $g_C(f)$ dipendono dal comportamento della batteria durante le fasi di recupero, ovvero quando si manifesta il recovery effect.

Si possono modellizzare diversi profili di carico andando a impostare opportunamente le diverse probabilità che avvenga una transizione.

Il modello nella versione finale utilizzato in [25] per modellizzare una batteria agli ioni di litio utilizza un numero N pari a circa $2 \cdot 10^6$ e due fasi. Tale modello riesce a descrivere qualitativamente bene il comportamento di una batteria sottoposta a scariche impulsive, ma non è chiaro quale sia il suo comportamento quantitativo per altri profilo di carico, in quanto si focalizza solo sul recovery effect, fornendo come risultato solo i valori del guadagno tra scarica impulsiva e continua, ma non il valore della durata residua della batteria [19], [21].

2.3.3 Modello stocastico unito a un modello KiBaM

In [26] è stato proposto un modello nato dall'unione di un modello KiBaM e di un modello stocastico.

La prima modifica è stata quella di aggiungere un fattore b , in modo da avere un recupero più lento nel caso in cui ci sia meno carica presente nella batteria. La seconda modifica è stata l'aggiungere la possibilità che nei tempi morti, ovvero con la batteria a vuoto, non avvenga il recupero. Si ottiene così il sistema di equazioni differenziali (3.13) che lega tra di loro i due serbatoi di carica, rappresentati dalle quote h_1 e h_2 in maniera analoga a quanto visto in 2.2.2.

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = -I + kb(h_2 - h_1) \\ \frac{dy_2}{dt} = -kb(h_2 - h_1) \end{cases} \quad (2.13)$$

Il comportamento della batteria è quindi descritto come un processo di Markov a tempo discreto. Gli stati della catena di Markov sono identificati da soli tre parametri (i, j, t) . I parametri i e j sono rispettivamente i livelli discretizzati del serbatoio di carica disponibile e del serbatoio di carica interna.

In Figura 2.5 si illustra il diagramma di transizione da uno stato all'altro.

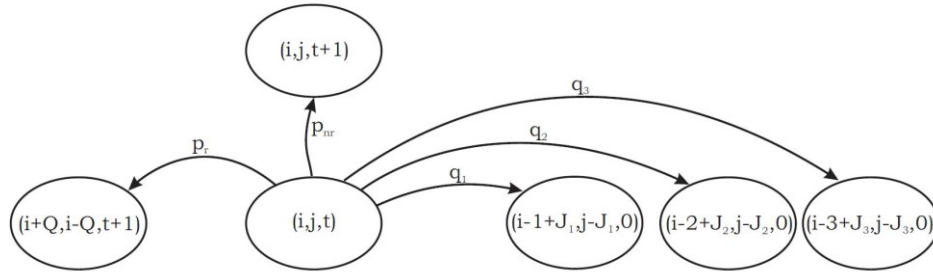


Figura 2.5: Modello stocastico unito a modello KiBaM

Tale transizione di stato può essere riassunta dal seguente sistema:

$$(i, j, t) \rightarrow \begin{cases} (i + Q, j - Q, t + 1) \\ (i, j, t + 1) \\ (i - I + J, j - J, 0) \end{cases} \quad (2.14)$$

Le prime due equazioni sono relative agli step temporali in cui la corrente è nulla. La batteria ha una probabilità p_r di recuperare Q unità di carica, mentre ha una probabilità p_{nr} di non recuperare nulla. Entrambi i valori di probabilità dipendono dalla lunghezza del periodo di tempo in cui la corrente è nulla.

La terza equazione corrisponde agli step di tempo in cui è assorbita della carica dalla batteria.

Con una probabilità q_i , I unità di carica sono assorbite dal serbatoio della carica disponibile, mentre allo stesso tempo J unità di carica sono trasferite dal serbatoio di carica interna a quello della carica disponibile. La probabilità q_i è definita dal profilo del carico. Poiché però tale probabilità è uguale per tutti gli stati, non è possibile controllare in questo modello in quale sequenza le correnti vengano assorbite dalla batteria e quindi modellizzare completamente un profilo reale di utilizzo [21]. Inoltre, come gli altri modelli stocastici, non fornisce informazioni sulla tensione.

2.4 Modelli circuitali

In tali modelli si realizza un circuito equivalente utilizzando elementi ideali, come, ad esempio, generatori di tensione, resistori e condensatori, in modo che esso possa fornire nella maniera più accurata possibile il legame tensione-corrente della cella a fronte delle diverse situazioni di lavoro.

Come grado di accuratezza e di complessità essi sono una via di mezzo tra quelli elettrochimici, estremamente accurati, ma che richiedono numerose informazioni, non sempre reperibili, e tempi computazionali elevati, e quelli analitici, molto semplici e veloci, ma caratterizzati da accuratezze adeguate solo per determinati profili di lavoro [21], [27].

In generale, i circuiti possono essere a parametri concentrati o distribuiti. Di seguito vengono brevemente presentati i modelli presenti in letteratura che impiegano elementi a parametri concentrati. I modelli circuitali che invece impiegano particolari elementi come l'impedenza di Warburg o i CPE (Constant Phase Element), introdotti per rappresentare un comportamento dei parametri di tipo distribuito, sono affrontati brevemente nell'appendice A.

Tali elementi sono definiti nel dominio della frequenza, ma possono essere riportati nel dominio del tempo solo mediante delle approssimazioni, cosa che riconduce ad avere di nuovo un circuito a parametri concentrati.

2.4.1 Modello R_{INT}

Il modello R_{INT} è il più semplice ed è costituito da un generatore ideale di tensione, rappresentante la tensione a vuoto, e una resistenza serie.

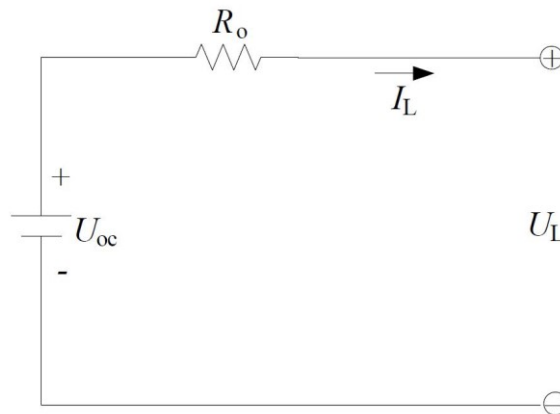


Figura 2.6: Modello RINT

Il funzionamento di tale modello è rappresentato dalla seguente semplice formula:

$$U_L = U_{oc} - R_o I_L \quad (2.15)$$

Esso modella il fenomeno del salto ohmico (vedi 3.3.4), però non è in grado di simulare correttamente il recovery effect. Affinché tale modello estremamente semplice dia dei buoni risultati sulla tensione stimata, almeno per quanto riguarda il salto ohmico, bisogna che il valore di entrambi gli elementi circuitali dipenda dallo SOC, dallo stato di salute (SOH, State Of Health) e dalla temperatura della batteria [28].

2.4.2 Dynamic Lithium-Ion Battery Model

In [27] è stato proposto il seguente schema circuitale:

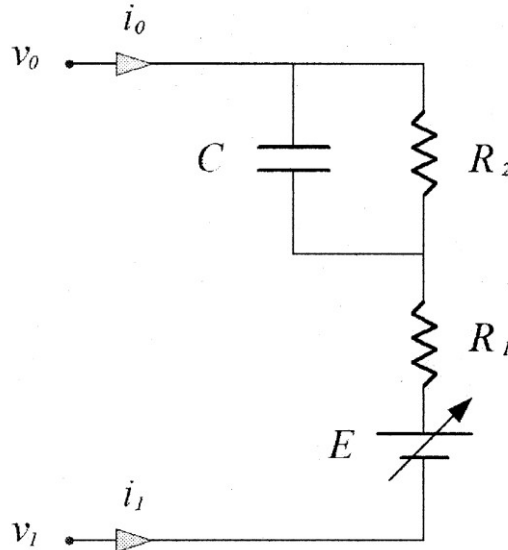


Figura 2.7: Dynamic lithium-ion battery model

Tale circuito ha tutti i parametri costanti, con l'eccezione del generatore di tensione E , sul quale ricade tutto l'onere di andare a rappresentare il comportamento non lineare della batteria in funzione dello SOC e della temperatura.

Per la modellistica del potenziale di equilibrio si sono seguiti i seguenti passaggi:

- Si sceglie una curva della tensione di cella in funzione della capacità scaricata in maniera continuativa a una data corrente. La scelta di tale curva è arbitraria, ma in [27] si suggerisce di adottare la curva ottenuta scaricando la cella a corrente nominale. Normalmente la corrente nominale è pari a 1 C, dove 1 C è la corrente necessaria per scaricare la capacità nominale in un'ora;
- La corrente di scarica cui si è determinata la curva precedente viene assunta come corrente di riferimento. La dipendenza dello *SOD* (State Of Discharge, complemento a 1 dello stato di carica SOC, dall'inglese State of Charge) dalla corrente è considerata tramite il fattore $\alpha(i)$, definito come il rapporto tra la capacità scaricabile alla corrente nominale e la capacità scaricabile a una generica corrente. Tali capacità scaricabili sono calcolate alla medesima temperatura;

- Si assume come temperatura di riferimento quello cui si è ricavata la caratteristica della tensione in funzione della capacità scaricata a corrente nominale. La dipendenza del SOD dalla temperatura T è considerata tramite il fattore $\beta(T)$, definito come il rapporto tra la capacità scaricabile a corrente nominale e temperatura di riferimento e quella sempre a corrente nominale ma a temperatura generica;
- Si introduce infine un termine correttivo $\Delta E(T)$ dovuto alla possibile variazione del potenziale di equilibrio della cella a vuoto al variare della temperatura;

I valori di $\alpha(i)$, $\beta(T)$ e $\Delta E(T)$ per una condizione di esercizio generica vengono ottenuti tramite interpolazione lineare dei valori memorizzati in look up table.

Le equazioni costitutive che descrivono il comportamento di tale modello costituiscono il seguente sistema (2.16).

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{[i(t),T(t),t]} = v_{[i(t),T(t),t]} - R_{int}i(t) \\ v_{[i(t),T(t),t]} = \sum_{k=0}^n c_k SOD_{[i(t),T(t),t]}^k + \Delta E(t) \\ SOD_{[i(t),T(t),t]} = \frac{1}{Q_r} \int_0^t \alpha_{[i(t)]} \beta_{[T(t)]} i(t) dt \\ i(t) = \frac{1}{R_2} [v(t) - E_{[i(t),T(t),t]} - R_1 i(t)] + C \frac{d}{dt} [v(t) - E_{[i(t),T(t),t]} - R_1 i(t)] \\ m c_p \frac{dT(t)}{dt} = i(t)^2 R_1 + \frac{1}{R_2} [v(t) - E_{[i(t),T(t),t]} - R_1 i(t)]^2 - h_c A [T(t) - T_a] \end{array} \right. \quad (2.16)$$

Da notare che le prime quattro di esse sono di natura prettamente elettrica, mentre la quinta si occupa di modellare il comportamento termico della batteria. Tale modello ha il vantaggio di essere molto semplice e di tenere conto della temperatura, fattore che influenza pesantemente il comportamento di una batteria e che è molto variabile a seconda delle condizioni operative e ambientali. Esso è dotato di una buona accuratezza, a patto di operare a temperature medio-alte e con correnti contenute.

Infatti, a basse temperature e/o a correnti elevate, si hanno errori sulla tensione stimata piuttosto alti, dovuti soprattutto al considerare costanti tutti i parametri circuitali, specie la capacità, ad eccezione del generatore di tensione.

2.4.3 Modello RC

Il modello RC è composto da diversi elementi. Il condensatore C_c , che possiede una piccola capacità, rappresenta gli effetti superficiali della batteria, mentre il condensatore C_b , dotato di una capacità elevata, modella la carica accumulabile dal dispositivo. I resistori R_e , R_t , R_c sono denominati rispettivamente resistore finale, di terminale e di condensatore e rappresentano le perdite associate alle varie sezioni circuitali [29].

La topologia di tale circuito è rappresentata nella seguente figura:

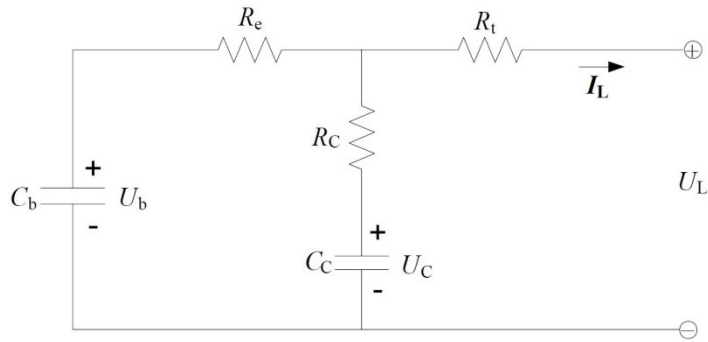


Figura 2.8: Modello RC

Le equazioni costitutive di tale modello sono le seguenti:

$$\begin{pmatrix} \dot{U}_b \\ \dot{U}_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-1}{C_b(R_e+R_c)} & \frac{1}{C_b(R_e+R_c)} \\ \frac{1}{C_c(R_e+R_c)} & \frac{-1}{C_b(R_e+R_c)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_b \\ U_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{-R_c}{C_c(R_e+R_c)} \\ \frac{-R_c}{C_c(R_e+R_c)} \end{pmatrix} (I_L) \quad (2.17)$$

$$(U_L) = \begin{pmatrix} \frac{R_c}{(R_e + R_c)} & \frac{R_c}{(R_e + R_c)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_b \\ U_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -R_t & -\frac{R_e R_c}{(R_e + R_c)} \end{pmatrix} (I_L)$$

La presenza dei due condensatori permette di modellare il recovery effect (vedi 3.3.2) che si osserva quando la cella rimane a vuoto per un periodo sufficientemente lungo.

2.4.4 Modello Thevenin

Il modello Thevenin non è altro che un'evoluzione del modello R_{INT} , al quale si aggiunge un gruppo RC parallelo in serie alla resistenza per simulare il comportamento dinamico della batteria, in particolar modo il recovery effect [29]. Esso viene anche chiamato “modello del primo ordine”.

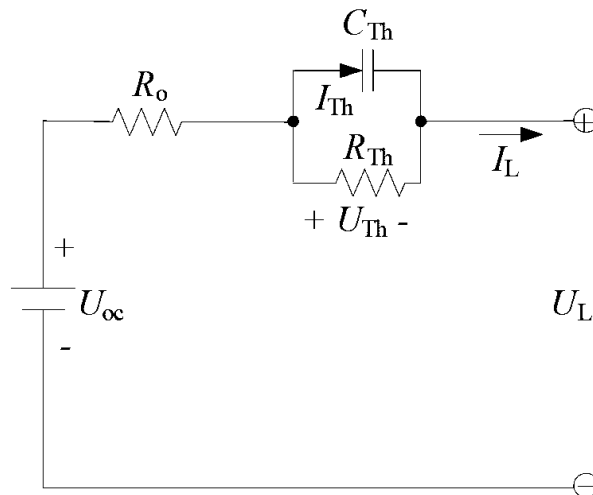


Figura 2.9: Modello Thevenin

Le equazioni costitutive, una delle quali di natura differenziale, del modello danno luogo al seguente sistema:

$$\begin{cases} \dot{U}_{th} = -\frac{U_{th}}{R_{th}C_{th}} + \frac{I_L}{C_{th}} \\ U_L = U_{OC} - U_{th} - I_L R_O \end{cases} \quad (2.18)$$

L'aggiunta del gruppo RC parallelo permette a tale modello di poter simulare il recovery effect, cosa che il modello R_{INT} non è in grado di fare, mediante un transitorio esponenziale del primo ordine.

2.4.5 Modello PNGV generalizzato

Nel modello PNGV (acronimo dell'inglese Partnership for a New Generation Vehicle) generalizzato si aggiunge al modello Thevenin un condensatore in serie al generatore ideale di tensione per modellizzare il cambiamento della tensione a vuoto durante il periodo di accumulo della corrente [29].

Tale circuito è illustrato di seguito:

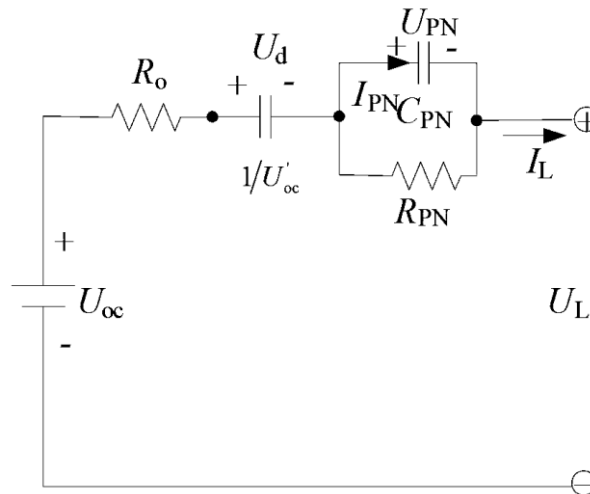


Figura 2.10: Modello PNGV

Le sue equazioni costitutive sono le seguenti:

$$\begin{cases} \dot{U}_d = U'_{OC} I_L \\ \dot{U}_{PN} = -\frac{U_{PN}}{R_{PN} C_{PN}} + \frac{I_L}{C_{PN}} \\ U_L = U_{OC} - U_d - U_{PN} - I_L R_O \end{cases} \quad (2.19)$$

Tale modello è un'estensione del modello PNGV, il quale è sprovvisto del generatore di tensione. Anche questo modello prende in considerazione il recovery effect, grazie alla presenza del gruppo RC.

2.4.6 Modello DP

Il modello DP (Double Polarization) è composto da diverse parti (Figura 2.11): la tensione a vuoto U_{OC} , la resistenza serie R_0 , il gruppo RC parallelo formato da R_{pa} e C_{pa} , che rappresentano rispettivamente l'effettiva resistenza e capacità associate alla polarizzazione elettrochimica, e il gruppo formato da R_{pc} e C_{pc} , legate alla polarizzazione dovuta ai processi di concentrazione.

I due gruppi RC servono per descrivere il comportamento dinamico della batteria, fortemente influenzato dai fenomeni di polarizzazione elettrochimica e concentrazione [29].

Tale modello viene anche indicato come “modello del secondo ordine”.

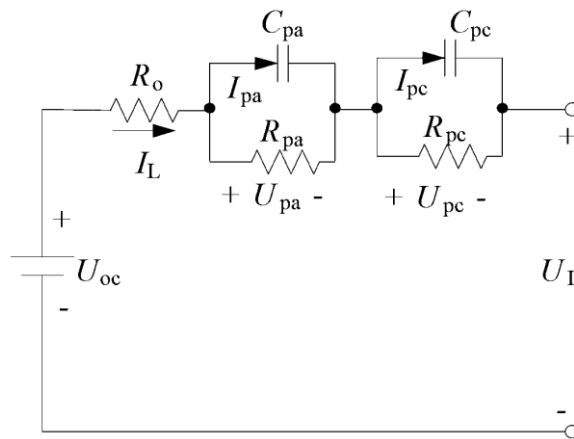


Figura 2.11: Modello DP

Il comportamento dinamico di questo modello viene descritto mediante il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} \dot{U}_{pa} = -\frac{U_{pa}}{R_{pa}C_{pa}} + \frac{I_L}{C_{pa}} \\ \dot{U}_{pc} = -\frac{U_{pc}}{R_{pc}C_{pc}} + \frac{I_L}{C_{pc}} \\ U_L = U_{OC} - U_{pa} - I_L R_0 \end{cases} \quad (2.20)$$

2.4.7 Hybrid battery model

In [30] viene proposto un modello circuitale ibrido, formato da un modello del secondo ordine, il cui compito è di simulare il comportamento dinamico di una batteria, e un modello KiBaM, che invece si occupa di stimare correttamente lo SOC e poter così scegliere di volta in volta il valore di tensione a vuoto corretto. Di seguito è riportato lo schema di tale circuito.

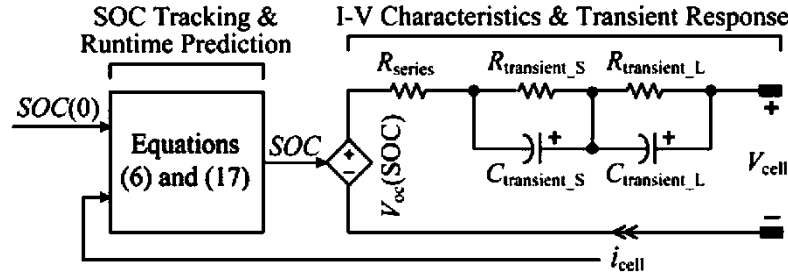


Figura 2.12: Hybrid battery model

Le equazioni relative allo SOC si ricavano in maniera analoga a quanto visto in 2.2.2 a partire dal modello idraulico con due serbatoi, ovvero dal modello KiBaM, la cui uscita va quindi in ingresso al modello circuitale vero e proprio, che ha la medesima topologia di un modello DP, illustrato in 2.4.6.

Si hanno quindi le seguenti equazioni costitutive per la parte relativa al SOC:

$$SOC(t) = \frac{C_{available}(t)}{C_{max}} = SOC_0 - \frac{1}{C_{max}} \left[\int_0^t i_{cell}(t) dt + C_{unavailable}(t) \right] \quad (2.21)$$

$$C_{unavailable}(t) = \begin{cases} C_{unavailable}(t_0)e^{k'(t-t_0)} + (1-c)\frac{1-e^{k'(t-t_0)}}{k'}, & t_0 < t < t_d \\ C_{unavailable}(t_d)e^{-k'(t-t_d)}, & t_d < t < t_r \end{cases}$$

Nel presente modello i valori dei diversi parametri sono espressi in funzione del SOC calcolato.

3. Modellistica di una cella agli ioni di litio

In base a quanto visto, per andare a costruire un modello di una cella bisogna prima di tutto individuare l'applicazione finale, al fine di scegliere la tipologia che meglio si presta alle sue esigenze.

In tale lavoro le applicazioni prese in esame sono quelle stazionarie di supporto alla rete elettrica, escluse alcune di quelle riguardanti la power quality, poiché sono già presenti in commercio dispositivi che meglio si prestano a fornirle. Le dinamiche d'interesse vanno quindi da alcuni secondi a diverse ore.

Il modello serve come punto di partenza per andare a costruire stimatori dello stato di carica e dello stato di salute. Per ragioni di semplicità si parte dalla modellistica della singola cella, unità base di una batteria, ma tale studio potrà in seguito essere esteso ai moduli di grandi dimensioni, composti da numerose celle collegate tra di loro.

Avere a disposizione un modello semplice che possa girare on-line offre interessanti prospettive. Infatti, facendo girare in simulato il modello, utilizzando i dati di corrente e temperatura misurate, si potrebbe analizzare e comprendere il comportamento di un sistema di accumulo durante il suo funzionamento. Non si ha quindi alcuna finalità di tipo progettuale della cella, che è un oggetto prestabilito i cui dati noti a priori sono quelli forniti dal datasheet del costruttore, che fornisce i range operativi (tensione, corrente, temperatura) entro i quali la cella può lavorare in sicurezza.

La scelta quindi ricade sui modelli circuitali, poiché essi forniscono le informazioni riguardanti la tensione e la corrente, necessarie per simulare il comportamento di un BESS collegato alla rete. Inoltre, tali grandezze sono prelevabili ai morsetti della cella, e quindi non è necessaria una conoscenza accurata dei fenomeni della cella, al contrario di quanto avviene per i modelli elettrochimici.

Prima di andare a definire le modalità con cui si andrà a costruire il modello circuitale, illustrate in 3.4, è necessario fare le seguenti premesse.

Per prima cosa è bene illustrare, almeno a grandi linee, la struttura di base e i principi di funzionamento di una cella litio-ioni, in modo da poter identificare quali sono i fattori misurabili che possono condizionarne il comportamento.

In seguito, è utile andare a identificare quali sono gli aspetti peculiari che una cella presenta ai suoi morsetti durante il funzionamento, in modo da stabilire con

cognizione di causa le modalità con cui si andrà a costruire il modello e il significato dei diversi elementi circuitali che lo compongono.

3.1 Struttura base di una cella litio-ioni

Le batterie agli ioni di litio sono dispositivi formati dal collegamento in serie e/o in parallelo di tante unità di base, le celle.

La struttura di una cella litio-ioni, comune anche alla maggior parte delle altre tecnologie di accumulo elettrochimico, è concettualmente semplice: due elettrodi, anodo (elettrodo negativo) e catodo (elettrodo positivo), costituiti dai materiali di reazione, immersi in un elettrolita, che permette la conduzione ionica. Inoltre, anodo e catodo sono divisi da un separatore che evita il passaggio di elettroni, ma che è comunque permeabile al passaggio degli ioni.

Nel corso degli anni sono state adottate diverse soluzioni per i materiali anodici, catodici ed elettrolitici, in quanto la scelta di tali materiali influenza fortemente le prestazioni, quali la potenza specifica, l'energia specifica, la vita utile e la sicurezza.

Attualmente, le celle commerciali presentano il catodo costituito da un ossido litiato di un metallo di transizione, che presenta una struttura a strati o tunnel che rende agevole l'intercalazione e la de-intercalazione degli ioni di litio. L'anodo è invece costituito da grafite allo stato litiato, la cui composizione stechiometrica è Li_xC_6 (con $0 < x < 1$), in cui ogni atomo di carbonio è legato ad altri tre in un piano composto di anelli esagonali fusi assieme e che grazie alla delocalizzazione della nuvola elettronica conduce l'elettricità efficacemente [31].

L'elettrolita è costituito da un sale di litio disciolto in un solvente organico (tecnologia Litio-Ioni) oppure è costituito da un gel generato impregnando una matrice polimerica con il sale di litio (tecnologia Litio-ioni-Polimeri).

Celle che invece presentano elettrolita completamente solido sono ancora in fase sperimentale e non sono ancora presenti sul mercato.

Le celle agli ioni di litio, prima di poter essere utilizzate, devono subire dei particolari cicli di carica e scarica, specificati dal costruttore, detti di condizionamento, durante i quali si forma uno strato passivante tra elettrolita ed elettrodo negativo, denominato SEI (Solid Electrolyte Interface). Tale strato è tipicamente composto da ossidi, idrossidi, carbonati e fluoruri, e dipende anche dal ciclo di condizionamento eseguito [31]. Esso permette di evitare reazioni tra il litio contenuto nell'anodo e l'elettrolita.

Questo strato è molto importante poiché influenza le prestazioni della cella come il numero cicli, la capacità, la resistenza interna e la stabilità durante l'esercizio.

3.2 Principi di funzionamento

Il principio di funzionamento delle celle litio-ioni non è influenzato dalle scelte costruttive, dalle geometrie e dai materiali utilizzati e può essere rappresentato e descritto, in forma semplificata, come nel seguito [32].

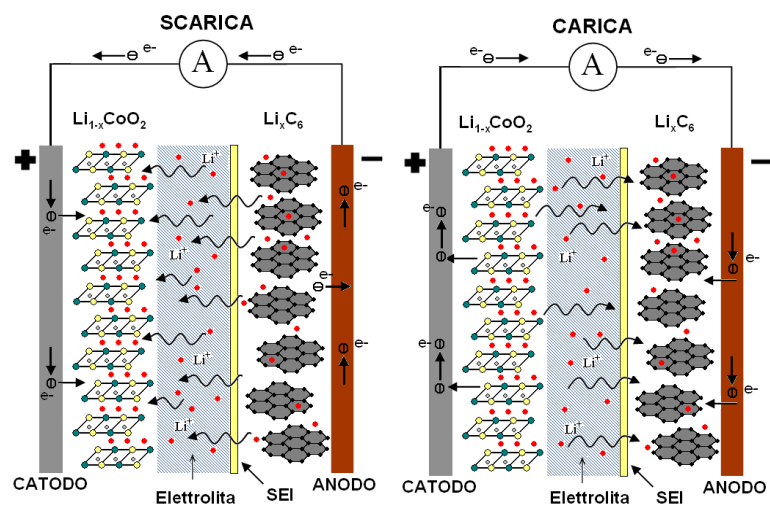


Figura 3.1: Funzionamento di una cella litio-ioni

Ai processi di carica e scarica sono associate reazioni di ossidoriduzione che comportano la migrazione degli ioni di litio da un elettrodo all'altro. Durante il processo di carica della cella, gli ioni di litio vengono estratti dal catodo e trasferiti all'anodo, attraverso l'elettrolita, mentre gli elettroni migrano dal catodo all'anodo attraverso il circuito esterno che alimenta la cella, comportando quindi l'ossidazione del catodo. Gli ioni di litio vengono così intercalati nella matrice di grafite dell'anodo e si riducono in litio, acquisendo gli elettroni provenienti dal catodo attraverso il circuito esterno.

In maniera duale, durante il processo di scarica della cella gli atomi di litio presenti nell'anodo rilasciano gli elettroni, che vengono trasferiti al catodo tramite il circuito esterno, mentre gli ioni litio migrano, attraverso l'elettrolita, al catodo ove avviene la riduzione di quest'ultimo.

Durante il funzionamento di una cella elettrochimica, incluse quelle al litio, si ha quindi il trasferimento di particelle cariche, siano esse ioni o elettroni, dal catodo all'anodo e viceversa, a seconda che si stia rispettivamente accumulando o erogando energia [33].

Il processo di trasferimento della carica è dunque governato da due differenti fenomeni di conduzione, quella elettronica e quella ionica.

Nella conduzione elettronica i portatori di carica sono i singoli elettroni. Si ha quindi solamente trasferimento di carica, poiché la massa dell'elettrone può essere trascurata in tale sede, e dipende, oltre che dal materiale in esame, anche dalla temperatura. Infatti, all'aumentare della temperatura aumenta l'agitazione termica delle molecole, che va a ostacolare la conduzione elettronica a causa del maggior numero di scontri casuali tra le particelle.

Nella conduzione ionica si ha invece una migrazione degli ioni, che sono atomi e/o molecole elettricamente cariche. Unito al trasferimento della carica si ha quindi anche un trasferimento di massa. Ciò comporta che tale fenomeno di conduzione sia influenzato dai processi di diffusione molecolare che possono avere luogo durante il funzionamento di una cella.

La diffusione molecolare è stata descritta mediante le leggi di Fick (vedi (2.10)) ed è dovuta alla presenza di un gradiente di concentrazione delle diverse specie chimiche presenti nella cella.

Da ciò deriva che gli ioni possono propagarsi attraverso un mezzo non solo sotto l'effetto di un campo elettrico esterno, ma anche a causa di un gradiente di concentrazione.

La mobilità degli ioni è un indicatore della facilità con cui gli ioni si possono muovere all'interno di un mezzo se sottoposti a un campo elettrico esterno.

La diffusività D_m indica invece la facilità con cui essi si propagano se sottoposti a un gradiente di concentrazione ed è legata alla viscosità del materiale, alla dimensione delle molecole e alla loro energia cinetica.

La sua dipendenza dalla temperatura può essere descritta con buona approssimazione con la seguente equazione di Arrhenius:

$$D_m = D_{m0} e^{\frac{-\Delta E_A}{RT}} \quad (3.1)$$

Dove D_{m0} è il coefficiente massimo di diffusione, ΔE_A l'energia di attivazione della diffusione, T la temperatura assoluta e R la costante dei gas.

La cinetica di tale processo dipende quindi dalla temperatura cui si trova il sistema, oltre che dal gradiente di concentrazione.

Da notare che i fenomeni di conduzione e diffusione non sono indipendenti l'uno dall'altro, poiché il moto di uno ione può essere fortemente influenzato anche dal campo elettrico locale generato da altri ioni circostanti.

Non essendo in presenza di conduttori perfetti, al trasferimento della carica si oppongono dei fenomeni di natura resistiva, che nel loro insieme vanno a formare la resistenza interna complessiva della cella.

Tale resistenza può essere scomposta nelle componenti seguenti [33]:

- resistenza ionica, dovuta alla conducibilità ionica dei materiali che compongono anodo, catodo ed elettrolita;
- resistenza elettrica, dovuta alla conducibilità elettrica dei materiali che costituiscono anodo, catodo, i collettori di corrente e i relativi collegamenti. Anche la presenza di eventuali additivi negli elettrodi può contribuire alla resistenza elettrica complessiva;
- resistenza d'interfaccia, dovuta alle discontinuità, sia a livello di materiali che geometriche, all'interfaccia tra l'elettrolita e gli elettrodi, tra le particelle degli elettrodi e gli additivi conduttivi, laddove presenti, tra elettrodi e collettori di corrente e tra additivi conduttivi e collettori di corrente, sempre nel caso in cui ci siano tali additivi. Inoltre è presente anche un contributo resistivo associato all'interfaccia tra SEI e anodo.

In aggiunta ai fenomeni di natura resistiva, sono anche presenti dei fenomeni di natura capacitiva [34] dovuti alle polarizzazioni che si possono avere tra i diversi elementi che costituiscono la cella. I principali sono i seguenti:

- capacità associata all'interfaccia tra SEI e anodo;
- capacità associate agli spazi vuoti che si hanno tra le diverse formazioni cristalline, noti anche come bordi di grano, presenti nella struttura;
- capacità associate alle interfacce tra elettrolita ed elettrodi.

Da notare inoltre che tutti questi fenomeni sono caratterizzati ognuno da una propria costante di tempo, che può cambiare a seconda del punto geometrico della batteria che si considera o delle condizioni di lavoro. Questo è dovuto al fatto che in una cella reale i materiali e le geometrie non sono mai perfettamente omogenei, cosa che comporta di avere a che fare con processi che presentano comportamenti di tipo distribuito piuttosto che concentrato.

Da tale breve e sommaria analisi dei principi di funzionamento di una cella litio-ioni si può supporre che i parametri che potrebbero influenzarne il comportamento sono soprattutto la sua temperatura e il suo stato di carica.

Infatti, i fenomeni di conduzione sopra elencati sono dipendenti dalla temperatura, così come i parametri resistivi.

Dallo stato di carica invece dipende il gradiente di concentrazione delle diverse specie chimiche elettricamente attive, che, a seconda di quanto sia carica la cella, sono in parte migrate dal catodo all'anodo e viceversa. Anche lo stato di carica quindi interviene a modificare il comportamento di una cella.

3.3 Aspetti peculiari ai morsetti esterni

Le celle litio-ioni presentano alcuni comportamenti che un modello circuitale dovrebbe rappresentare nella maniera più accurata possibile e che sono direttamente rilevabili ai morsetti esterni della cella senza bisogno di accedere al suo interno. La modellistica di tali comportamenti è molto importante, poiché essi influenzano pesantemente l'esercizio di una cella.

Di seguito vengono riportati i principali.

3.3.1 Caratteristica OCV non lineare

La tensione misurabile ai morsetti di una cella litio-ioni, qualora sia lasciata a circuito aperto (OCV, Open Circuit Voltage), e in condizioni di regime elettrico e termico, presenta ai suoi morsetti un andamento di tipo non lineare in funzione del proprio stato di carica (SOC, State Of Charge).

A titolo esemplificativo, si riporta in Figura 3.2 la caratteristica di una delle celle esaminate in funzione del suo stato di carica, definito rispetto alla sua capacità nominale.

Per maggiori informazioni riguardo al concetto di SOC si rimanda a 5.2.

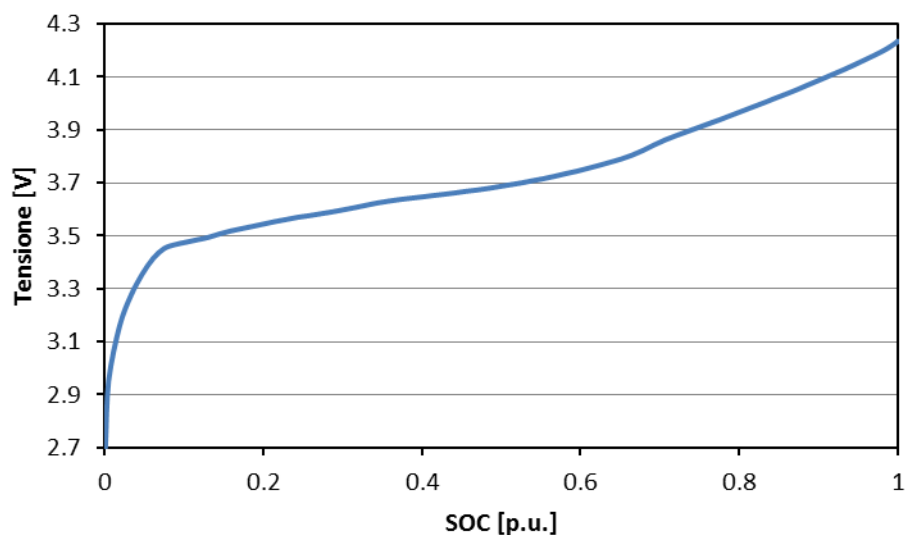


Figura 3.2: Caratteristica OCV non lineare

3.3.2 Recovery effect

Una cella, e di conseguenza una batteria, a pari condizioni iniziali, permette di prelevare una capacità maggiore, tipicamente misurata in Ah, se la scarica, a parità di ampiezza di corrente assorbita, viene effettuata mediante dei gradini separati da delle pause in cui la batteria viene lasciata a vuoto, piuttosto che con una scarica continuativa [21].

Inoltre, durante tali periodi di pausa si osserva che la tensione ai morsetti della batteria tende a riportarsi al valore espresso dalla propria curva della OCV per il valore dello SOC in cui ci si trova, a patto che la durata di tale pausa sia sufficientemente lunga. Il periodo di tempo necessario in cui bisogna lasciare la

batteria a vuoto affinché la tensione si riporti al valore espresso dalla curva OCV per quel dato SOC cresce al diminuire della temperatura, in maniera non lineare, specie per stati di carica molto bassi, come si evidenzierà nella sezione 5.

Tale fenomeno si può motivare con il fatto che man mano che la temperatura scende, le dinamiche interne della batteria rallentano, in quanto legate alla mobilità degli ioni, e quindi al fenomeno della diffusione, come illustrato nella sezione.

Nella figura seguente viene riportata un'immagine esemplificativa di tale fenomeno, ottenuta da alcune delle prove svolte durante l'attività sperimentale.

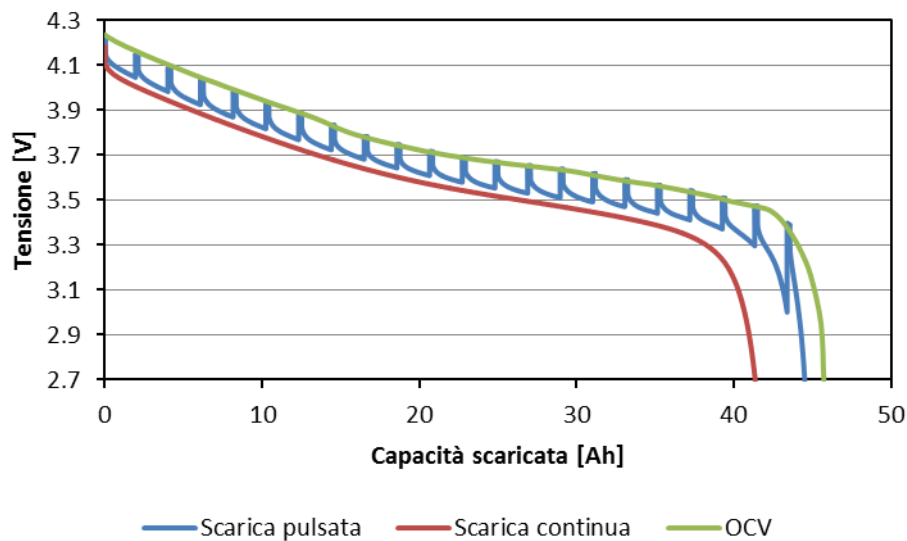


Figura 3.3: Recovery effect

3.3.3 Rate discharge effect

La capacità scaricabile in maniera continuativa da una cella, a pari condizioni iniziali, dipende in maniera non lineare dall'ampiezza della corrente applicata. Più la corrente è elevata, minore sarà la capacità scaricabile, cioè si raggiungerà la tensione di cut-off avendo scaricato meno capacità di quella che si sarebbe potuto scaricare operando con correnti più contenute [21].

A titolo d'esempio, nella Figura 3.4 prelevata dal datasheet delle celle utilizzate nell'attività sperimentale, viene evidenziato tale comportamento.

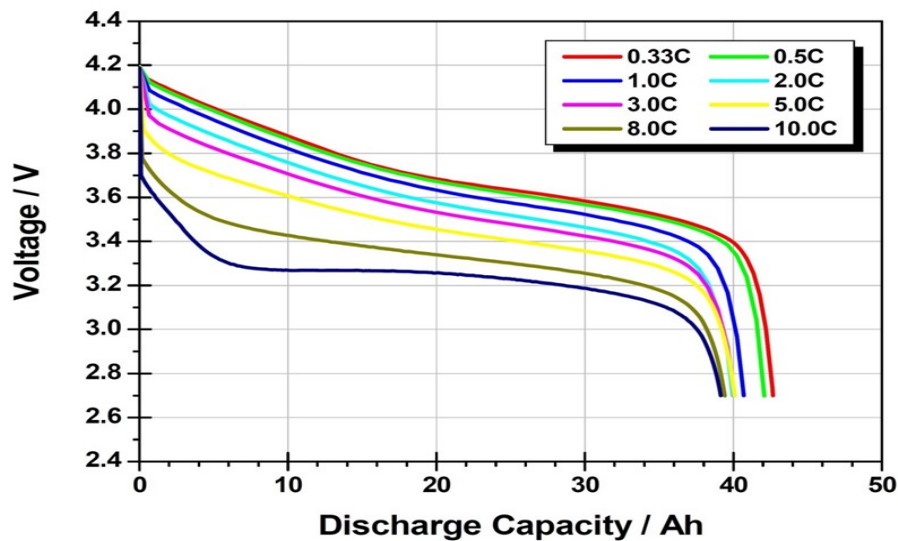


Figura 3.4: Rate Discharge Effect

3.3.4 Salto Ohmico

Una cella, e più in generale una batteria, quando si trova in condizioni di regime, cioè a vuoto da un periodo di tempo sufficientemente lungo, presenta un determinato livello di tensione, illustrato mediante la curva di OCV (vedi 3.3.1). Quando però si va ad alimentare un carico si osserva un'improvvisa c.d.t. ai suoi morsetti, che non può essere dovuta alla semplice variazione del valore della curva di OCV, in quanto nei primi istanti si può supporre che lo stato di carica rimanga invariato. Inoltre, maggiore è l'ampiezza della corrente prelevata, più elevata è l'entità di tale improvvisa c.d.t., nota come "salto ohmico".

Tale trattazione è valida in maniera duale quando si passa improvvisamente da una condizione di carico a una condizione a vuoto, dove si osserva un repentino aumento della tensione ai morsetti della batteria.

3.4 Modelli proposti

In base alle considerazioni appena fatte, si è così scelto di adottare e confrontare tra di loro due differenti topologie circuitali, quella del 1° ordine (vedi 2.4.4) e quella del 2° ordine (vedi 2.4.6).

La scelta di adottare queste due configurazioni circuitali è stata fatta perché entrambe sono in grado di rappresentare i principali fenomeni che si manifestano ai morsetti esterni della cella e a ogni loro elemento è possibile attribuire un determinato significato.

Il generatore di tensione ideale rappresenta la tensione a vuoto di cella. Infatti, se si suppone il circuito equivalente a vuoto e a regime, la tensione che si leggerà ai suoi morsetti sarà pari a quella del suddetto generatore ideale di tensione.

La presenza del resistore serie R_0 invece rappresenta il salto ohmico. Difatti, nel momento in cui si passa da vuoto a carico o viceversa, inserire tale resistore in serie al generatore permette di avere delle variazioni istantanee della tensione ai morsetti del circuito, in maniera analoga a quanto succede in una cella reale.

Il gruppo o i gruppi RC parallelo si fanno poi carico di descrivere il recovery effect, in quanto quando si passa da carico a vuoto essi danno luogo a un transitorio che comporta un ulteriore innalzamento nel tempo della tensione rispetto al semplice salto ohmico. Ciò è dovuto al fatto che il condensatore si scarica gradualmente sulla resistenza in parallelo, fino a riportare la tensione di cella pari a quella della caratteristica a vuoto, a patto di osservare un periodo di riposo sufficientemente lungo.

Infine, la presenza di resistori in serie al generatore ideale di tensione permette anche di tenere conto del rate discharge effect (vedi 3.3.3), in quanto a correnti maggiori, a parità di condizioni iniziali e di valori dei diversi parametri, si raggiunge prima la tensione di cut-off, e quindi si ha meno capacità scaricabile. Questo è dovuto alle maggiori c.d.t. sui vari elementi circuitali, come ad esempio R_0 .

Con il modello del 1° ordine si va quindi a rappresentare il comportamento dinamico della cella, dovuto a diversi fenomeni chimico-fisici, tramite un unico gruppo RC. Si cerca cioè di approssimare con un'unica costante di tempo le diverse dinamiche.

Il modello del 2° ordine, invece, opera tale astrazione ricorrendo a due gruppi RC, uno dei quali si farà verosimilmente carico delle dinamiche più veloci, mentre l'altro si farà carico delle dinamiche più lente.

Come già evidenziato, le dinamiche complessivamente prese in esame vanno dal secondo fino a diverse ore.

Inoltre, in base a quanto esposto in 3.2, i valori dei diversi parametri del circuito elettrico sono considerati in generale funzione della temperatura di cella T_{cella} e dello stato di carica, poiché tali fattori influenzano fortemente il comportamento della batteria.

Questa dipendenza dei parametri dallo stato di carica comporta la necessità di affiancare uno stimatore del SOC al modello vero e proprio.

Lo stimatore del SOC utilizzato integra la corrente erogata/assorbita dalla cella, rifacendosi alla definizione classica di SOC (vedi (5.5)). I modelli sopra esposti utilizzano quindi una definizione di stato di carica di tipo assoluto, cioè calcolata rispetto una capacità di riferimento fissa.
Per maggiori dettagli a riguardo al concetto di stato di carica di una cella si rimanda a 5.2.

Lo schema di funzionamento complessivo di tali modelli circuitali è il seguente:

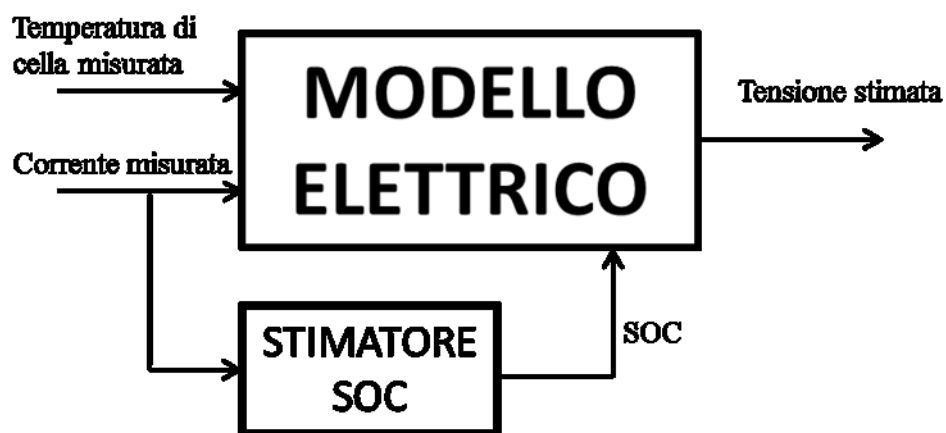


Figura 3.5: Schema a blocchi del modello elettrico

In un secondo momento si andrà poi a completare il modello elettrico con un semplice modello termico che vada a stimare la temperatura di cella a partire da quella ambiente e dalle informazioni di stampo energetico fornite dal modello elettrico, cioè la potenza persa per effetto Joule.

Si aggiunge quindi al modello elettrico vero e proprio un semplice modello termico, anch'esso di stampo circuitale, illustrato nella figura seguente.

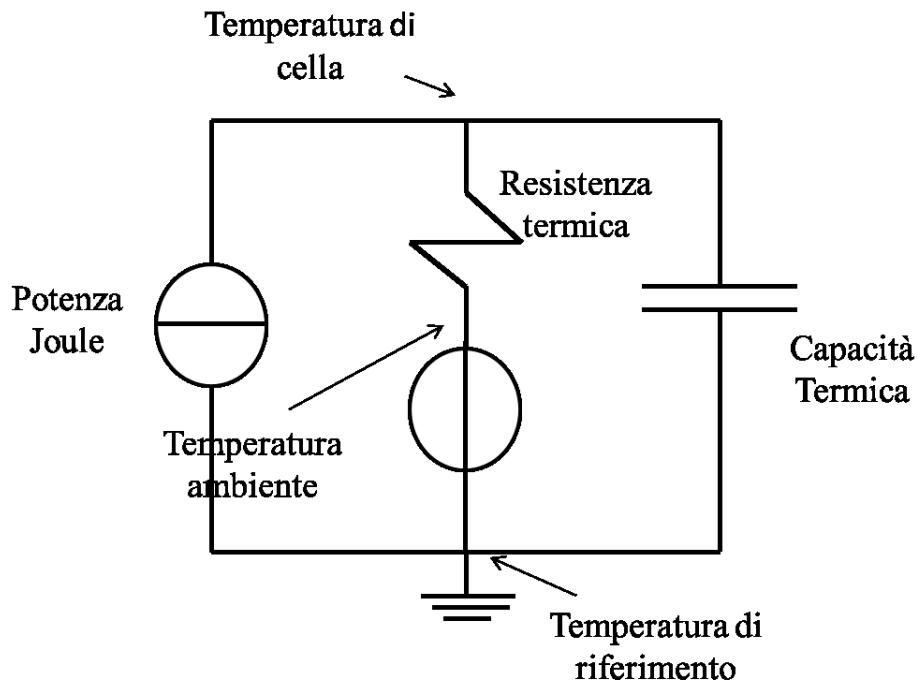


Figura 3.6: Modello termico

Alla potenza persa per effetto Joule all'interno della cella corrisponde un generatore di corrente, alla sua capacità termica corrisponde un condensatore e la sua resistenza termica è rappresentata mediante un resistore. In tale circuito le diverse temperature sono rappresentate da delle differenze di potenziale, tutte calcolate rispetto alla terra, cui corrisponde la temperatura di riferimento, che è stata posta pari a 0°C .

Da notare che il condensatore è collegato direttamente a terra, mentre il resistore è collegato al generatore di tensione che rappresenta la variazione della temperatura ambiente rispetto a quella di riferimento. Questa scelta è stata fatta perché, se fossero entrambi collegati al generatore di tensione, a fronte di un'improvvisa variazione della temperatura ambiente, ad esempio un gradino, la temperatura di cella cambierebbe istantaneamente dello stesso valore, e si andrebbe così a considerare in maniera errata l'inerzia termica della cella.

Tale modello presupporrebbe di inizializzare correttamente la temperatura di cella all'istante iniziale, ad esempio ipotizzando che in principio la cella sia in equilibrio termico con l'ambiente. Anche a fronte di un'inizializzazione

sbagliata però, il modello è in grado di convergere e inseguire l'andamento reale della temperatura di cella.

Il modello termico risulta essere lo stesso sia per il modello del 1°ordine sia per quello del 2°ordine. La differenza tra i due casi è data dalla potenza persa per effetto Joule, rappresentata dal generatore di corrente, che la rete termica riceve in ingresso, che dipende dal modello elettrico di cella adottato.

Con l'aggiunta del modello termico lo schema di funzionamento complessivo risulta così essere il seguente:

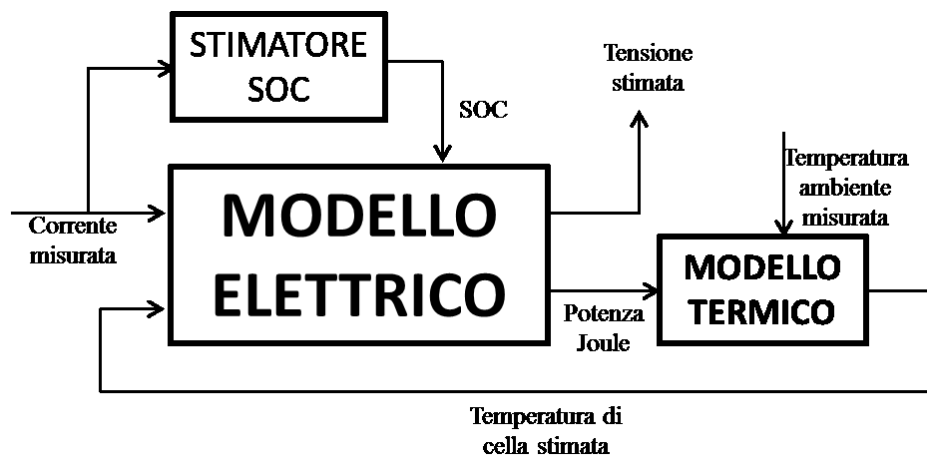


Figura 3.7: Schema a blocchi del modello elettrico unito a quello termico

Tale aggiunta serve per poter utilizzare il modello anche quando non è direttamente accessibile la misura della temperatura di cella, cosa effettivamente riscontrabile nella realtà applicativa, dove le celle sono spesso impacchettate all'interno di moduli batteria e pertanto inaccessibili.

Il modello del 1° ordine, completo di anello termico, è quindi descritto dal seguente sistema di equazioni, dove le grandezze misurate da dare in ingresso sono lo stato di carica della cella, la corrente i e la temperatura ambiente T_{amb} :

$$\begin{cases} v_{cella} = OCV_{(SOC,T)} + R_{0(SOC,T)}i + v_{R_1C_1} \\ \frac{\partial v_{R_1C_1}}{\partial t} = -\frac{v_{R_1C_1}}{R_{1(SOC,T)}C_{1(SOC,T)}} + \frac{i}{C_{1(SOC,T)}} \\ \frac{\partial T_{cella}}{\partial t} = \frac{P_{Joule}}{C_{th}} - \frac{(T_{cella} - T_{amb})}{R_{th}C_{th}} \end{cases} \quad (3.2)$$

Dove $v_{R_1C_1}$ è la tensione ai capi del gruppo RC formato dal parallelo di R_1 e C_1 e la potenza persa per effetto Joule P_{Joule} è data dalla seguente equazione:

$$P_{Joule} = R_{1(SOC,T)} \left(i - C_{1(SOC,T)} \frac{\partial v_{R_1C_1}}{\partial t} \right)^2 + R_{0(SOC,T)} i^2 \quad (3.3)$$

In tali equazioni si è utilizzata la convenzione di segno dei generatori, assumendo positiva la corrente in uscita dalla cella.

Nel caso in cui invece si consideri il modello elettrico del 2° ordine, il sistema complessivo che descrive il modello è il seguente:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{cella} = OCV_{(SOC,T)} + R_{0(SOC,T)} i + v_{R_1C_1} + v_{R_2C_2} \\ \frac{\partial v_{R_1C_1}}{\partial t} = - \frac{v_{R_1C_1}}{R_{1(SOC,T)} C_{1(SOC,T)}} + \frac{i}{C_{1(SOC,T)}} \\ \frac{\partial v_{R_2C_2}}{\partial t} = - \frac{v_{R_2C_2}}{R_{2(SOC,T)} C_{2(SOC,T)}} + \frac{i}{C_{2(SOC,T)}} \\ \frac{\partial T_{cella}}{\partial t} = \frac{P_{Joule}}{C_{th}} - \frac{(T_{cella} - T_{amb})}{R_{th} C_{th}} \end{array} \right. \quad (3.4)$$

In questo caso però la potenza dissipata è pari a:

$$P_{Joule} = R_{1(SOC,T)} \left(i - C_{1(SOC,T)} \frac{\partial v_{R_1C_1}}{\partial t} \right)^2 + R_{2(SOC,T)} \left(i - C_{2(SOC,T)} \frac{\partial v_{R_2C_2}}{\partial t} \right)^2 + R_{0(SOC,T)} i^2 \quad (3.5)$$

3.5 Calcolo dei parametri elettrici

S'illustra ora il ragionamento che ha portato alla definizione della procedura di prova per la stima dei diversi parametri in funzione del SOC e della temperatura (vedi 4.3.3).

L'approccio adottato è del tipo a scatola chiusa, si cerca cioè di risalire ai parametri del sistema in esame, in questo caso la cella, dandogli un certo ingresso ed esaminandone l'uscita.

Si vanno quindi a impiegare in tale stima la tensione e la corrente, poiché sono misurabili ai morsetti esterni ed essendo i parametri da stimare di natura

elettrica. A esse poi si aggiunge la temperatura, misurata esternamente sul corpo cella, per avere anche la dipendenza dei parametri da essa. Lo stato di carica si ottiene mediante l'integrazione della corrente, rifacendosi alla sua definizione classica (vedi (5.5)).

Osservando le due topologie circuitali (vedi Figura 2.9 e Figura 2.11) si possono fare le seguenti considerazioni, che legano i diversi elementi circuitali alla tensione e alla corrente che si misurano ai morsetti della cella.

Il generatore di tensione OCV è osservabile dai morsetti esterni quando la cella è a vuoto da un periodo sufficientemente lungo da aver permesso al/ai condensatore/i presente di essersi scaricati completamente.

La resistenza R_0 è individuabile osservando la variazione di tensione ai morsetti di cella durante i transitori di corrente. Infatti, durante tali transitori, si può supporre che il valore di OCV non sia cambiato, in quanto lo stato di carica è rimasto praticamente immutato, così come la tensione ai capi del/dei gruppo/i RC grazie alla presenza dei condensatori. Quest'ultima affermazione, basata sul fatto che la tensione ai capi di un condensatore è sua variabile di stato e quindi non può avere andamenti a gradino, è vera se la costante di tempo associata al/ai gruppo/i RC è molto più alta della durata del transitorio considerato.

Infine, si può risalire al/ai gruppo/i RC osservando il transitorio della tensione ai morsetti della cella quando passa da carico a vuoto, escludendone i primi istanti. Infatti, la variazione di tensione legata a R_0 si manifesta immediatamente, mentre nell'intervallo successivo altre eventuali variazioni sono da riferirsi solo al/ai gruppo/i RC, poiché la R_0 non è più attraversata da corrente e il generatore OCV mantiene lo stesso stato di carica, essendo la cella vuota.

Da notare che per il calcolo dei parametri si studia il periodo di riposo, con cella a vuoto, piuttosto che il transitorio durante la scarica. Si è adottata tale soluzione perché così facendo lo stato di carica rimane costante durante tale transitorio, e quindi i valori dei parametri circuitali possono essere associati a un valore dello stato di carica ben preciso. Ciò non sarebbe stato vero nel caso si fosse considerato il transitorio di scarica della batteria, caratterizzato da una continua diminuzione del SOC.

Quanto appena evidenziato è valido a patto di mantenere la temperatura costante, poiché si suppone che essa possa influenzare i valori dei parametri.

In base a tali considerazioni sono state così definite le prove per la stima dei parametri, i cui dettagli sono illustrati in 4.3.3. Esse consistono in scariche della

cella tramite gradini di corrente di ampiezza e durata definite, alternate a periodi di riposo in cui la cella rimane a vuoto.

Il calcolo vero e proprio dei diversi parametri a partire dalla tensione e dalle correnti misurate durante tali prove avviene secondo le seguenti modalità.

Il primo parametro che si va a ricavare è l'andamento della tensione a vuoto. Per ottenerne la caratteristica in funzione dello stato di carica si va a misurare la tensione di cella alla fine di ogni periodo di riposo, cui è associato un preciso stato di carica assoluto.

Il secondo parametro che si considera è R_0 , responsabile del salto ohmico. Per determinarne il valore bisogna considerare solamente i primi istanti del periodo di riposo.

Infatti, osservando la topologia dei due circuiti in esame si può fare la seguente considerazione: se il circuito è a vuoto e a regime, quindi il/i condensatori presenti sono completamente carichi, la c.d.t. improvvisa che si osserverà inizialmente quando si allaccia un carico sarà esclusivamente dovuta a R_0 . Come appena sottolineato, ciò è dovuto al fatto che né la tensione ai morsetti di un condensatore, in quanto sua variabile di stato, né quella della curva OCV, possono variare istantaneamente.

A livello ideale, se t^* è l'ultimo istante in cui si ha il gradino ideale di corrente prima del periodo di riposo, la resistenza serie può essere calcolata secondo la seguente formula:

$$R_0 = \frac{v(t^{*+}) - v(t^{*-})}{i(t^{*+}) - i(t^{*-})} \quad (3.6)$$

S'illustra ora il procedimento mediante il quale si possono ricavare i valori dei parametri restanti.

Nel modello del primo ordine in serie a R_0 si ha un unico gruppo RC parallelo, caratterizzato da una capacità C_I e una resistenza R_I , che si fa carico di modellizzare il fenomeno del recovery effect. Si vuole così approssimare mediante un transitorio RC del primo ordine l'andamento della tensione durante il periodo in cui la cella rimane a vuoto. Il significato fisico del valore di R_I , moltiplicato per l'ampiezza del gradino di corrente, rappresenta l'ulteriore innalzamento complessivo della tensione che si ha tra i primi istanti del riposo e quando la cella raggiunge la condizione di equilibrio.

Di seguito viene riportato l'andamento della tensione ai morsetti della cella durante la parte finale di un gradino di corrente di una prova di parametrizzazione e il successivo intervallo di riposo, andando ad evidenziare il significato fisico di R_0 e di R_1 :

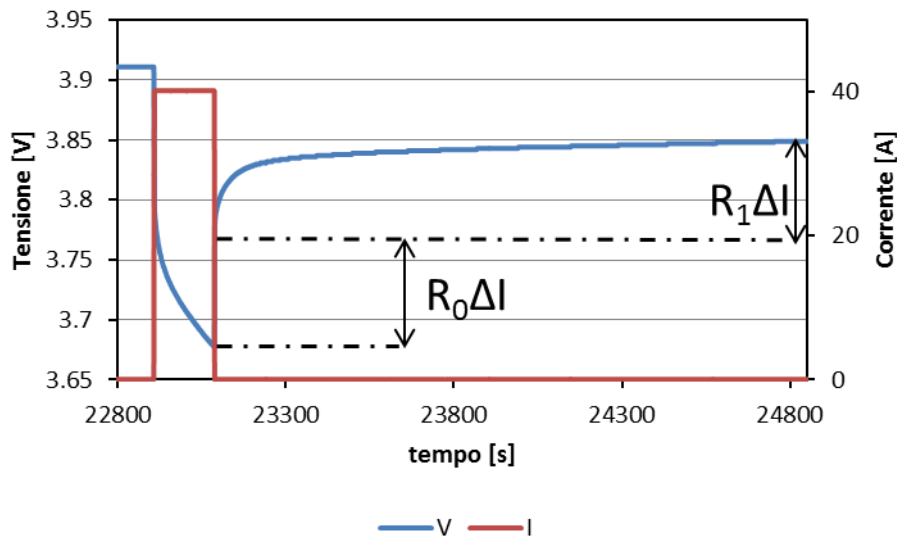


Figura 3.8: Significato fisico di R_0 e R_1 nel modello del 1° ordine

Per calcolare i parametri del gruppo RC parallelo s'ipotizza quindi che il valore della tensione ai morsetti della cella alla fine del periodo di riposo sia pari a valore della tensione a vuoto della cella per il SOC in cui ci si trova. In tale calcolo bisogna considerare l'intero periodo di riposo, epurato dagli istanti iniziali in cui si manifesta il salto ohmico. La resistenza R_1 viene così calcolata come il rapporto tra il delta di tensione che si osserva tra la fine del periodo di riposo e quello all'istante in cui si suppone sia già avvenuto il salto ohmico, e il delta di corrente tra l'ultimo campione del gradino di corrente e l'istante in cui si suppone esaurito il salto ohmico. Tale delta di corrente sarebbe l'ampiezza del gradino di corrente utilizzato per la scarica. Per il calcolo del valore di R_1 ci si rifà così al suo significato fisico.

Una volta nota R_1 si procede alla determinazione di τ_1 , effettuata mediante un programma sviluppato in ambiente Matlab® che opera una regressione ai minimi quadrati andando ad approssimare il transitorio di tensione misurato con uno del primo ordine associato al gruppo RC. In sostanza mediante tale programma si va a ricercare iterativamente il valore del parametro p tale che:

$$\min \sum_i (F(p, xdata_i) - ydata_i)^2 \quad (3.7)$$

Dove F è la funzione obiettivo, che si vuole andare a usare per il fitting dei dati sperimentali $ydata$, costituiti dalla sommatoria della differenza di tensione tra il generico campione i -esimo, esclusi i primi due come detto sopra, e il secondo, in cui si suppone esaurito il salto ohmico, acquisiti durante il riposo. Tale programma riceve inoltre in ingresso la sommatoria dei campioni temporali $xdata$ misurati nel medesimo lasso di tempo.

Il parametro p da identificare corrisponde a τ_l , mentre la funzione obiettivo F è quella tipica del transitorio di tensione durante la scarica di un gruppo RC parallelo:

$$F = dv(t) = R_1(1 - e^{\frac{-t}{\tau_1}})\Delta I \quad (3.8)$$

Dove ΔI è l'ampiezza del gradino di corrente con cui si scarica della cella.

Nel caso del modello del 2° ordine si va invece ad approssimare il transitorio della tensione durante il riposo, sempre epurato dei primi due secondi, con un transitorio RC del 2° ordine. Per prima cosa si calcola il valore R_{12} , cui corrisponde la somma delle resistenze R_1 e R_2 dei due gruppi RC presenti nel circuito equivalente. Tale calcolo è identico a quanto appena visto per R_l nel modello del 1° ordine, poiché si ha il medesimo significato fisico.

Ottenuto il valore di R_{12} si procede con il determinare le resistenze e le costanti di tempo associate ai due gruppi RC, operando una regressione ai minimi quadrati in maniera analoga a quanto visto prima. In questo caso si ha che il set di parametri p da ricavare è costituito da R_1 , τ_1 e τ_2 , mentre la funzione obiettivo F è la seguente:

$$F = dv(t) = R_1 \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau_1}}\right) \Delta I + (R_{12} - R_1) \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau_2}}\right) \Delta I \quad (3.9)$$

Da notare che in generale i parametri R_l e τ_l del modello del 1° ordine saranno diversi dai parametri omonimi del modello del 2° ordine.

4. Strumentazione e procedura di prova

La seguente sezione ha lo scopo di illustrare le specifiche tecniche delle celle di cui si vuole costruire il modello e della strumentazione utilizzate nel corso dell'attività sperimentale. In seguito sono poi illustrate le diverse procedure di prova seguite per la determinazione dei diversi parametri di cella, necessari per la successiva costruzione di un modello equivalente.

L'attività prevede sia l'utilizzo di un ciclatore, composto da un carico elettronico e un alimentatore, sia di un potentiostato/galvanostato unito a un booster di corrente.

La procedura è suddivisa in diverse parti.

La prima è costituita dagli aspetti generali riguardanti la carica e la scarica delle celle, aspetti che poi vengono ripresi nelle prove successive.

La seconda parte riguarda le prove di base, eseguite mediante il ciclatore, che permettono di stabilire grandezze come la caratteristica della tensione in funzione della capacità o dell'energia scaricate in maniera continuativa, il rendimento amperometrico e il rendimento energetico, a fronte di cariche e scariche a fondo (vedi 4.3.1).

La terza concerne la determinazione, sempre mediante il ciclatore, dei parametri elettrici dei modelli circuitali precedentemente illustrati.

La quarta riguarda la caratterizzazione di una cella mediante la tecnica della spettroscopia d'impedenza (vedi 10.1), eseguita tramite il potentiostato/galvanostato unito al booster di corrente, i cui risultati verranno poi confrontati con quelli ottenuti mediante la parametrizzazione con il ciclatore. Infine, la quinta è costituita da una prova che ricalca una possibile applicazione stazionaria reale e che sarà impiegata per la validazione dei modelli proposti.

4.1 Celle in prova

Le celle analizzate nel corso dell'attività sperimentale sono delle celle litio-ioni prodotte da Kokam modello SLPB 100216216H. Queste celle sono di tipo polimerico con anodo a base di grafite e catodo a base di Nichel-Cobalto-Manganese (NMC). Le caratteristiche principali sono riportate nella tabella seguente.

Tabella 4.1: Principali dati nominali delle celle analizzate

Capacità nominale [Ah]		40
Tensione nominale [V]		3,7
Carica	Tensione massima [V]	4,2
	Corrente massima [A]	120
Scarica	Tensione minima [V]	2,7
	Corrente continuativa massima [A]	200
	Corrente di picco [A]	300
Cicli di vita (@80% DOD)		>3000
Range di temperatura [°C]	Carica	0 – 40 °C
	Scarica	-30 – 60 °C
Dimensioni [mm]		10,7 x 215 x 220
Peso [g]		1100

Come per tutte le celle, a causa del rate discharge effect, la capacità scaricabile e l'andamento della tensione sono funzione della corrente di scarica, come evidenziato nella figura seguente estratta dal datasheet fornito dal costruttore.

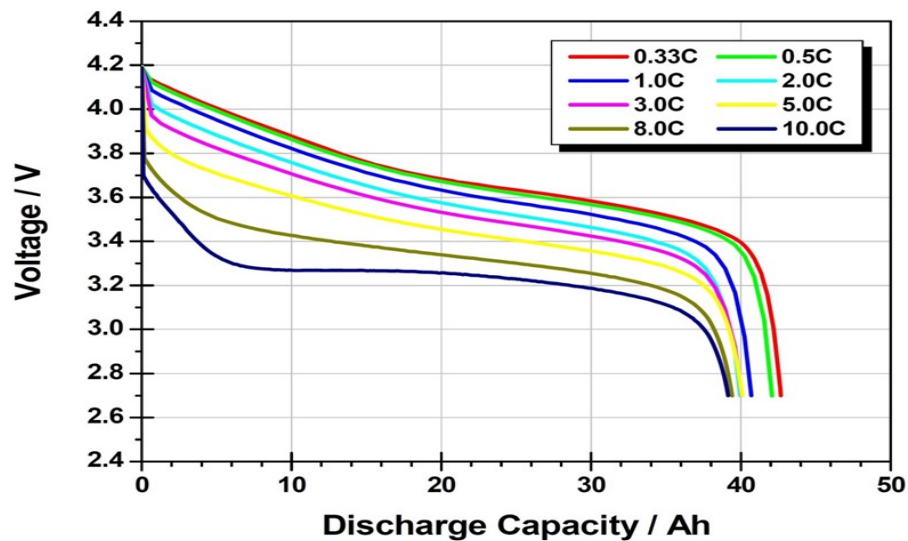


Figura 4.1: Caratteristica della tensione di cella per una scarica continuativa

Inoltre, anche la temperatura gioca un ruolo molto importante nel funzionamento della cella. Di seguito viene riportata la caratteristica di tensione della cella a fronte di una scarica a 1 C al variare della temperatura.

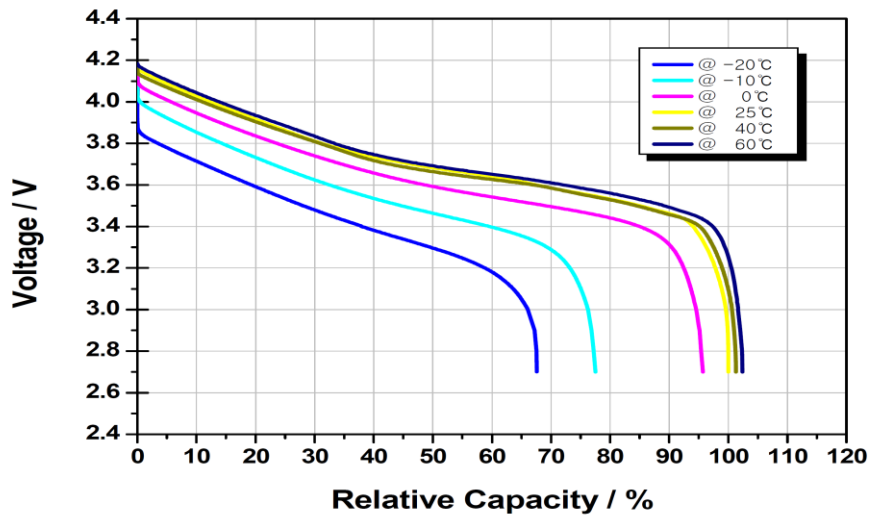


Figura 4.2: Caratteristica di cella al variare della temperatura

4.2 Strumentazione

L'attività sperimentale è stata svolta utilizzando due postazioni di prova distinte in modo da applicare due metodologie di caratterizzazione differenti e poter poi fare un confronto dei risultati ottenuti.

La prima postazione impiega strumentazione è costituita da strumentazione adatta ad eseguire cicli di lavoro su batterie, quindi largamente diffusa non solo in ambito di ricerca ma anche industriale, ed è costituita dai seguenti dispositivi:

- alimentatore modello SM 60-100, prodotto da Delta Elektronika BV, in grado di erogare fino a 100 A con 60 Vcc di tensione massima, con modalità di funzionamento a tensione costante o a corrente costante. L'alimentatore è utilizzabile da locale tramite pannello frontale ed è inoltre dotato di un'interfaccia ethernet che permette il controllo da remoto con un software dedicato;
- carico elettronico modello ZS4806, prodotto da H&H, da 60 V di tensione massima, 450 A di corrente massima, e con una potenza massima di 4,8 kW. Il carico può lavorare a corrente, potenza, tensione o resistenza costante ed è utilizzabile da locale tramite pannello frontale o

- da remoto tramite interfaccia ethernet, che permette la programmazione di cicli di lavoro e l'acquisizione della tensione e corrente;
- sistema di acquisizione dati realizzato con moduli della serie Compact Field Point della National Instruments, costituito da un'unità di controllo cFP2220, 2 moduli di acquisizione di segnali analogici cFP-AI-118, ciascuno comprendente 8 canali di tensione con fondo scala selezionabile tra i campi +/- 1 V, +/- 5V, +/-10V, +/- 15 V, che permettono l'acquisizione di 16 misure di tensione (e di corrente tramite shunt), un modulo di acquisizione cFP-TC-120 con 8 canali per l'acquisizione di temperature tramite termocoppie comprensivi di condizionamento dei segnali; un modulo con relè elettromeccanici cFP-RLY-425, che agiscono su un teleruttore (in caso di superamento dei limiti di corretto funzionamento della batteria in prova) e contemporaneamente su un avvisatore acustico di allarme;
 - camera climatica ANGELANTONI con un volume utile di 226 l (dimensioni interne pari a 60,1 x 54,5 x 69,2 cm³) che permette di effettuare prove a temperatura e umidità controllate, in un intervallo tra -40 e 180 °C di temperatura e 10 e 98% di umidità. La camera può essere programmata e controllata da remoto, tramite un sistema di controllo con PLC e un software d'interfaccia utente, che permette l'esecuzione automatica dei cicli di lavoro, la registrazione delle variazioni di temperatura e umidità e la registrazione degli allarmi.

La seconda postazione utilizzata invece è costituita da strumentazione meno diffusa, in quanto serve per poter eseguire la spettroscopia di impedenza. Tale postazione, situata presso il DEIB (Dipartimento di Elettronica, Informatica e Bioingegneria) del Politecnico di Milano, è formata dai seguenti dispositivi:

- un booster VMP3B-100 della Biologic Science Instruments, in grado di fornire una corrente fino a ± 100 A , con accuratezza della corrente dichiarata pari allo 0.3% del range (± 10 A) e banda passante (-3 dB) > 8 MHz. Il rumore associato alla corrente a 10 A, caso peggiore con cui si opera nell'attività sperimentale, ha un'ampiezza di picco-picco di 3 mA, mentre per la tensione si hanno 0.6 mV;
- un potentiostato/galvanostato SP-150 della Biologic Science Instruments. Il range di frequenza va da 10 μ Hz a 1 MHz. Il range di tensione si regola in maniera automatica a ± 2.5 V, ± 5 V, ± 10 V o per via

manuale. Tale dispositivo, insieme al booster di corrente cui è collegato, è controllato da PC via USB mediante un software EC LAB sempre della Biologic Science Instruments;

- una camera termica MK 53 della Binder, dotata di un range di temperatura che va da -40°C a $+180^{\circ}\text{C}$. Il suo volume utile è di 53 l, essendo le sue dimensioni interne pari a $402 \times 402 \times 330$ mm.

4.3 Procedura di prova

Per la costruzione del modello della cella litio-ioni è stata definita la seguente procedura di prova utile per determinare i diversi parametri d'interesse. La procedura è suddivisa in cinque diverse parti, di cui una riguardante gli aspetti generali di prova, una riguardante le prove di base, una per la determinazione dei parametri del modello mediante ciclatore, una per la caratterizzazione mediante EIS e una prova di PB per la validazione dei modelli.

Tale procedura è stata definita riferendosi al caso di una singola cella, ma è valida anche per l'analisi di una batteria.

4.3.1 Aspetti generali

Carica delle celle litio-ioni. La carica avviene collegando la cella in parallelo a un alimentatore CC/CV opportunamente programmato. Le modalità di carica di una cella possono essere: a corrente costante, a potenza costante, a tensione costante o a fasi miste. È necessario evitare che durante la carica della cella sia superato il valore massimo di tensione fornito dal costruttore.

Carica a fondo delle celle litio-ioni. La procedura di carica a fondo delle celle, è a fasi miste, e si compone di una fase di carica a corrente costante o potenza costante e di una fase di carica a tensione costante. Durante la prima fase il valore di corrente applicato deve essere sempre inferiore al limite massimo per la corrente di carica di ciascuna tecnologia (riportato sul manuale di ogni cella), fino al valore massimo di tensione fornita dal costruttore.

Durante la seconda fase, la tensione deve essere pari al valore raggiunto nella fase a corrente o potenza costante e inferiore alla tensione massima di cella. In questa fase la corrente si riduce gradualmente con l'aumentare dello stato di carica della cella. La cella si può considerare completamente carica quando la corrente assorbita scende sotto un valore minimo che si può assumere pari al

maggiore tra $C/200$ (quindi pari a 0,2 A per una cella da 40 Ah) e 0,1 A. Come già evidenziato in 2.4.2, una corrente di 1 C è la corrente necessaria per scaricare la capacità nominale della cella in un'ora. Tipicamente la corrente nominale di una cella è pari a 1 C.

Scarica delle celle litio-ioni. La scarica avviene collegando la cella a un carico opportuno, quale un carico elettronico opportunamente programmato, un pacco di resistenze o eventualmente una combinazione di entrambi. Le modalità di scarica possono essere a corrente costante, a potenza costante o a resistenza costante, senza eccedere il limite minimo di tensione di batteria fornita dal costruttore.

La corrente di scarica continuativa deve essere sempre mantenuta al di sotto del limite massimo di ciascuna tecnologia, riportato sul manuale d'uso.

Scarica a fondo delle celle litio-ioni. La scarica a fondo delle celle litio-ioni viene ottenuta attraverso il raggiungimento della condizione di tensione minima di cella a cui segue una fase di scarica a tensione costante. Per le celle in esame tale valore di tensione è pari a 2.7 V. Durante questa fase, la tensione deve essere pari al valore raggiunto nella fase a corrente o potenza o resistenza costante e superiore alla tensione minima di cella. In questa fase la corrente si riduce gradualmente con l'aumentare della profondità di scarica della cella.

La cella si può considerare completamente scarica quando la corrente erogata scende sotto un valore minimo che si può assumere pari al maggiore tra $C/200$ e 0,1 A.

Cicli di preconditionamento. Ogni cella nuova deve essere condizionata attraverso alcuni cicli di carica e scarica, prima di iniziare la sequenza reale di test, in modo da assicurare un'adeguata stabilizzazione delle performance del sistema in prova. Il preconditionamento avviene sottoponendo la cella ad almeno tre cicli di carica e scarica completi e si può considerare condizionata qualora la capacità scaricata attraverso le prove consecutive di scarica non varia di un valore superiore al 3%.

4.3.2 Prove di base

Le prove di caratterizzazione di base hanno come scopo la misura e la stima di una serie di parametri prestazionali caratterizzanti gli accumulatori elettrochimici. In particolare, questa prima tipologia di prove, permette la determinazione delle seguenti grandezze:

- capacità scaricata: carica elettrica, espressa in Ah, scaricata dalla cella;
- energia scaricata: energia elettrica, espressa in Wh, scaricata dalla cella;
- rendimento amperometrico: definito come rapporto tra la capacità scaricata e quella caricata;
- rendimento energetico: definito come rapporto tra l'energia scaricata e quella caricata;

Per la misura di questi parametri le celle sono sottoposte a cicli di carica/scarica, con diversi valori della corrente di scarica e con diverse temperature ambiente. Tutte le prove sono effettuate all'interno della camera climatica, lasciando cella a riposo per il tempo necessario al raggiungimento della temperatura presente all'interno della camera.

Nel corso delle prove sono acquisite la tensione di cella, la corrente di scarica/carica, la temperatura ambiente e di cella in modo da poter ricavare in seguito le grandezze d'interesse.

Nel caso di una batteria sono inoltre acquisite, qualora siano disponibili, anche le tensioni delle singole celle che la costituiscono.

Prova di scarica a corrente costante a temperatura ambiente. Lo scopo di queste prove è la determinazione di alcuni parametri caratteristici delle celle (capacità, energia, rendimento amperometrico ed energetico, densità di energia, energia specifica) al variare della corrente di scarica, a temperatura ambiente pari a 20°C.

Prima della prova la cella deve essere sottoposta a un ciclo di scarica/carica completo in modo da assicurare le medesime condizioni iniziali, e inoltre deve essere mantenuta a temperatura controllata per un numero di ore necessario al raggiungimento della temperatura di prova.

La prova consiste in una scarica della cella a corrente costante fino al raggiungimento della tensione di fine scarica (quindi fino alla sua scarica

completa). Dopo aver atteso che la temperatura della cella ritorni al valore fissato per la prova si procede con una ricarica a fondo.

La prova è effettuata con cinque diversi valori di corrente di scarica ($C/3$, $C/2$, $1C$, $2C$, $3C$) con temperatura ambiente pari a 20°C .

Le prove a diversa corrente devono essere limitate alla corrente massima di scarica fornita dal datasheet del costruttore, e possono essere eseguite per ulteriori valori di corrente.

Prova di scarica a corrente costante in temperatura. Lo scopo di queste prove è la determinazione di alcuni parametri caratteristici delle celle (capacità, energia, rendimento amperometrico ed energetico, densità di energia, energia specifica) al variare della temperatura ambiente di scarica, a corrente costante pari a $1C$.

Prima della prova la cella deve essere sottoposta a un ciclo di scarica/carica completo, in modo da assicurare le medesime condizioni iniziali, e inoltre deve essere mantenuta a temperatura controllata per un numero di ore necessario al raggiungimento della temperatura di prova.

La prova consiste in una scarica della cella a corrente costante fino al raggiungimento della tensione di fine scarica (quindi fino alla scarica completa), a differenti temperature ambiente.

Dopo aver atteso che la temperatura della cella ritorni alla temperatura ambiente di 20°C si procede con una ricarica a fondo della cella.

La prova è effettuata a cinque diverse temperature (0°C , 10°C , 20°C , 30°C e 40°C) con corrente di scarica pari a $1C$. Durante la prova vengono registrate la tensione della cella, la corrente e la temperatura di cella e ambiente con un tempo di campionamento pari a 1 s .

Nel caso di una batteria si misurano, qualora siano accessibili, anche le tensioni delle singole celle.

4.3.3 Prove per la stima dei parametri

La finalità di tali prove è di andare a determinare l'andamento di alcuni parametri circuitali, il cui calcolo è illustrato in 3.4, in funzione dello stato di carica e della temperatura di cella.

La prova consiste nello scaricare la cella in maniera intermittente, alternando a un gradino di corrente, di ampiezza e durata costanti, una lunga pausa in cui la cella è a vuoto e torna in una condizione di equilibrio.

Tale sequenza si ripete fino al raggiungimento della tensione minima di cella dichiarata dal costruttore. La prova viene eseguita a diverse temperature ambiente, grazie all'utilizzo di una camera climatica.

Prima della prova effettiva la cella viene caricata a fondo, in modo da garantire ogni volta le medesime condizioni iniziali. Inoltre, la cella viene mantenuta a temperatura controllata per un numero di ore necessario al raggiungimento della temperatura desiderata.

Una volta fatto ciò, s'inizia a scaricare la cella mediante un gradino di corrente di ampiezza pari a 1C e di durata di 180 s, in modo da scaricare il 5% della capacità nominale fornita dal costruttore.

In seguito a tale gradino si osserva un periodo di riposo di 1800 s (mezz'ora).

Dopo di che, si ripete tale sequenza finché non si raggiunge la tensione minima dichiarata da costruttore. Una volta raggiunto tale limite la cella si considera scarica.

Durante tali prove vengono campionate al secondo, cioè a frequenza di 1 Hz, tensione, corrente, temperatura ambiente, temperatura di cella, temperatura di anodo e di catodo.

Si è scelta tale frequenza di campionamento in quanto si è interessati ad osservare dinamiche non eccessivamente veloci, poiché la maggior parte delle applicazioni stazionarie di interesse tecnico e commerciale dei BESS ha una durata che va da alcuni secondi a diverse ore. In questa sede quindi non ci si concentrerà sulle applicazioni più veloci afferenti il campo della power quality. Tale scelta è stata fatta in quanto esistono già tecnologie di accumulo, come supercondensatori e volani, che da un punto di vista tecnico-economico si prestano meglio dei BESS a fornire tali servizi.

Per la determinazione dei parametri si osserva l'andamento della tensione durante il periodo di riposo che si ha in seguito ad ogni gradino di corrente, in modo da poter associare i risultati ottenuti a un ben determinato valore dello stato di carica. Da ogni singola prova si può quindi ricavare il valore dei diversi parametri al variare dello stato di carica a una data temperatura.

Di conseguenza per il calcolo di R_l si considera come istante iniziale il secondo campione del periodo di riposo. Inoltre, sempre a causa della presenza di rampe e non di gradini di corrente, come istante finale in realtà si considera il penultimo campione del periodo di riposo, per evitare di considerare campioni in cui sia già iniziata la scarica successiva.

4.3.4 Prove mediante EIS

Lo scopo di tali prove è di ottenere la risposta in frequenza e il diagramma di Nyquist della cella, mediante l'EIS (vedi 10.1), e da essa ricavare dati da poter confrontare in maniera critica con i risultati ottenuti con il ciclatore. Si vuole cioè verificare se mediante due tecniche di caratterizzazione completamente diverse si ottengono risultati concordanti tra di loro.

La prova consiste nello scaricare la cella mediante un gradino di corrente, caratterizzato da un'ampiezza e una durata costanti. In seguito si osserva un periodo di riposo in cui la cella è a vuoto e torna in condizioni di equilibrio. Infine, si esegue una GEIS per andare a ricavare il diagramma di Nyquist della cella. Tale sequenza viene ripetuta finché non si raggiunge la tensione minima di cella dichiarata dal costruttore o non si è scaricata la capacità nominale.

La prova è eseguita a diverse temperature.

Prima della prova la cella viene caricata a fondo, in modo da garantire ogni volta le stesse condizioni iniziali. Inoltre, la cella viene mantenuta a temperatura controllata per un numero di ore necessario al raggiungimento della temperatura imposta dalla camera climatica.

Fatto ciò, si opera una scarica a corrente costante pari a 0.25 C e durata pari a 1440 s. Tale gradino comporta una capacità scaricata pari al 10% della capacità nominale della cella. Il valore della corrente è stato scelto per garantire un'ottima stabilità termica durante la prova.

Terminato il gradino di scarica, si osserva un'ora di riposo, affinché la cella possa tornare in una condizione di equilibrio.

Al termine del periodo riposo si esegue la GEIS. La banda dello spettro analizzata va da 10 mHz a 1 kHz e per ogni decade sono stati presi 6 punti equispaziati su scala logaritmica, andando così a considerare 30 frequenze. Per ogni frequenza considerata la sinusoide di corrente in ingresso ha avuto una durata di due periodi.

L'ampiezza della sinusoide è stata posta pari a 0.1 C. Questa scelta, unita all'iniziare l'iniezione di corrente a metà semionda, permette di scostarsi dallo stato di carica che si ha a inizio della GEIS di meno dello 0.1% della capacità nominale. Infatti, lo scostamento che si ha nel caso peggiore, cioè alla frequenza più bassa analizzata, pari a 10 mHz, è lo 0.0675 % della capacità nominale.

La sequenza composta da gradino di scarica, pausa e GEIS, viene poi ripetuta finché non si è scaricata la capacità nominale o non si è raggiunta la tensione minima di cella dichiarata dal costruttore.

4.3.5 Prova di Power Balancing

In tale prova si ricalca un'applicazione stazionaria di Power Balancing (PB). Essa è caratterizzata da un andamento molto variabile della corrente, poiché vengono effettuate sia cariche che scariche parziali della celle e sono inoltre presenti intervalli in cui la cella è a vuoto.

Nella tabella seguente sono riportati i set-up di potenza di tale prova, dove come convenzione di segno si è adottata quella dei generatori, cioè con corrente positiva uscente dal dispositivo.

Tabella 4.2: Set-up di potenza della prova di PB

Durata [s]	Ampiezza [W/A]	Durata [s]	Ampiezza [W/A]	Durata [s]	Ampiezza [W/A]
225	-32	225	112	225	260
4050	-72	450	60	225	-48
900	4.02	900	-88	675	12
900	84	675	-152	675	-28
225	132	675	-260	1350	-8
225	56	450	-40	450	68
225	-108	900	24	225	32
450	0	450	96	450	-8
675	168	225	212	675	-48
450	96	450	112	225	0
225	48	225	72	450	-32
900	-16	900	172		

Inoltre, durante tale prova, realizzata in camera climatica, si è fatto variare la temperatura in modo da testare il modello non solo a fronte di un profilo generico di lavoro, ma anche a fronte di condizioni ambientali variabili.

L'andamento della temperatura misurata è rappresentato in Figura 7.2.

5. Risultati sperimentali

In questa sezione vengono riportati e commentati i risultati sperimentali ottenuti dalle diverse prove effettuate sulle celle.

Le prove di base permettono una caratterizzazione delle prestazioni della cella, poiché indicano quali siano la capacità e l'energia scaricabili nelle diverse condizioni operative, da cui si possono poi ricavare il rendimento amperometrico e quello energetico.

Tramite la prova per la stima dei parametri si vanno a determinare gli andamenti dei diversi parametri dei modelli circuitali presentati in funzione dello stato di carica e della temperatura.

Le prove mediante spettroscopia d'impedenza forniscono anch'esse delle informazioni dalle quali si può risalire all'andamento dei diversi parametri della cella in funzione del SOC e della temperatura.

Ne consegue che, oltre all'analisi delle singole tipologie di prove, si andrà anche a confrontare in maniera critica i risultati ottenuti tramite la procedura per la stima dei parametri mediante la postazione con ciclatore e quelli ottenuti mediante la spettroscopia d'impedenza. Tale confronto può fornire un'ulteriore validazione dei parametri calcolati mediante ciclatore, nel caso in cui essi siano in accordo con quelli forniti dall'EIS.

5.1 Risultati delle prove di base

Le prove di base hanno fornito i seguenti risultati, che possono essere riassunti nei grafici e nelle tabelle riportati di seguito.

Il primo aspetto che si prende in considerazione è la capacità C_{CC} scaricabile a corrente costante, espressa in Ah, alla temperatura ambiente di 20°C, calcolata nella maniera seguente:

$$C_{CC} = \frac{1}{3600} \int_0^{T_{CC}} I dt \quad (5.1)$$

Dove T_{CC} è l'istante in cui si raggiunge la tensione minima di cella.

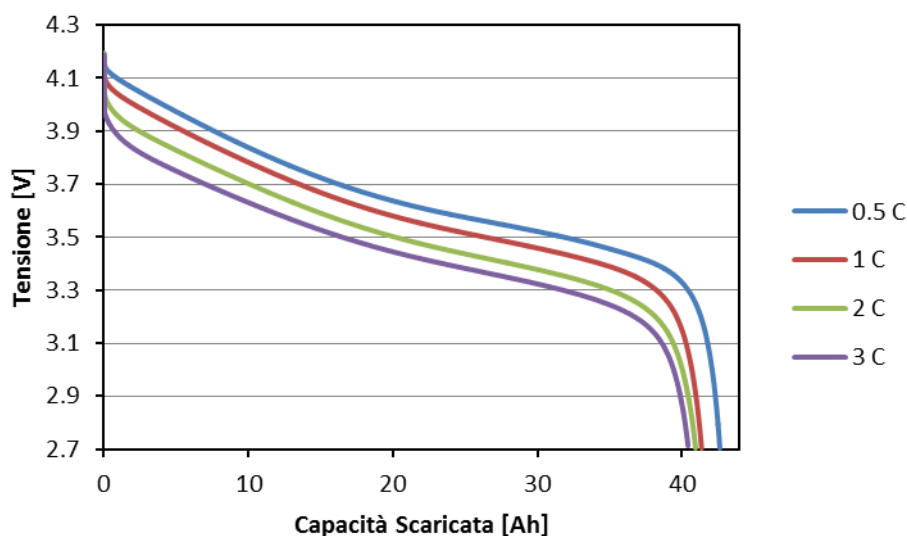


Figura 5.1: Tensione di cella al variare della capacità scaricata a CC (I)

Osservando il grafico di Figura 5.1 si può notare che al crescere dell'intensità di corrente la capacità estraibile operando a corrente costante diminuisce. Si è così rilevato sperimentalmente il rate discharge effect. Ciò è motivato dal fatto che, a parità di parametri e condizioni di lavoro, per correnti più elevate si raggiunge prima la tensione minima, essenzialmente a causa del maggior salto ohmico, e quindi si interrompe prima la scarica

Nel caso in cui, una volta raggiunto la tensione minima, si continua a scaricare operando a tensione costante (CV) si ottiene la capacità C_{CV} , espressa in Ah, definita nella maniera seguente:

$$C_{CV} = \frac{1}{3600} \int_{T_{CC}}^{T_{TOT}} i(t) dt \quad (5.2)$$

Dove T_{TOT} è la durata totale della prova. Sommando C_{CC} e C_{CV} si ottiene la capacità complessiva estraibile dalla cella, che risulta essere sempre la medesima, come mostrato nella seguente tabella.

Tabella 5.1: Capacità scaricabili continuamente a temperatura ambiente

T[°C]	I [C]	C _{CC} [Ah]	C _{CV} [Ah]	C _{TOT} [Ah]
20	0.5	42.6	1.4	44.0
20	1	41.5	2.5	44.0
20	2	40.9	3.1	44.0
20	3	40.4	3.6	44.0

Oltre alla capacità scaricata, bisogna anche considerare l'energia effettivamente estraibile, che è legata alla capacità in maniera non lineare, poiché la tensione di cella è anch'essa non lineare. I dati seguenti si riferiscono alle medesime prove precedenti, effettuate a 20°C di temperatura ambiente.

L'energia E_{CC} estraibile a corrente costante, espressa in Wh, è definita nella maniera seguente:

$$E_{CC} = \frac{1}{3600} \int_0^{T_{CC}} v(t) I dt \quad (5.3)$$

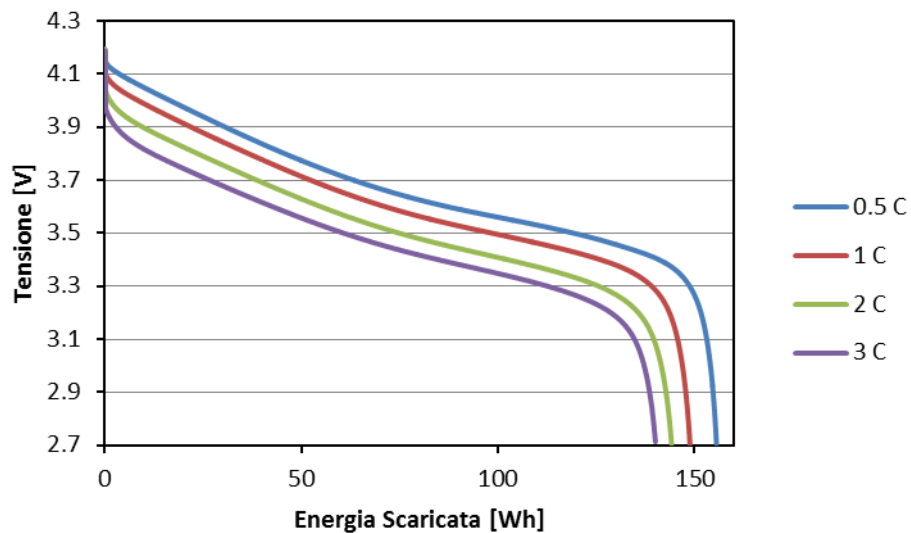


Figura 5.2: Tensione di cella in funzione dell'energia estratta a CC (I)

Se inoltre si continua a scaricare anche dopo aver raggiunto la tensione minima di cella, si ottiene l'energia E_{CV} estraibile in modalità CV, espressa in Wh, definita come segue:

$$E_{CV} = \frac{1}{3600} \int_{T_{CC}}^{T_{TOT}} v(t)i(t)dt \quad (5.4)$$

L'energia E_{TOT} complessivamente estraibile è data dalla somma di E_{CC} e E_{CV} . Dai risultati nella tabella seguente si nota che l'energia estraibile a corrente costante decresce all'aumentare dell'intensità di corrente, per i medesimi motivi per cui cala la capacità estraibile.

Tabella 5.2: Energia estraibile continuativamente a temperatura ambiente

T[°C]	I [C]	E_{CC} [Wh]	E_{CV} [Wh]	E_{TOT} [Wh]
20	0.5	155.6	3.6	159.2
20	1	148.8	6.4	155.2
20	2	144.1	8.3	152.4
20	3	140.0	9.8	149.8

A differenza di prima però si osserva che anche l'energia complessivamente estraibile, composta dalla somma di quella prelevata a corrente costante e di quella prelevata a tensione costante, cala al salire della corrente.

Ciò è perfettamente in accordo con quanto visto per la capacità estraibile. Infatti, come si può vedere dalla Tabella 5.1, man mano che si sale di corrente, la capacità estraibile a tensione costante cresce, a discapito di quella estraibile a corrente costante.

In questo caso, se si considera una medesima capacità, il contenuto energetico associato nel caso in cui sia estratta in modalità CV è più basso rispetto a al caso in cui sia estratta in modalità CC. Infatti, in questo caso operare in modalità CV significa avere una tensione pari al valore minimo consentito (2.7 V), mentre operando in modalità CC si avrà una tensione maggiore. Ciò spiega perché, pur a parità di capacità complessivamente estraibile, l'energia complessivamente prelevabile cala all'aumentare della corrente.

Il significato energetico di tale comportamento ai morsetti esterni è il seguente. La capacità è legata alla materia attiva della cella, che non può diminuire, se non per fenomeni d'invecchiamento. Di conseguenza, a parità di materia attiva, se si estrae meno energia significa che sono aumentate le perdite. Le perdite possono essere rappresentate come la potenza persa per effetto Joule dalla cella, e quindi salgono con il quadrato della corrente, a parità di stato di carica e di

temperatura. Tale motivazione è in accordo con quanto rilevato sperimentalmente, poiché l'energia estraibile scende al crescere della corrente.

Un'analisi analoga viene ora effettuata nel caso in cui si operi a corrente costante, pari a 1 C, ma a differenti temperature.

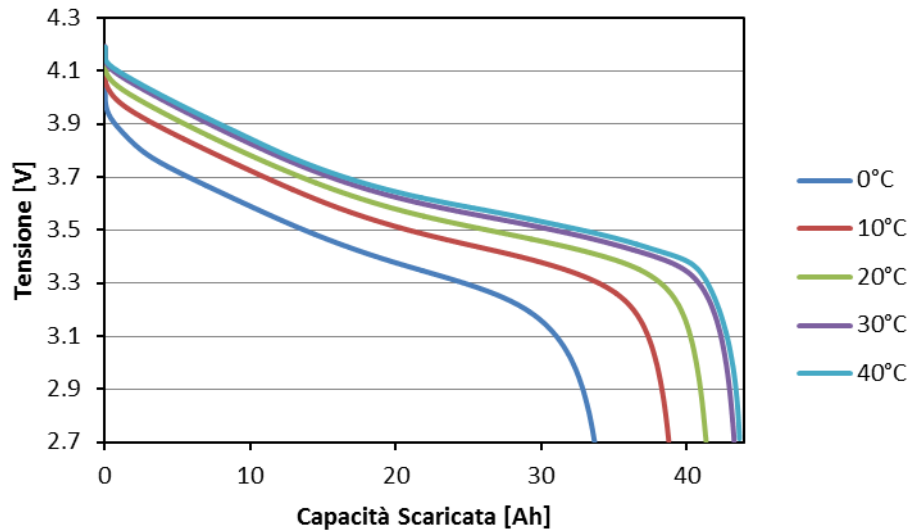


Figura 5.3: Tensione di cella al variare della capacità scaricata a CC(T)

Tabella 5.3: Capacità estraibile continuativamente alle diverse temperature

T [°C]	I [C]	C _{CC} [Ah]	C _{CV} [Ah]	C _{TOT} [Ah]
0	1	33.7	9.8	43.5
10	1	38.8	4.8	43.6
20	1	41.5	2.5	44.0
30	1	43.3	0.8	44.1
40	1	43.7	0.5	44.2

Da tali dati si evidenzia una riduzione della capacità estraibile in modalità CC al diminuire della temperatura. Tale comportamento può essere spiegato con un aumento dei parametri resistivi interni man mano che si scende di temperatura, cosa che comporta una maggiore caduta di tensione a parità di corrente e un raggiungimento anticipato della tensione minima. Tale supposizione verrà poi confermata dai risultati illustrati in 5.2.

Invece, la capacità estraibile complessivamente può essere ritenuta in sostanza indipendente dalla temperatura, poiché le variazioni rilevate al cambiare della temperatura sono molto limitate.

Si fa ora un'analisi analoga, ma riferendosi all'energia invece che alla capacità estraibile.

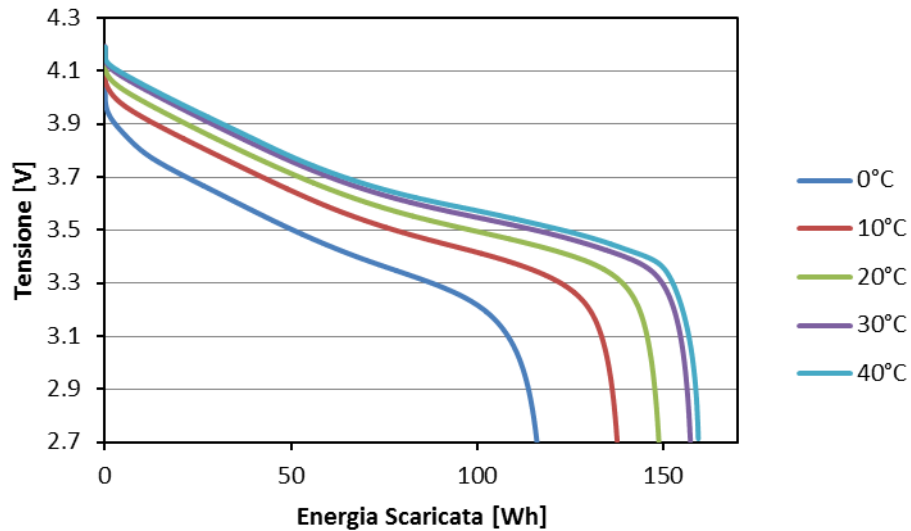


Figura 5.4: Tensione di cella in funzione dell'energia estratta a CC (T)

Tabella 5.4: Energia estraibile continuamente alle diverse temperature

T [°C]	I [C]	E _{CC} [Wh]	E _{cv} [Wh]	E _{TOT} [Wh]
0	1	116.1	26.5	142.6
10	1	137.6	12.9	150.5
20	1	148.8	6.4	155.2
30	1	157.3	2.3	159.6
40	1	159.4	1.5	160.9

Si nota che anche l'energia estraibile in modalità CC cala al diminuire della temperatura, specie quando ci si avvicina al limite inferiore specificato dal costruttore. Questo è dovuto al fatto che s'interrompe prima la scarica, poiché si raggiunge prima la tensione minima. In maniera analoga a prima, si suppone che tale maggiore c.d.t. sia provocata dall'innalzamento dei parametri resistivi interni al calare della temperatura.

Per quanto riguarda il calo dell'energia complessiva a basse temperature, le motivazioni sono analoghe a quanto detto in precedenza. Le perdite per effetto Joule però in questo caso non crescono all'aumentare della corrente, che è uguale per tutte le prove. Esse aumentano perché cresce la resistenza interna di cella. Dai dati in Tabella 5.4 si può quindi dedurre che i parametri resistivi aumentano di valore man mano che si raffredda la cella.

Infine, dall'analisi di tali prove si possono ricavare il rendimento amperometrico, definito come il rapporto tra la capacità caricata e scaricata, e il rendimento energetico, definito come il rapporto tra l'energia fornita alla cella e poi prelevata.

Il rendimento amperometrico al variare della temperatura e della corrente risulta essere sempre pressoché unitario. Esso è stato calcolato come il rapporto tra la C_{TOT} caricata e la C_{TOT} successivamente scaricata in ogni prova di base eseguita. Si sono quindi considerati sia il contributo in modalità CC sia quello in modalità CV.

Di seguito vengono ora riportati gli andamenti del rendimento energetico al variare della corrente e al variare della temperatura, rispettivamente a parità di temperatura e a parità di corrente.

Tali rendimenti energetici sono stati calcolati come il rapporto tra l'energia complessivamente caricata nella cella e quella poi successivamente scaricata durante la singola prova. In tale calcolo si considerano quindi sia E_{CC} sia E_{CV} , poiché il rendimento è calcolato come il rapporto tra la E_{TOT} caricata e la E_{TOT} scaricata.

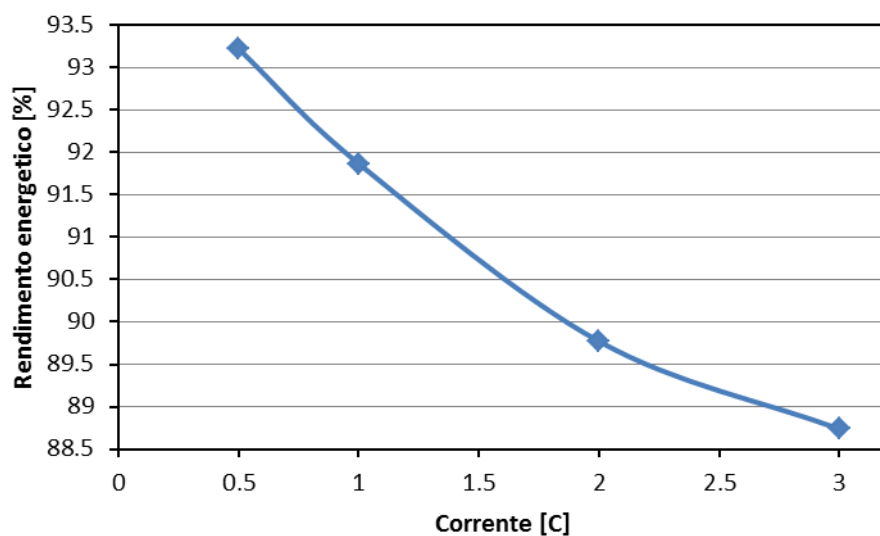


Figura 5.5: Rendimento energetico a 20°C al variare della corrente

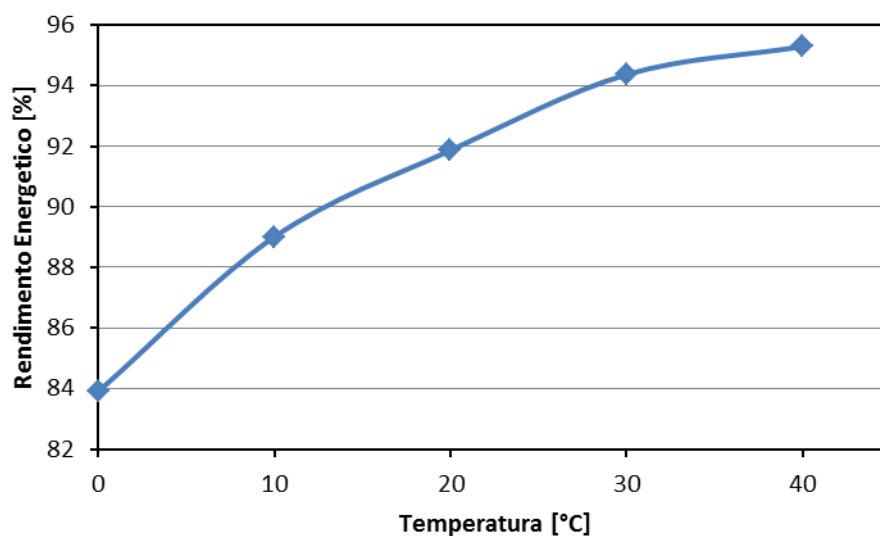


Figura 5.6: Rendimento energetico a 1 C

Come si può osservare, il rendimento decresce al salire della corrente. Ciò è dovuto sempre al fatto che operando a correnti più alte aumentano le perdite per effetto Joule. Discorso del tutto analogo si può fare per quanto riguarda il rendimento alle diverse temperature, dove l'aumento delle perdite è però dovuto al crescere della resistenza interna al diminuire della temperatura.

5.2 Risultati delle prove per la stima dei parametri

Dalle prove per la stima dei parametri il primo aspetto che si considera è quello relativo alla capacità scaricabile prima di raggiungere la tensione minima.

Di seguito sono riportate le capacità scaricate durante tali prove per le celle in esame al variare della temperatura.

Tabella 5.5: Capacità scaricate durante le prove per la stima dei parametri

T [°C]	C [Ah]
0	39.9
10	42.3
20	45.2
30	45.3
40	46.2

In maniera analoga alle prove base, si nota che la capacità scaricabile è fortemente dipendente dalla temperatura. La motivazione di tale fenomeno è da ricercarsi nell'aumento dei parametri resistivi al calare della temperatura, come si vedrà in seguito. Infatti, come si può notare nella figura seguente, man mano che si scende di temperatura, il salto ohmico diventa sempre più marcato, facendo raggiungere prima la tensione minima di cella

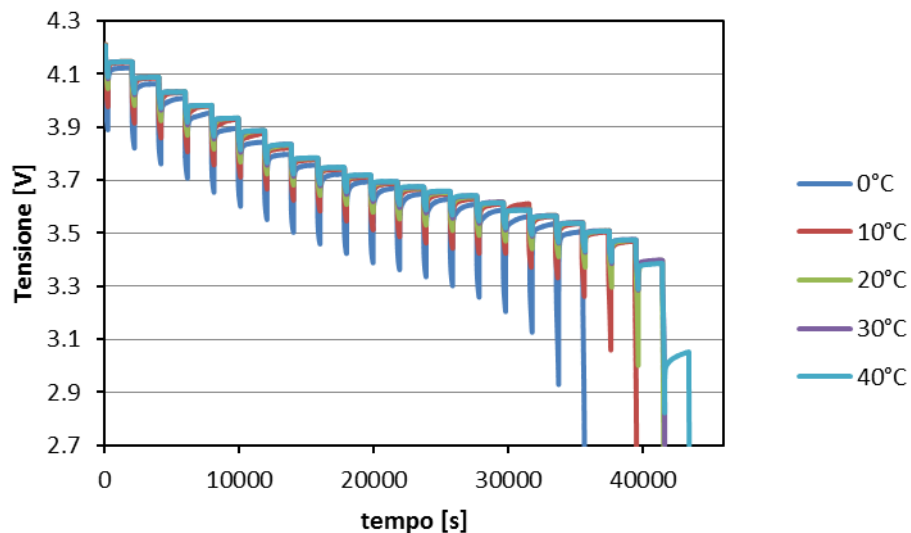


Figura 5.7: Andamento della tensione nelle prove di parametrizzazione

Rispetto alle scariche continuative a corrente costante, eseguite sulla cella 2, però la capacità estraibile risulta maggiore, a pari temperatura. Ciò è dovuto al manifestarsi del recovery effect, in quanto nelle prove per la stima dei parametri si hanno scariche relativamente brevi seguite da lunghi periodi di riposo, in cui la cella rimane a vuoto. Anche questo recupero della tensione risulta evidente nella Figura 5.7.

Si rende ora necessario andare a fare delle precisazioni su alcune definizioni che verranno usate di seguito per andare a commentare i risultati sperimentali.

Tale premessa è necessaria per interpretare correttamente i grafici.

Lo stato di carica SOC solitamente è definito nella maniera seguente:

$$SOC(t) = SOC(0) - \frac{1}{C_{rif}3600} \int_0^t I dt \quad (5.5)$$

Esso quindi è una grandezza astratta relativa, definita rispetto una capacità di riferimento C_{rif} espressa in Ah. La corrente I invece è espressa in A. Normalmente per tale riferimento si assume la capacità nominale della cella, ma questa non è l'unica opzione possibile. Infatti, si è visto che al variare della temperatura e del profilo di scarica, a parità di condizioni iniziali, la capacità scaricabile in generale varia.

Lo stato di carica quindi può essere definito in base alla capacità effettivamente scaricabile nelle condizioni in cui si sta operando, piuttosto che rispetto alla capacità nominale.

Nell'illustrare i risultati delle prove sperimentali per la stima dei parametri di cella verranno utilizzate due definizioni distinte per lo stato di carica. La prima, indicata con SOC_{rel} , utilizza come capacità di riferimento in (5.5) la capacità effettivamente scaricata durante la singola prova di parametrizzazione con cui si sono ottenuti i dati in esame.

Di conseguenza, quando si esprimono i parametri in funzione di tale grandezza, l'ultimo valore del SOC_{rel} sarà sempre 0, proprio per come è stato definito.

L'altra definizione per stato di carica che verrà utilizzata, indicata con SOC_{MAX} , utilizza come capacità di riferimento in (5.5) la massima capacità scaricata nel corso delle prove di parametrizzazione, pari a 46.2 Ah.

L'idea alla base dell'adozione di queste due definizioni dello stato di carica, piuttosto che quella classica riferita alla capacità nominale, è la seguente. Impiegando SOC_{rel} si vuole andare a fornire un riferimento variabile in funzione

della capacità effettivamente scaricabile nelle condizioni in cui si opera. L'utilizzo invece di SOC_{MAX} fornisce un riferimento assoluto per lo stato di carica, in quanto la capacità cui si riferisce è fissa. Quest'ultima considerazione è valida anche per la definizione classica riferita alla capacità nominale, la quale però non è stata adottata in quanto si avrebbero avuto valori negativi dello stato di carica nella maggior parte delle prove, cosa che potrebbe portare a dei fraintendimenti.

5.2.1 Caratteristica OCV e Resistenza R_0

Si considerano innanzitutto gli elementi circuitali comuni al modello del 1° ordine e del 2° ordine. Il primo ad essere illustrato è la caratteristica della tensione a vuoto di cella in funzione dello stato di carica, definita secondo entrambe le modalità sopra illustrate. Di seguito vengono riportate le figure rappresentative dei dati sperimentali.

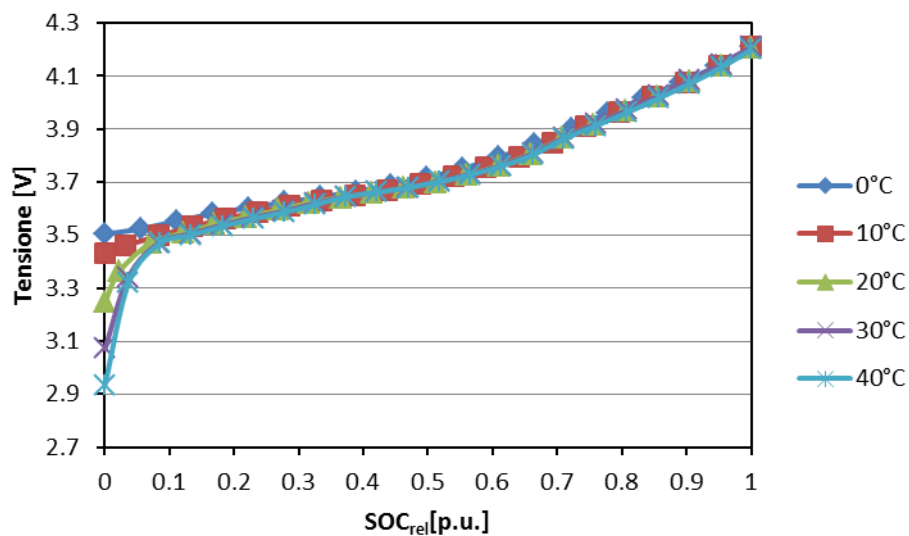


Figura 5.8: Caratteristica OCV(SOC_{rel})

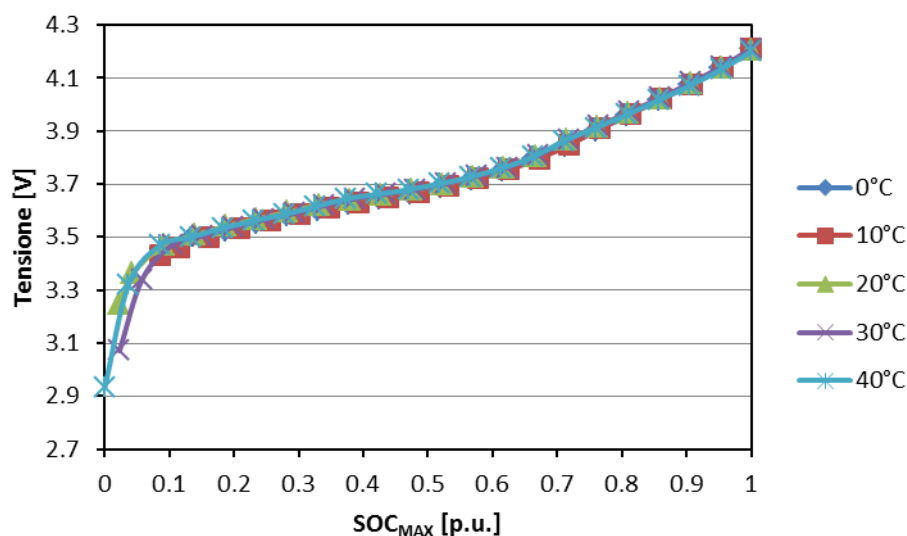


Figura 5.9: Caratteristica $OCV(SOC_{MAX})$

Dai dati ottenuti si evince che tale caratteristica è una funzione monotona crescente di natura non lineare dello stato di carica.

La Figura 5.8 indica che a basse temperature anche per valori relativamente elevati della tensione a vuoto si è in realtà ormai prossimi alla scarica completa della cella, mentre a temperature elevate tale valore limite scende.

Questa immagine però può essere fuorviante, in quanto a una prima osservazione sembrerebbe evidenziare un calo della tensione a vuoto al salire della temperatura. Non è così, perché, per come è stato definito lo stato di carica in tale figura, il riferimento rispetto cui è calcolato è variabile a seconda della capacità scaricata effettivamente, che a basse temperature risulta essere minore (vedi Tabella 5.5).

L'andamento della OCV in Figura 5.8 è dovuto in realtà al comportamento di R_0 al variare della temperatura. Infatti, se a basse temperature, applicando un gradino di corrente, si raggiunge la tensione minima quando la OCV è ancora relativamente alta, significa che il salto ohmico, e quindi R_0 , è aumentato.

Tale supposizione verrà poi confermata dai risultati illustrati in seguito.

Infatti, osservando la Figura 5.9, si può notare che la tensione a vuoto può essere ritenuta indipendente dalla temperatura. Una lieve dipendenza potrebbe eventualmente sussistere a stati di carica estremamente bassi, che nelle applicazioni reali spesso non vengono raggiunti onde evitare accidentali superamenti del limite inferiore della tensione di cella, che ne comporterebbe un invecchiamento precoce.

In generale quindi un modello equivalente dovrebbe tenere conto anche di tale dipendenza dalla temperatura, ma se l'applicazione finale non comporta di andare a valori dello stato di carica eccessivamente bassi, essa può anche essere trascurata.

Da notare che per il calcolo della caratteristica OCV della cella non si considera l'ultimo valore di tensione del periodo di riposo, ma il penultimo, in modo da evitare di prelevare campioni in cui sia già iniziato il gradino di scarica successivo. Infatti, pur campionando a solo 1 Hz, si è osservato che a volte si prelevano campioni durante le rampe di salita/ discesa della corrente. Questo è dovuto al fatto che nella realtà non si possono avere andamenti a gradino della corrente, a causa dell'inevitabile presenza d'induttanze nel circuito, ma solamente delle rampe.

Come già evidenziato, si è scelta tale frequenza di campionamento perché si vogliono studiare dinamiche che vanno da alcuni secondi a diverse ore, essendo questo il range tipico della maggior parte delle applicazioni stazionarie.

Il parametro successivo che si analizza è il resistore R_0 che si fa carico di rappresentare il fenomeno del salto ohmico. Nella seguente figura sono riportati i risultati sperimentali per una delle celle testate.

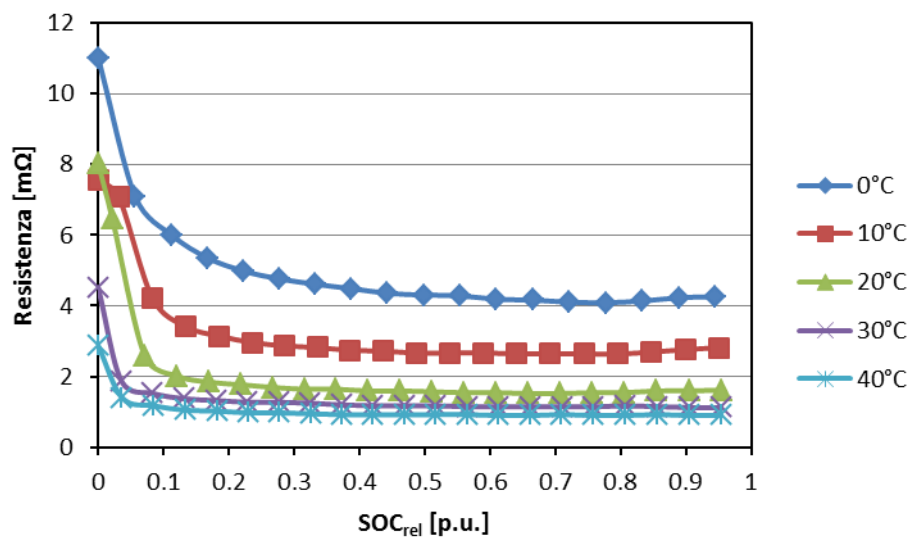


Figura 5.10: Resistenza R_0

Come si può osservare l'andamento in funzione dello stato di carica è di natura non lineare, specie a basse temperature, e in genere la resistenza, a parità di stato di carica, decresce all'aumentare della temperatura.

Tale comportamento in funzione della temperatura può essere spiegato a livello fisico rifacendosi ancora al concetto di conducibilità ionica. Infatti, come illustrato in 3.2, sono presenti diversi meccanismi di conduzione, ed è lecito pensare che la resistenza complessiva sia in gran parte dovuta all'elettrolita, conduttore essenzialmente ionico, piuttosto che agli elettrodi, caratterizzati da una conducibilità prevalentemente elettronica.

La conducibilità dell'elettrolita è quindi dipendente soprattutto dalla mobilità degli ioni, la quale cresce all'aumentare della temperatura, cosa che fa diminuire la resistenza associata più di quanto possa aumentare la resistenza, legata alla mobilità elettronica, degli elettrodi.

Si nota inoltre che per bassi valori dello stato di carica relativo si ha un deciso innalzamento della resistenza R_0 .

Tale aumento può essere dovuto al fatto che in tale situazione la maggior parte dei portatori di carica sia ormai migrata dall'anodo al catodo e quindi non ci siano più portatori disponibili, cosa che comporta per l'appunto un aumento della resistenza.

Inoltre si nota che questo innalzamento della resistenza R_0 a basse temperature inizia a manifestarsi anche per valori non particolarmente bassi dello stato di carica relativo, mentre ad alte temperature ciò accade a cella già quasi scarica. Questo può essere dovuto al fatto che a basse temperature, a causa della mobilità ionica ridotta il numero di portatori sia minore e quindi si esaurisca prima rispetto al caso in cui si operi a temperature elevate.

Dal comportamento mostrato da R_0 al variare della temperatura si può quindi ora capire l'andamento della OCV in Figura 5.8. Infatti, al diminuire della temperatura aumenta R_0 e quindi il conseguente salto ohmico associato. A pari tensione a vuoto e corrente si raggiunge così la tensione limite di 2.7 V prima di quanto succeda ad alte temperature, comportando una minore capacità scaricabile. Anche l'andamento dei restanti parametri resistivi presenterà comportamenti analoghi.

Come già evidenziato, le prove sono state eseguite campionando tensione, corrente e temperatura a ogni secondo, cioè alla frequenza di 1 Hz. La resistenza serie R_0 dovrà quindi essere data dalla d.d.p. tra il primo campione di tensione

del periodo di riposo e l'ultimo campione di tensione in cui è ancora attivo il gradino di corrente, fratto la differenza di corrente campionata nei medesimi istanti, assunta come negativa la corrente uscente dalla cella.

Si può quindi notare che bisognerebbe utilizzare i due campioni di tensione sopra indicati, che sono temporalmente adiacenti. A livello pratico però si è deciso di considerare il secondo, e non il primo campione di tensione del periodo di riposo.

Tale scelta è dovuta anch'essa al non essere in presenza di strumenti e circuiti ideali. Infatti, come già evidenziato, un ciclatore ideale non può fornire gradini ideali di corrente, ma solamente delle rampe, a causa delle induttanze presenti nel circuito. Di conseguenza, pur campionando a 1 Hz a volte si preleva il campione di tensione durante la rampa di discesa della corrente, fatto che comporta poi una stima errata della resistenza serie R_0 .

Adottando l'accorgimento di considerare il secondo istante del periodo di riposo, si elimina tale problema. Operare tale scelta comporta però il pericolo di sovrastimare il parametro R_0 , poiché si va a includere all'interno del suo valore anche una quota parte della resistenza relativa al/ai gruppo/i RC, in quanto si considerano anche dinamiche più lente della semplice c.d.t. ai capi di una resistenza.

Si è comunque verificato che i valori di R_0 ottenuti mediante tale metodo sono molto simili a quelli che si otterrebbero utilizzando il primo campione del periodo di riposo, senza però l'inconveniente dei punti errati prelevati lungo le rampe. Questo è dovuto al fatto che in entrambi i modelli i gruppi RC presenti hanno costanti di tempo molto più elevate di un secondo, come si è verificato in seguito.

5.2.2 Gruppo RC del modello del 1° ordine

I risultati sperimentali ottenuti per il gruppo RC parallelo, posto in serie a R_0 , del modello del 1° ordine sono illustrati nelle figure seguenti. Tale gruppo si fa carico di andare a rappresentare il fenomeno del recovery effect.

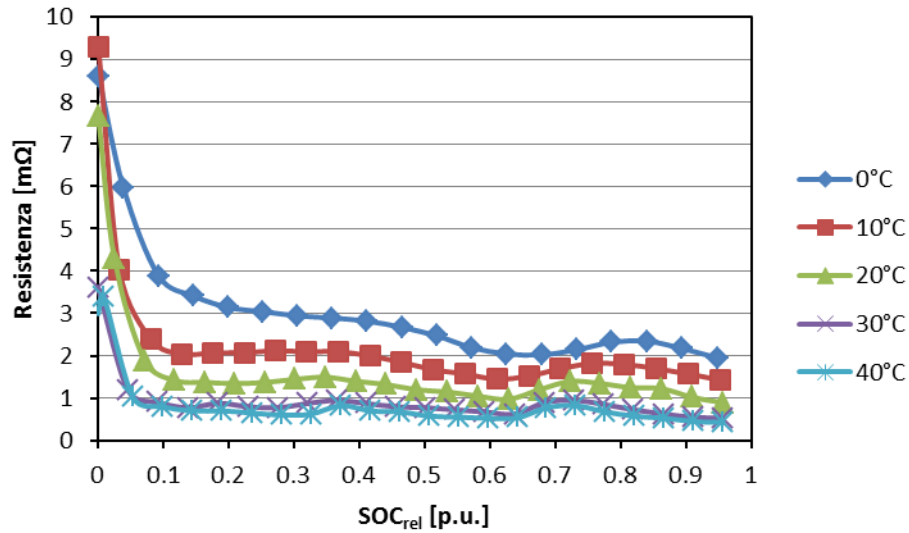


Figura 5.11: Resistenza R_1 , modello del 1° ordine

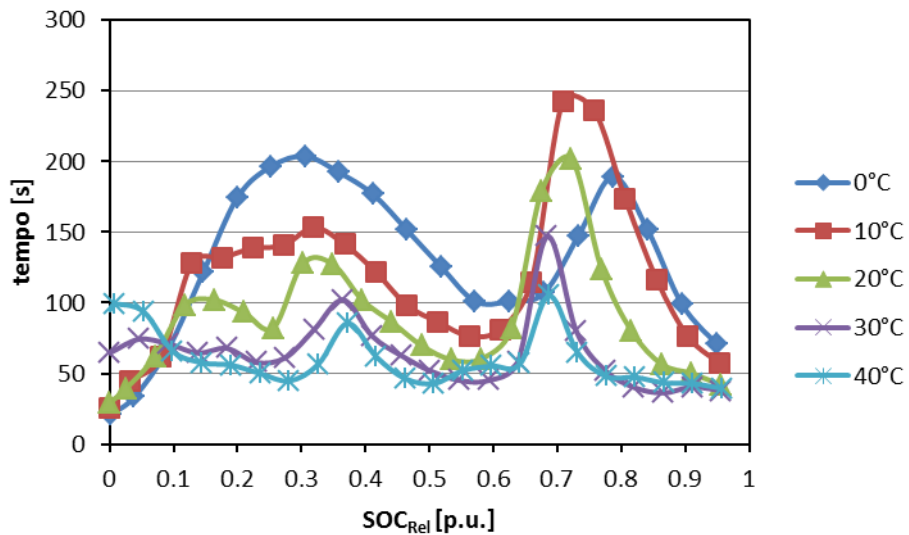


Figura 5.12: Costante di tempo τ_1 , modello del 1° ordine

Relativamente alla resistenza R_1 si possono fare considerazioni analoghe a quelle fatte per R_0 , in quanto cresce al decrescere della temperatura e mantiene un andamento di natura non lineare al variare dello stato di carica della cella. Si nota però che il brusco innalzamento della resistenza avviene a valori dello stato di carica relativo molto ridotti anche a basse temperature.

L'andamento della costante di tempo associata a tale gruppo RC presenta un andamento molto particolare. In genere si hanno due picchi, uno a circa tre quarti dello stato di carica relativo e uno a un terzo. Il primo dei picchi sembra traslarsi a valori leggermente più bassi dello stato di carica relativo man mano che si sale di temperatura. La sua ampiezza sembra crescere all'aumentare della temperatura fino a circa 20°C. Se si sale ulteriormente invece inverte tale comportamento, in quanto la sua ampiezza si riduce al crescere della temperatura. Si può ipotizzare che a una temperatura di circa 20°C all'interno della cella s'innescano processi che ne modificano il comportamento ai morsetti esterni.

Il secondo picco invece diminuisce la sua ampiezza e la sua larghezza all'aumentare della temperatura.

Inoltre, a cella ormai scarica, la costante di tempo fino a 20°C sembra essere relativamente costante, mentre a temperature più elevate tende a salire in maniera decisa.

Globalmente si può comunque affermare che la costante di tempo associata a tale gruppo RC tende a diminuire all'aumentare della temperatura.

Si può supporre che ciò sia dovuto alla maggior mobilità ionica alle alte temperature, che permette di avere dinamiche interne più veloci.

Da notare che l'ordine di grandezza di tale costante di tempo è delle decine di secondi, con punte che superano il centinaio di secondi. Questo comporta avere capacità dell'ordine delle decine di migliaia di F, con punte superiori al centinaio di migliaia, essendo la costante di tempo data dal prodotto tra R e C .

Il fatto di avere andamenti così irregolari della costante di tempo può essere dovuto al fatto che a essa non si può attribuire un significato fisico ben preciso, come avviene invece per R_1 , ma solamente associare l'idea di velocità dinamica con cui avviene il recovery effect. Infatti, il suo valore è stato calcolato come il valore che minimizza lo scarto quadratico tra il transitorio di tensione descritto da un gruppo RC e quello osservato, che avrà un andamento che può scostarsi anche in maniera decisa da uno di tipo esponenziale come quello della funzione obiettivo.

5.2.3 Gruppi RC del modello del 2° ordine

S'illustrano ora i risultati relativi ai due gruppi RC presenti nel modello del 2° ordine, in serie alla resistenza R_0 . Come illustrato in 3.4, essi vanno a modellare il fenomeno del recovery effect tramite la somma di due transitori esponenziali.

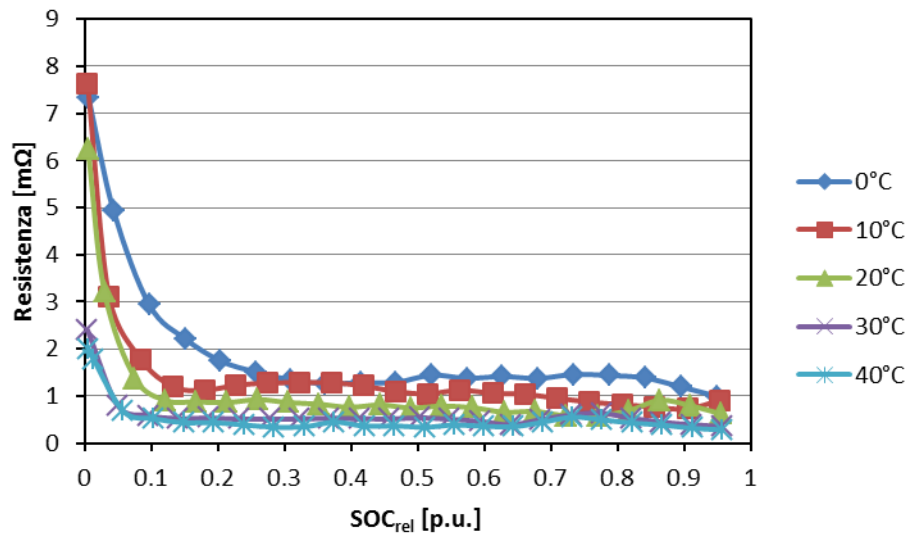


Figura 5.13: Resistenza R_1 , modello del 2° ordine

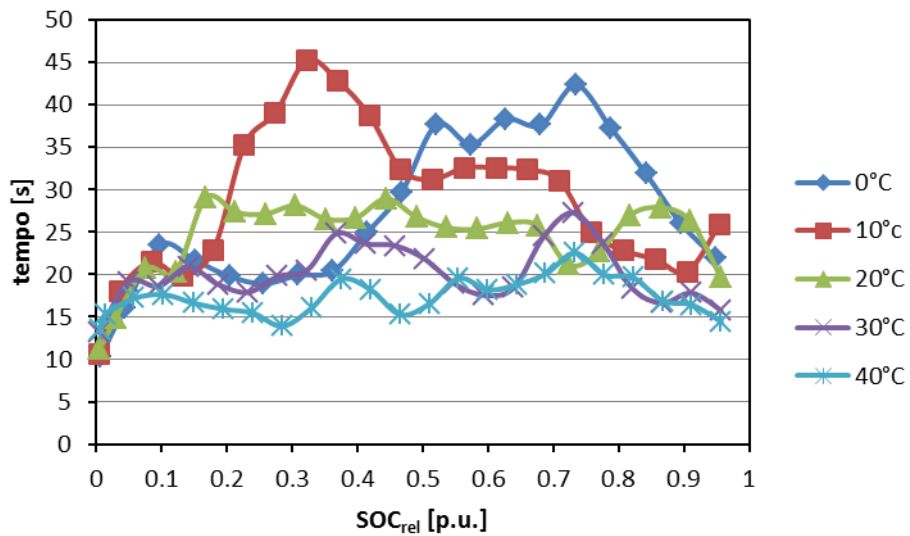


Figura 5.14: τ_1 , modello del 2° ordine

Per quanto riguarda R_1 si possono fare considerazioni analoghe a quelle fatte in precedenza su R_0 e su R_1 nel modello del 1° ordine. Si nota che tale resistenza R_1 si fa carico della maggior parte del valore R_{12} dato in ingresso alla regressione ai minimi quadrati.

La costante di tempo τ_1 presenta a basse temperature due picchi, che vengono fortemente smussati dai 20°C in su. Si nota inoltre che all'aumentare della temperatura globalmente diminuisce tale costante, evidenziando così che le dinamiche interne diventano via via più veloci.

L'ordine di grandezza di tale costante di tempo ora è di poche decine di secondi. Questo gruppo RC quindi si fa carico di rappresentare le dinamiche più veloci, mentre l'altro verosimilmente andrà a modellizzare i processi più lenti.

Anche in questo caso bisogna tenere presente di come tale andamento della costante di tempo è stata calcolata, cosa che porta a giustificare il perché si abbia un andamento così irregolare, al quale non si riesce ad attribuire un significato fisico univoco.

Nelle figure seguenti sono riportati invece gli andamenti dei parametri dell'altro gruppo RC presente nel circuito equivalente.

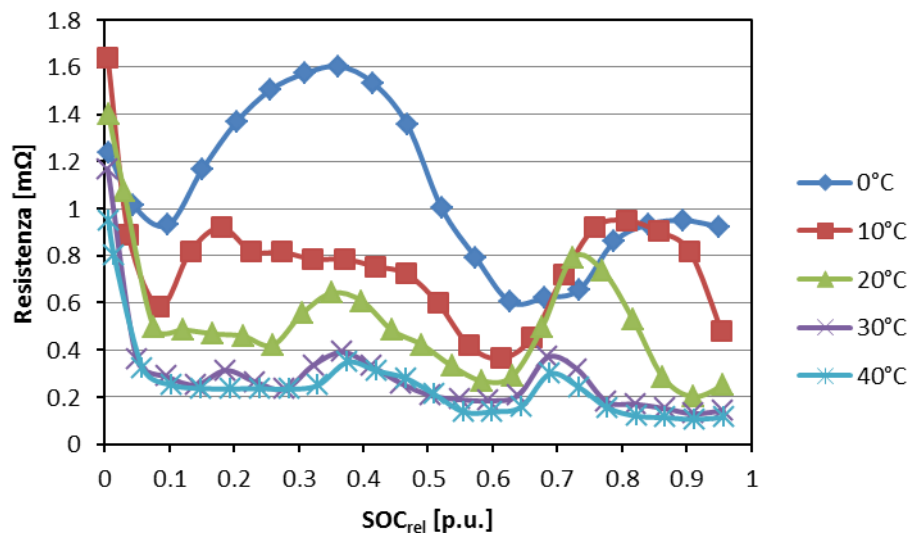


Figura 5.15: Resistenza R_2 , modello del 2° ordine

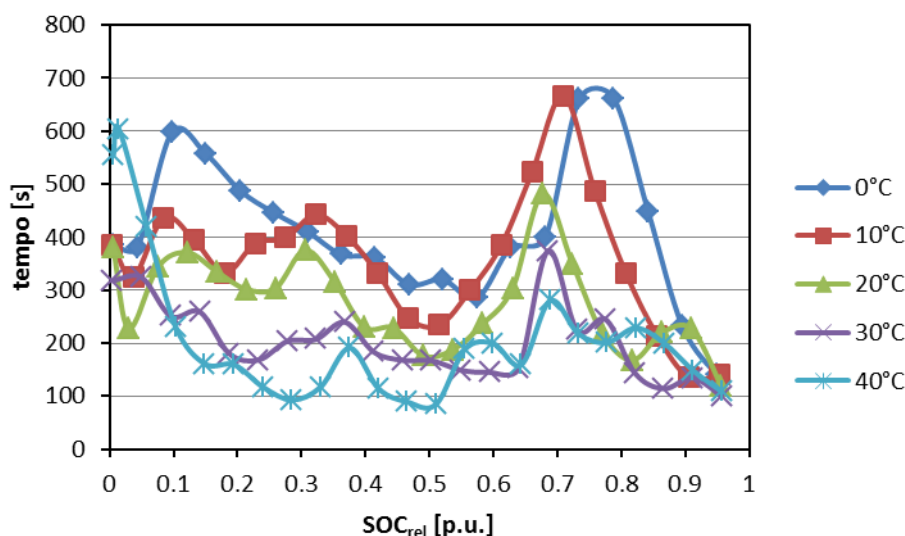


Figura 5.16: Costante di tempo τ_2 , modello del 2° ordine

Come si può osservare in tale gruppo RC si ha un andamento molto irregolare non solo per quanto riguarda la costante di tempo, ma anche per la resistenza. Infatti, si nota che R_2 ha un andamento discontinuo, specie a basse temperature. La prima cosa da sottolineare è che R_2 è in genere una frazione molto piccola della resistenza R_{12} che si osserva sperimentalmente. Questo fatto la rende molto sensibile ai possibili errori di misura presenti in R_{12} ed evidenzia come il secondo gruppo RC dia un contributo molto più limitato rispetto all'altro gruppo nell'andare a definire la variazione di tensione dovuta al recovery effect. Queste considerazioni, unite al fatto che anch'essa è un parametro calcolato tramite regressione e che quindi è meno legato al mondo fisico, sebbene sia comunque presente il vincolo per cui R_1 sommato a R_2 debba essere uguale a R_{12} , possono fornire una giustificazione della sua irregolarità.

Anche la costante di tempo τ_2 associata al gruppo RC presenta un andamento irregolare, sebbene si possa notare che al crescere della temperatura tenda in genere a diminuire. Si possono fare considerazioni analoghe a quelle eseguite per la costante di tempo associata all'altro gruppo. Inoltre, si osserva che in tale caso l'ordine di grandezza è di alcune centinaia di secondi. Questo fatto evidenzia che, adottando un modello del 2° ordine, un gruppo RC andrà a farsi carico delle dinamiche più veloci, mentre l'altro di quelle più lente.

Nel modello del 1° ordine invece c'è un solo gruppo RC che si fa carico di rappresentare le diverse dinamiche, andando ad assumere una costante di tempo intermedia tra quelle dei gruppi del modello del 2° ordine.

Da notare inoltre che nel gruppo lento si avranno capacità molto più grandi rispetto a quelle del gruppo veloce, in quanto la costante di tempo è molto più alta mentre la resistenza è molto più bassa.

5.3 Risultati delle prove mediante EIS

In questa sezione sono riportati i diversi grafici relativi ai diagrammi di Nyquist della cella ottenuti sperimentalmente. Da notare che in questi grafici si utilizza la definizione di stato di carica calcolato rispetto alla capacità nominale, pari a 40 Ah.

Si rimanda all'appendice 10.1 per chiarimenti riguardo al funzionamento dell'EIS e alla terminologia di seguito utilizzata.

Nelle figure seguenti sono rappresentati i diagrammi di Nyquist dell'impedenza di una cella al variare dello stato di carica alle diverse temperature.

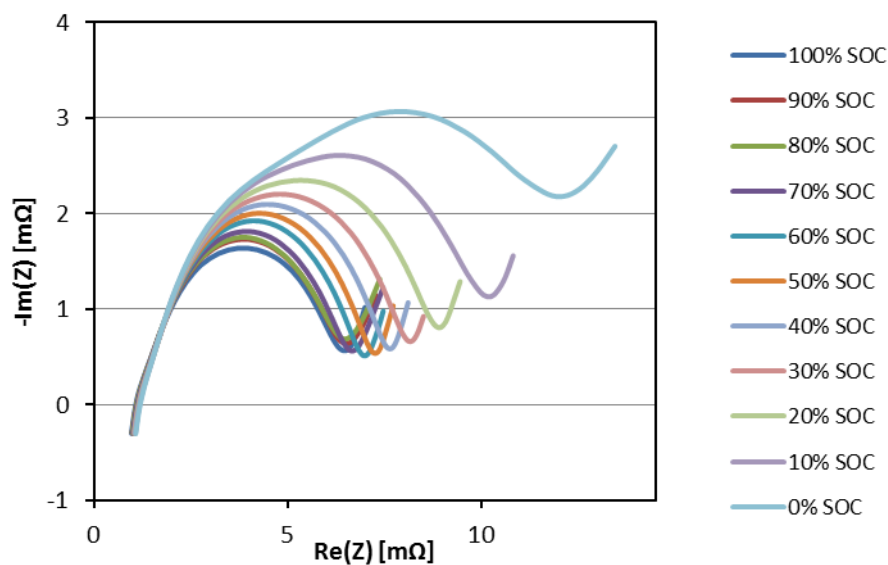


Figura 5.17 Diagramma di Nyquist di una cella a 0°C

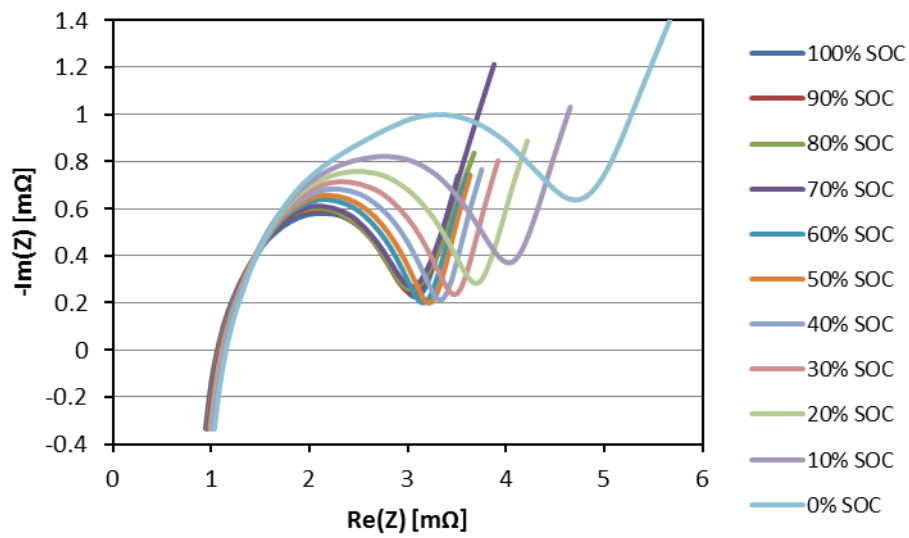


Figura 5.18 Diagramma di Nyquist di una cella a 10°C

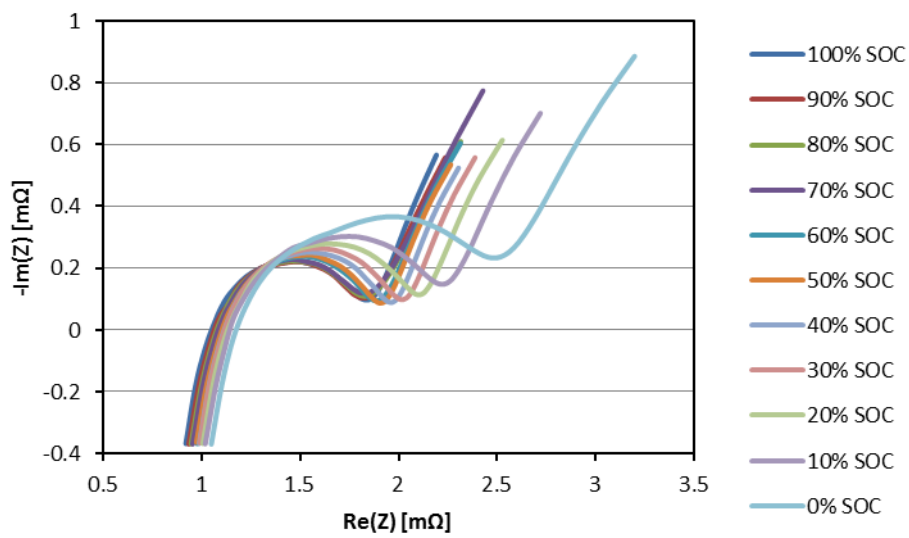


Figura 5.19 Diagramma di Nyquist di una cella a 20°C

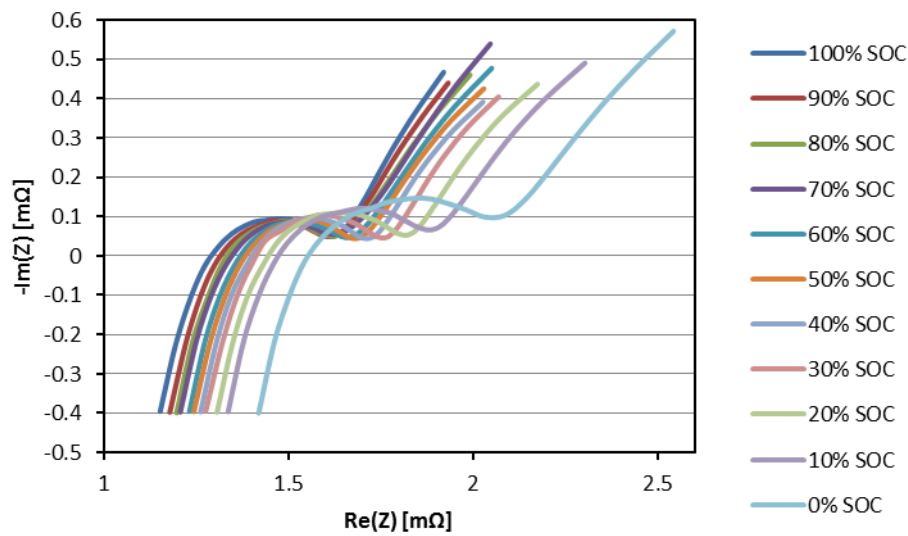


Figura 5.20 Diagramma di Nyquist di una cella a 30°C

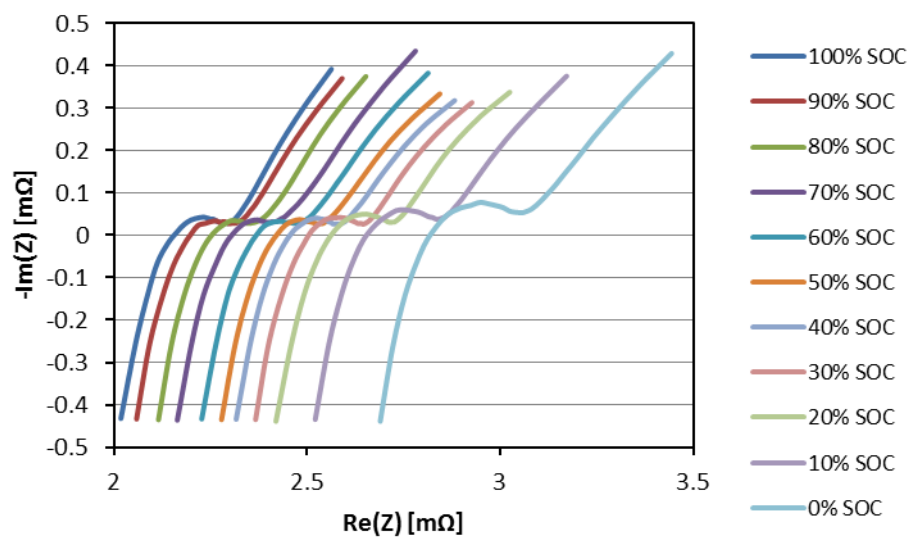


Figura 5.21 Diagramma di Nyquist di una cella a 40°C

Osservando tali immagini si possono fare alcune osservazioni. A basse temperature il punto d'intersezione del diagramma di Nyquist con l'asse reale, cui corrisponderebbe una semplice resistenza ohmica, non sembra essere funzione dello stato di carica. Dai 20°C in poi invece sembra subentrare una sua dipendenza dallo stato di carica, tale che la resistenza ohmica sale in maniera non lineare allo scendere

dello stato di carica. Suddetta dipendenza diventa inoltre sempre più marcata man mano che si sale di temperatura.

Il primo arco che compare, cui corrisponderebbe un'impedenza ZARC, a basse temperature è dipendente dallo stato di carica, specie quando quest'ultimo assume bassi valori. Tale dipendenza invece è meno marcata alle alte temperature, alle quali si nota inoltre che tale arco diventa sempre più appiattito. A livello analitico significa che il fattore di depressione ψ e la capacità generalizzata θ dell'impedenza ZARC associata tendono rispettivamente a 1 e 0, comportando così che quest'ultima assuma un comportamento prevalentemente resistivo.

Oltre ai singoli diagrammi di Nyquist della cella al variare dello stato di carica e a temperatura fissa, è bene confrontare tra di loro i diagrammi di Nyquist a un dato stato di carica ma al variare della temperatura.

Così facendo si può avere una visione più completa del comportamento della cella nelle diverse condizioni operative.

Di seguito viene riportato il confronto solo a un solo valore dello stato di carica, poiché anche per gli altri livelli si hanno i medesimi comportamenti qualitativi.

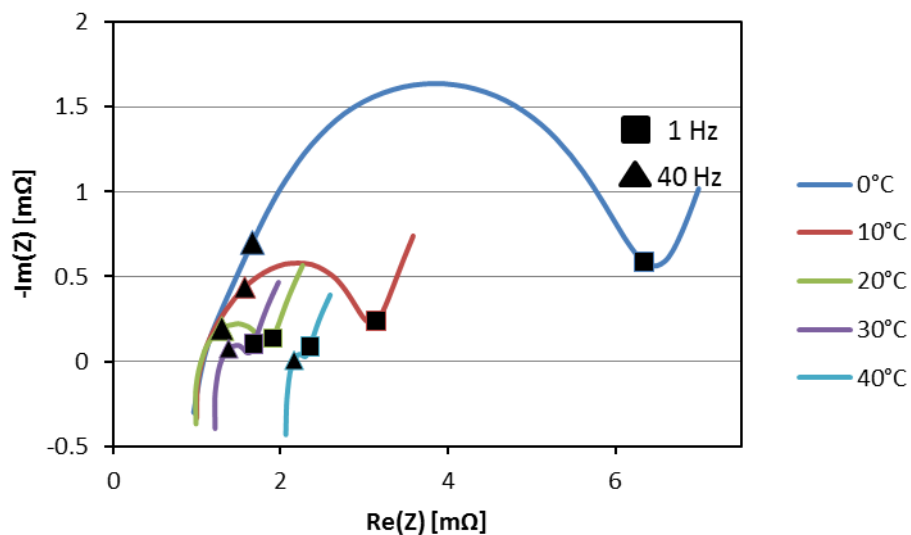


Figura 5.22 Diagramma di Nyquist di una cella al 100% del SOC

Dall'osservazione di tale grafico si possono fare alcune considerazioni. Il valore della resistenza associata al punto d'intersezione della risposta in frequenza con

l'asse reale fino a 20°C non sembra essere funzione della temperatura, mentre per valori superiori aumenta in maniera non lineare con la temperatura.

Da tale risultato è lecito supporre che nella determinazione del valore di tale resistenza partecipino dei fenomeni di conduzione che si attivano termicamente e che sono a carattere prevalentemente elettronico piuttosto che ionico, poiché all'aumentare della temperatura aumenta la resistenza.

Concentrando l'attenzione sul primo arco del diagramma di Nyquist, cui corrisponderebbe un'impedenza ZARC, si nota in maniera evidente che man mano che si sale di temperatura il fattore di depressione ψ e la capacità generalizzata θ tendono rispettivamente a 1 e 0, cioè si tende a un comportamento prevalentemente resistivo da parte dell'impedenza ZARC.

Nei diagrammi di Nyquist, proprio per come sono definiti, si perde però l'informazione relativa alla frequenza. È quindi opportuno andare ad analizzare anche le risposte in frequenza della parte reale e dell'opposto di quella immaginaria dell'impedenza della cella, per avere una visione più generale. Anche in questo caso si è considerato per ragioni di compattezza un unico stato di carica, ma si è verificato che anche per gli altri valori del SOC il comportamento qualitativo è il medesimo.

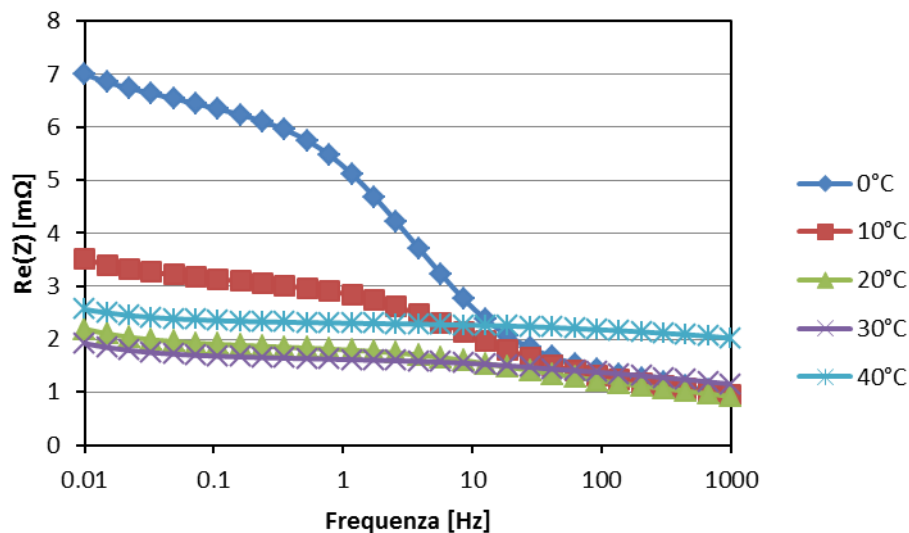


Figura 5.23: Risposta in frequenza di $Re(Z)$ al 100% del SOC

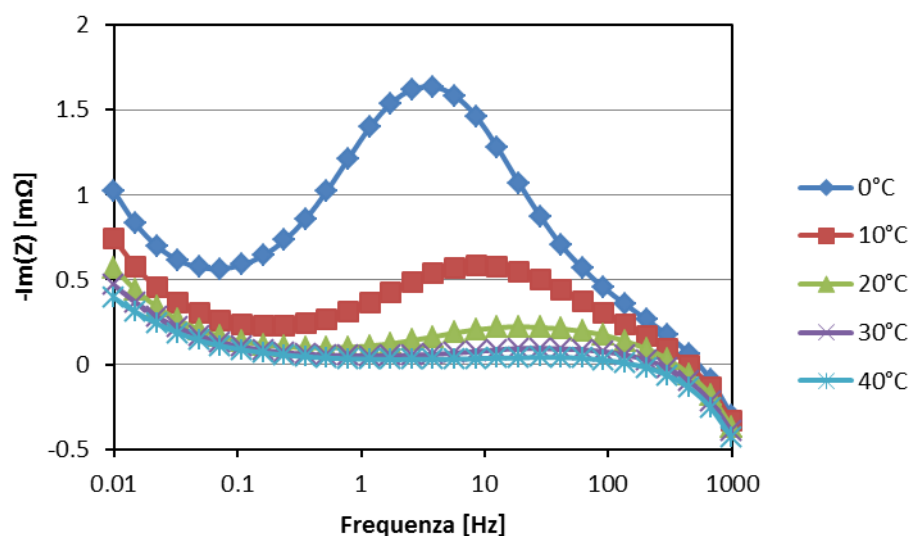


Figura 5.24: Risposta in frequenza di $-Im(Z)$ al 100% del SOC

Come si può osservare il punto di minimo locale dell'opposto della parte immaginaria si porta a frequenze sempre più basse man mano che la temperatura scende. Inoltre dai 20°C in poi si nota che la parte immaginaria diventa sempre più ridotta, mentre quella reale assume andamenti più regolari al variare della frequenza. Ciò evidenzia che al salire della temperatura l'impedenza tende ad assumere un comportamento prevalentemente resistivo.

Questi aspetti, uniti a quanto illustrato in precedenza, evidenziano quindi un rallentamento della dinamica al diminuire della temperatura.

Inoltre, si osserva che il passaggio per lo zero della risposta in frequenza dell'opposto della parte immaginaria avviene a frequenze via via più elevate man mano che si scende di temperatura. Tale comportamento riguarda comunque frequenze dell'ordine delle centinaia di Hz e quindi è di scarso interesse pratico per le applicazioni in esame.

5.4 Confronto tra i risultati del ciclatore e dell'EIS

In tale sezione si opera un confronto critico tra i risultati ottenuti mediante la prove con il ciclatore e quelli forniti dall'EIS.

La prima cosa che si deve porre in evidenza è che i dati illustrati in 5.2 e in 5.3 non sono direttamente confrontabili. Infatti, si nota immediatamente che la componente resistiva complessiva, cui corrisponde la parte reale nel diagramma di Nyquist, è molto più alta nei risultati forniti dall'EIS. Infatti, le prove tramite

EIS sono state eseguite alcuni mesi dopo le prove con ciclatore, mesi durante i quali la cella è stata sottoposta a numerose prove, caratterizzate spesso da notevoli stress termici. Si può quindi supporre che, a causa di un invecchiamento della cella, i suoi parametri si siano alterati.

Pertanto si è operata una nuova stima dei parametri sulla cella invecchiata secondo le modalità illustrate in 4.3.3 e il confronto tra le due tecniche di caratterizzazione è stato fatto utilizzando i nuovi parametri ottenuti.

A seguito di questa nuova stima si è inoltre notato il seguente fatto.

Come si è visto, nelle prove effettuate sulla cella nuova il parametro R_0 scende al salire della temperatura. Nelle prove sulla cella, che si suppone essere invecchiata, invece si ha tale comportamento fino a 30°C, mentre salendo ulteriormente di temperatura la resistenza interna tende a risalire.

Ciò è un ulteriore indizio che sia avvenuto un deterioramento della cella a seguito del suo utilizzo in condizioni particolarmente gravose a causa dei continui stress termici.

Infatti, è lecito supporre che la resistenza al salire della temperatura non continui a scendere indefinitamente, grazie alla sempre maggior mobilità ionica, ma che invece a un certo punto s'inverta il suo andamento. Infatti, all'aumentare della temperatura aumenta la mobilità ionica, che agevola la conduzione, ma anche l'agitazione termica e i conseguenti urti tra molecole, che invece la ostacolano.

In una cella nuova probabilmente tale temperatura in cui l'aumento dell'agitazione termica inizia a prevalere su quello della mobilità ionica è superiore a quella massima raccomandata dal produttore, mentre in una cella invecchiata tale valore scende all'interno del range di utilizzo.

Fatta tale premessa, si può ora operare in maniera corretta il confronto tra i dati ottenuti con il ciclatore e quelli ottenuti dall'EIS.

Apparentemente sembrerebbe che le due tecniche forniscano risultati discordanti. Infatti, nelle prove per la stima dei parametri tramite ciclatore si evidenzia come la resistenza serie R_0 scenda al crescere della temperatura, ad eccezione di temperature superiori ai 40°C a causa di quanto appena evidenziato. Nelle prove con l'EIS invece l'intersezione con l'asse reale del diagramma di Nyquist, cui corrisponde una resistenza, cresce al crescere della temperatura.

Per far luce su tale aspetto bisogna andare a vedere più nel dettaglio il rapporto che c'è tra queste due modalità di caratterizzazione e confrontarne i risultati con cognizione di causa.

Come già evidenziato, l'intersezione del diagramma di Nyquist con l'asse reale si ha a frequenze dell'ordine delle centinaia di Hz, mentre nella stima dei parametri con strumentazione tradizionale R_0 è stata calcolata su un lasso di tempo di 2 secondi.

Di conseguenza, non è corretto confrontare direttamente R_0 con il valore R_{EIS} del punto d'intersezione del diagramma di Nyquist calcolato nelle stesse condizioni di stato di carica e di temperatura.

Per operare un confronto corretto bisogna andare a confrontare il valore di R_0 con la parte reale del punto ottenuto con l'EIS a 0.5 Hz, cui corrispondono i 2 secondi con cui si è calcolata R_0 .

Dall'analisi dei dati si verifica così che entrambe le prove forniscono i medesimi valori, evidenziando che la parte reale del punto a 0.5 Hz, cui corrisponde la R_0 calcolata a 2 s, diminuisce al salire della temperatura fino ai 30°C, per poi invertire il suo andamento per quanto detto prima.

Per avere una migliore visione d'insieme si riportano ora i diagrammi di Nyquist ottenuti sperimentalmente con l'EIS e quelli dei modelli circuitali equivalenti ottenuti dalla stima dei parametri. Tale confronto è stato effettuato a parità di banda dello spettro, di temperatura e di stato di carica.

Nelle immagini seguenti si è considerato solamente uno stato di carica al variare della temperatura, ma si è comunque verificato che comportamenti analoghi avvengono anche per gli altri livelli di carica.

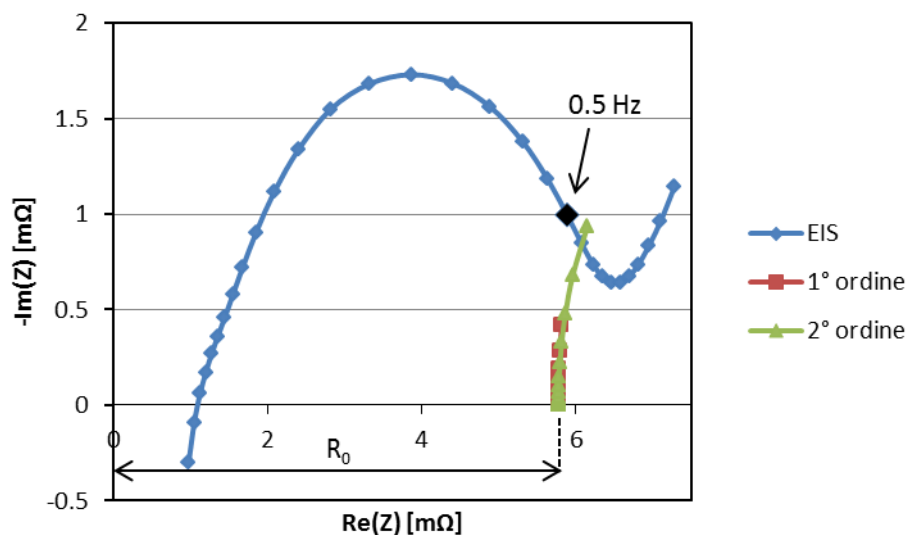


Figura 5.25: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 0°C

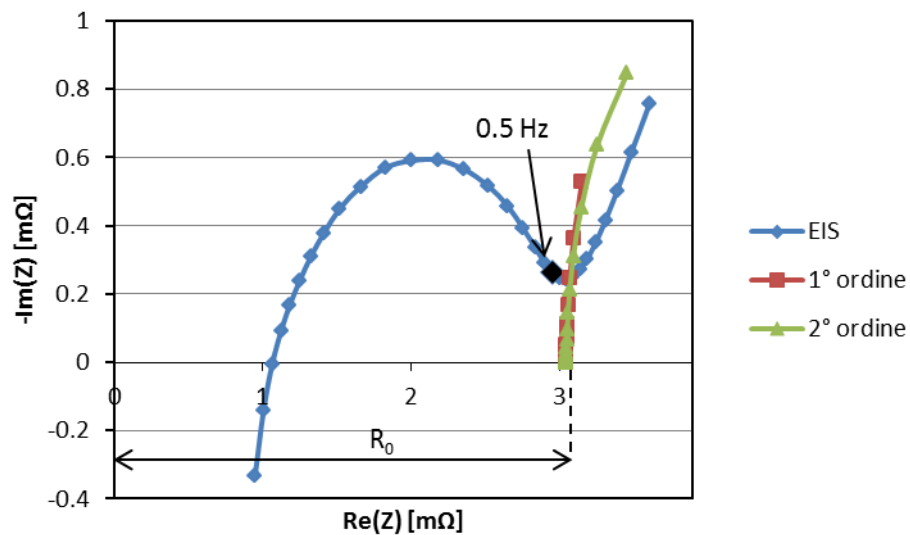


Figura 5.26: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 10°C

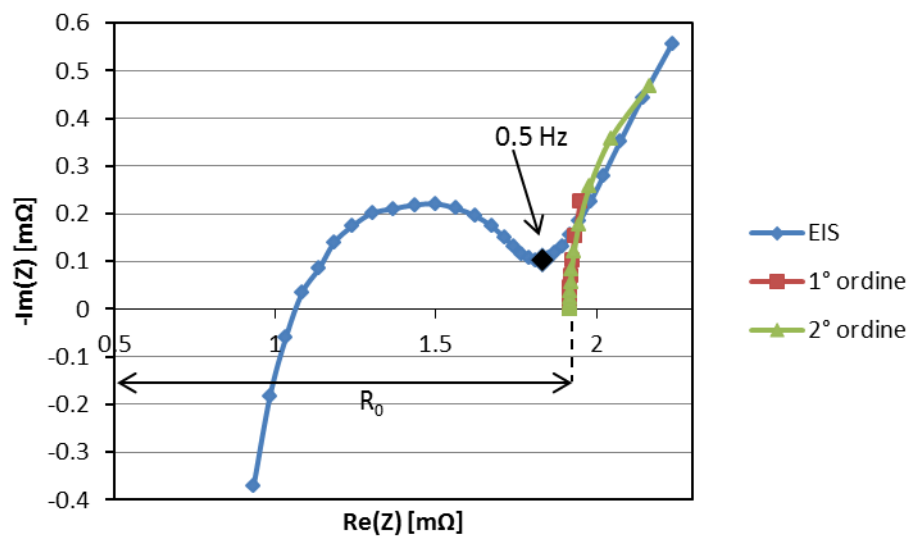


Figura 5.27: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 20°C

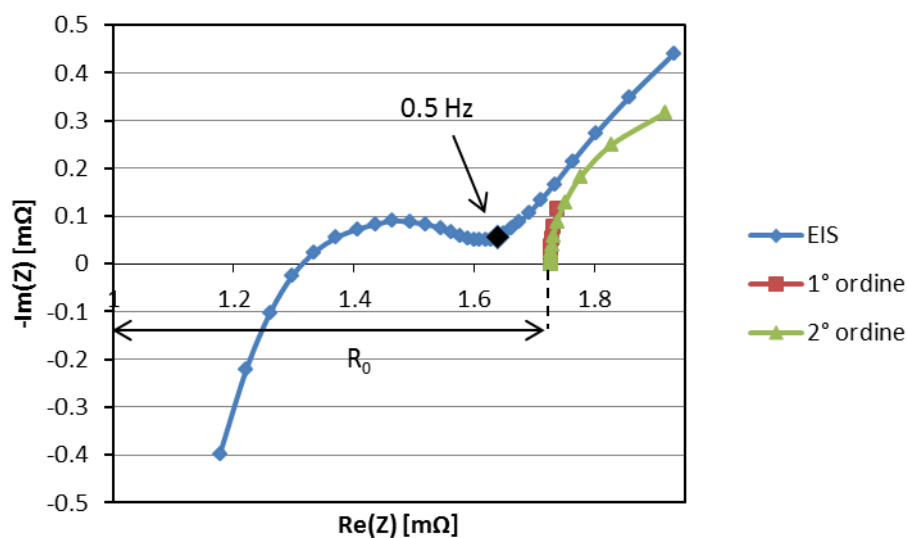


Figura 5.28: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 30°C

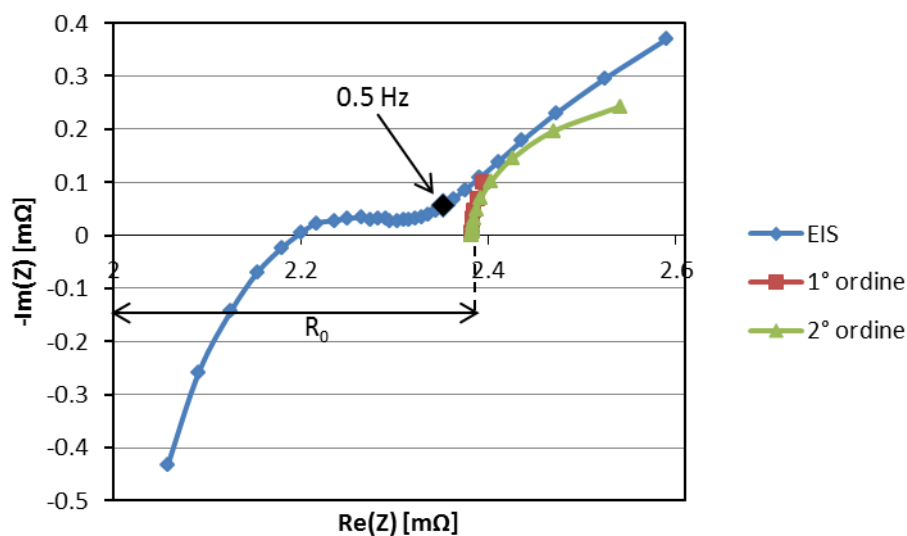


Figura 5.29: Confronto tra EIS e modelli RC al 90% del SOC e 40°C

Dall'osservazione di queste immagini si possono fare alcune considerazioni. Andando a calcolare il valore di R_0 a 2 secondi si approssima con un resistore reale quello che dall'EIS risulta essere in realtà la serie di un resistore e un'impedenza ZARC, più un'eventuale induttanza che però in questa sede può essere trascurata, in quanto si manifesta solo ad alte frequenze.

Tale approssimazione si sarebbe avuta anche andando a calcolare R_0 a 1 secondo, in quanto i punti a 1 Hz e 0.5 Hz nella spettroscopia di impedenza risultano essere molto vicini.

Risulta quindi naturale chiedersi quanto sia corretto andare ad approssimare un'impedenza ZARC con una semplice resistenza. Per avere un'indicazione di ciò bisognerebbe andare a ricavarsi la distribuzione delle costanti di tempo a essa associata.

Nella pratica si è andato ad approssimare mediante una regressione ai minimi quadrati, analoga a quella utilizzata in 3.5, l'impedenza ZARC con un singolo gruppo RC parallelo, per avere un'idea del suo ordine di grandezza.

La funzione obiettivo F (vedi (5.6)) utilizzata è stata il quadrato del modulo dell'impedenza del gruppo RC, in modo da utilizzare sia l'informazione relativa alla parte reale sia quella relativa alla parte immaginaria, cui si è sommato il valore della resistenza serie R_{EIS} che si ricava dall'intersezione dell'asse reale del diagramma di Nyquist ottenuto mediante l'EIS.

$$F = R_{EIS} + \left(\frac{R}{1 + \omega^2\tau^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\right)^2 \quad (5.6)$$

Il set di $ydata$ su cui fare il fitting è costituito dal quadrato del modulo dell'impedenza dei campioni dell'EIS che descrivono il primo arco, associato all'impedenza ZARC in esame. Il vettore in ingresso $xdata$ è invece dato dall'insieme delle pulsazioni cui sono stati calcolati tali punti durante l'EIS.

I valori della costante di tempo che si ottengono vanno da alcuni millisecondi alle alte temperature alle decine di millisecondi a basse temperature. Da ciò si ha l'ennesima conferma che man mano che si scende di temperatura le dinamiche rallentano.

Si evidenzia inoltre che, dato l'ordine di grandezza dei valori ottenuti, per le applicazioni in esame è lecito approssimare tale prima impedenza ZARC come una semplice resistenza, poiché le sue dinamiche sono molto veloci.

Da notare che tale approssimazione con un semplice RC è di tipo cautelativo, in quanto in realtà l'impedenza ZARC associata sarebbe anche più veloce, risultando più schiacciata nel diagramma di Nyquist, a parità di banda dello spettro analizzata.

Altro fatto che si nota è che il gruppo RC del modello del 1° ordine e i due gruppi RC del modello del 2° ordine vanno invece ad approssimare il secondo arco relativo a un'altra impedenza ZARC. Inoltre, i diagrammi di Nyquist dei

due modelli sono in genere molto simili, e iniziano a differire in maniera sostanziale solamente a frequenze molto basse.

Un ultimo aspetto che si pone in evidenza è quello riguardante la tempistica utilizzata per il calcolo di R_0 nelle prove con strumentazione classica. Osservando le figure si nota infatti che dai 20°C in su sembra corretto calcolare R_0 a 2 secondi, in modo che il gruppo o i gruppi RC si facciano carico di rappresentare solamente l'impedenza ZARC più lenta. A basse temperature invece questo intervallo temporale non sembra sufficiente, poiché nel valore di R_0 è compresa solamente una frazione della parte reale dell'impedenza ZARC veloce.

Di seguito vengono riportate le immagini con i confronti tra i dati dell'EIS e i modelli realizzati tramite i parametri calcolati mediante le prove con strumentazione tradizionale, ma con tempi diversi per il calcolo di R_0 e, di conseguenza, del gruppo o dei gruppi RC. Lo stato di carica è il medesimo delle immagini precedenti, pari al 90%, utilizzando la capacità nominale come quella di riferimento.

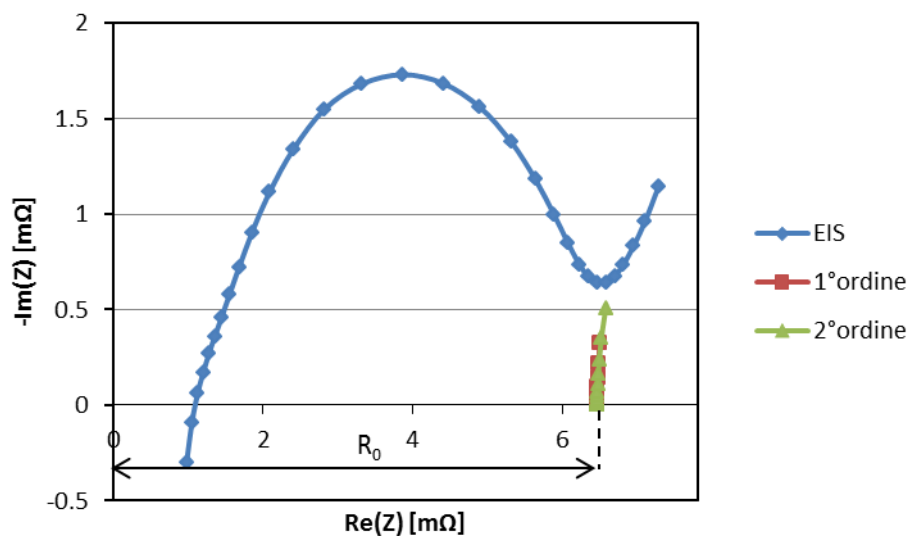


Figura 5.30: Confronto EIS e modelli RC con salto ohmico a 9 secondi a 0°C

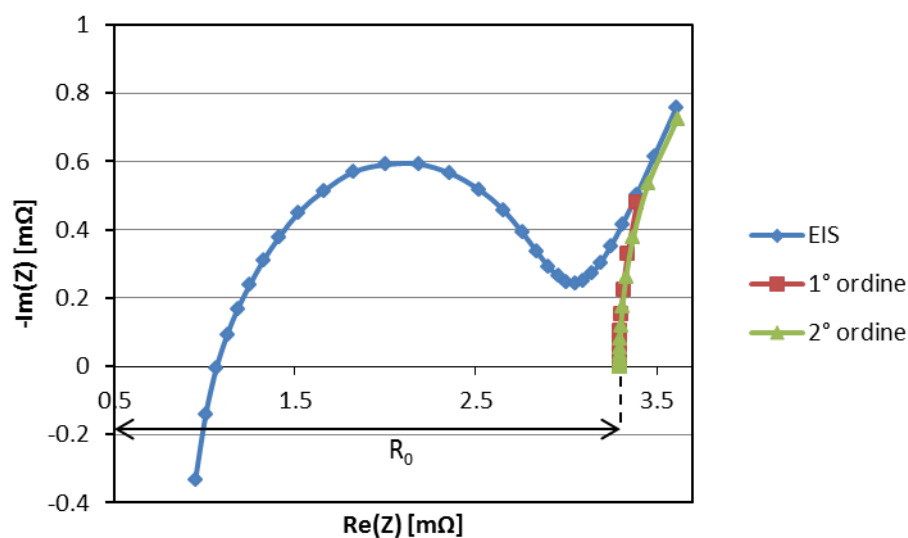


Figura 5.31: Confronto tra EIS e modelli RC con salto ohmico a 4 secondi a 10°C

Da tali figure si nota che a basse temperature sarebbe corretto calcolare la resistenza R_0 su un intervallo temporale più lungo, al fine di far confluire tutta la parte reale dell'impedenza ZARC veloce in tale resistenza. Tale intervallo cresce al diminuire della temperatura. A temperature molto basse però si nota che la parte immaginaria, cui corrisponde la componente capacitiva, dei gruppi RC si discosta in maniera significativa.

6. Rete termica e stimatore dello stato di carica

Come illustrato in Figura 3.7, la modellistica proposta per una cella litio-ioni affianca al modello elettrico vero e proprio una rete termica al fine di stimare la temperatura di cella anche quando essa non sia direttamente misurabile. Inoltre, i parametri del modello circuitale non sono funzione solo della temperatura, ma anche dello stato di carica, e si rende perciò necessario l'impiego di uno stimatore del SOC.

In tale sezione s'illustra come sono stati ricavati i parametri della rete termica rappresentata in Figura 3.6.

Si approfondirà poi l'argomento riguardante lo stimatore dello stato di carica utilizzato nel modello complessivo.

6.1 Prova di parametrizzazione termica

Tale prova serve a determinare sperimentalmente i valori della capacità e della resistenza termica della cella. Essa consiste nell'andare a scaricare la cella, precedentemente caricata a fondo, alla corrente nominale 1 C, pari a 40 A. Quando si raggiunge la tensione di cut-off si interrompe la scarica e si lascia la cella a vuoto.

Durante la prova viene misurata la temperatura di cella e si osserva in particolare l'andamento della temperatura di cella da quando cessa il gradino di corrente. La prova è effettuata in camera termica in modo da mantenere la temperatura ambiente il più costante possibile.

L'idea di base è quella riscaldare internamente la cella e poi osservare come questa ceda il calore all'esterno, supposto essere un pozzo di calore ideale, grazie alla camera climatica che mantiene la temperatura costante, e ricavare i valori dei suoi parametri che entrano in gioco nell'equazione di bilancio termico (4.3) in cui si suppone l'ambiente a temperatura costante e la potenza termica prodotta internamente nulla:

$$C_{th} \frac{dT_{cella}}{dt} + \frac{1}{R_{th}} (T_{cella} - T_{amb}) = 0 \quad (6.1)$$

In tale equazione la capacità termica C_{th} è data dal prodotto del calore specifico del materiale di cui è costituita la cella moltiplicato per la sua massa, mentre il parametro R_{th} tiene conto dei fenomeni di conduzione e convezione che governano lo scambio termico tra il dispositivo e l'ambiente. Il fenomeno dell'irraggiamento può essere trascurato in quanto si opera a temperature in cui il suo contributo risulta essere marginale rispetto agli altri.

Nella figura seguente sono riportati i rilievi sperimentali relativi alla prova.

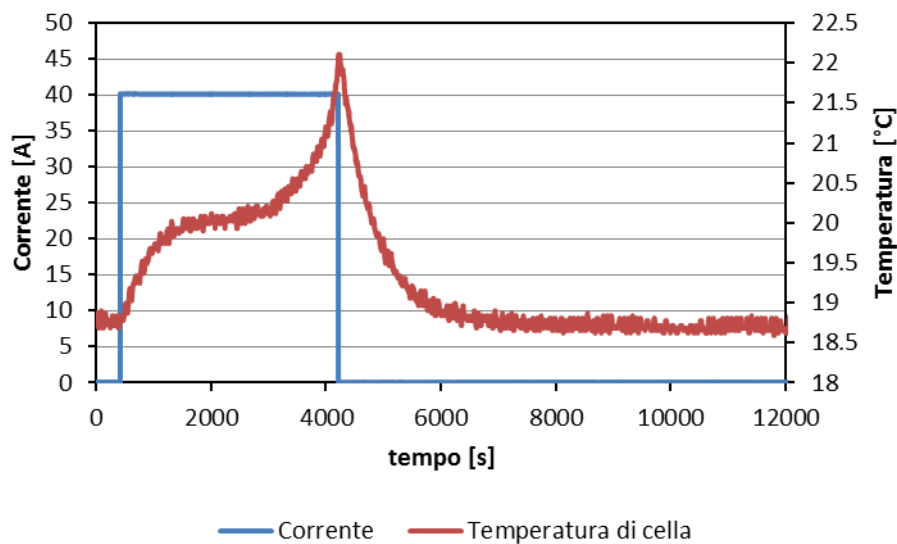


Figura 6.1: Prova di parametrizzazione termica

In maniera analoga a quanto visto in 3.4 per il calcolo dei parametri dei gruppi RC nel modello elettrico, si opera una regressione ai minimi quadrati, dove la funzione obiettivo F è:

$$F = R_{th} \left(1 - e^{\frac{-t}{R_{th}C_{th}}} \right) \quad (6.2)$$

Durante tale operazione si considera solo il periodo di riposo. La funzione obiettivo richiama un transitorio di tipo RC del primo ordine. I dati sperimentali y_{data} su cui operare il fitting in (3.7) sono ora dati dalla differenza tra la temperatura di cella e la temperatura ambiente, fratto il gradino di potenza dissipata nell'ultimo istante in cui è attivo il gradino di corrente. Tale gradino di

potenza è stato calcolato come il quadrato della corrente nell'ultimo istante del gradino di corrente moltiplicato per il valore della resistenza interna in tali condizioni. Il valore della resistenza interna è ricavato dalle precedenti prove per la stima dei parametri.

I valori ottenuti sperimentalmente sono una capacità termica C_{th} pari a 1700 J/K e una resistenza termica R_{th} pari a 0.37 K/W. La costante di tempo termica associata è di 629 s.

Non si è eseguita tale prova a diverse temperature perché si è ipotizzato che tali parametri non varino particolarmente al variare della temperatura, almeno per il range considerato. Infatti, essi dipendono essenzialmente dal materiale della cella, dal suo peso, dalla geometria e dal tipo di sistema di raffreddamento, nel caso in cui sia presente.

6.2 Stimatore dello stato di carica

Lo stato di carica di una cella è solitamente definito secondo l'equazione (5.5). Lo stimatore più immediato del SOC risulta essere quello mediante semplice integrazione della corrente, che ricalca appunto la definizione classica di stato di carica. Tale integrale deve essere inizializzato. Normalmente tale inizializzazione viene eseguita andando a misurare la tensione a vuoto della cella, supponendo che sia in una condizione di equilibrio, da cui si può risalire tramite la caratteristica OCV (vedi 3.3.1) al valore iniziale del SOC.

Tale stimatore però richiede di avere a disposizione degli ottimi sensori di corrente. Infatti, in caso in cui sia presente una polarizzazione sulla corrente misurata, l'errore che si andrà a commettere sulla stima del SOC andrà a divergere. Questo è dovuto al fatto di integrare continuamente oltre alla corrente esatta anche la polarizzazione del sensore, dotata di media non nulla.

Per evitare tale problema, oltre a dotarsi di sensori di corrente adeguati, si può usare l'accorgimento di operare una nuova inizializzazione del SOC tramite la caratteristica OCV, leggendo la tensione ai morsetti della cella quando essa è a vuoto. Affinché tale nuova inizializzazione sia corretta, la misura della tensione di cella a vuoto però deve essere eseguita dopo un periodo di riposo sufficientemente lungo da aver permesso al recovery effect (vedi 3.3.2) di essersi esaurito completamente.

Risulta evidente che tale accorgimento per andare a correggere l'errore sulla stima del SOC dovuto a eventuali polarizzazioni del sensore di corrente non è

adatto ad essere eseguito on-line, poiché richiede che la cella venga messa a vuoto, oltre tutto per un periodo di tempo non trascurabile.

In [13] è stato proposto un algoritmo per la stima del SOC che vada a correggere gli errori dovuti a polarizzazioni del sensore di corrente senza bisogno di dover mettere a vuoto la cella. Nell'immagine seguente viene riportato lo schema di tale stimatore, che si serve di un modello circuitale equivalente.

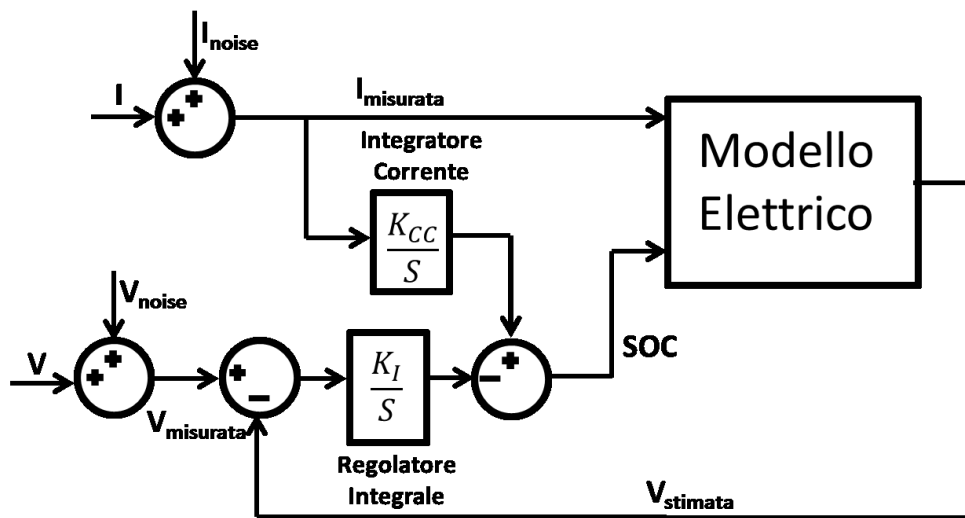


Figura 6.2: Mixed Algorithm

Il funzionamento è il seguente. Tramite l'integratore di corrente si calcola il SOC secondo l'equazione (5.5) e tale stato di carica va in ingresso insieme alla corrente misurata a un modello circuitale equivalente. In [13] il modello utilizzato è un circuito del 2° ordine in cui il generatore OCV è funzione del SOC, mentre i parametri circuitali sono delle costanti.

Il modello stima una certa tensione, la quale viene confrontata con quella misurata. L'eventuale differenza tra le due tensioni, cioè l'errore, andrà in ingresso a un regolatore integrale opportunamente tarato che andrà a correggere il SOC. Si ha così un anello chiuso di tensione che opera una retroazione negativa che va a neutralizzare l'effetto della polarizzazione sulla corrente. Infatti, se si stesse sottostimando il SOC, la tensione stimata sarebbe più bassa di quella misurata, in quanto la caratteristica OCV è funzione monotona crescente del SOC, si avrebbe un errore positivo e il regolatore andrebbe a correggere il SOC in tale senso. Se si stesse invece sovrastimando il SOC accadrebbe esattamente l'opposto.

Tale algoritmo, in maniera analoga a quanto accade per il *Coulomb counting* va inizializzato, dando un valore iniziale SOC_0 dello stato di carica all'integratore di corrente. Nel caso in cui si abbia un'inizializzazione errata però il *Coulomb counting* non è in grado di apportare alcun tipo di correzione, proprio per come è definito. Invece, l'algoritmo proposto, grazie alla retroazione negativa, anche in caso d'inizializzazione errata riesce comunque a convergere verso il valore esatto del SOC.

Lo stimatore proposto di seguito può essere visto come una variante di quello appena illustrato. Infatti, osservando la Figura 6.2 si nota che si hanno due anelli di controllo. Il primo è un anello aperto in corrente, tramite il quale si ha la stima principale del SOC, mentre il secondo è un anello chiuso in tensione che va a operare eventuali correzioni sul SOC stimato mediante l'anello aperto.

L'idea è quella di mantenere tale doppio anello di controllo, andando però a dare dei pesi diversi alla loro influenza sulla stima dello stato di carica. Tale pesatura viene ottenuta moltiplicando rispettivamente per un fattore α e $1-\alpha$ il SOC stimato dall'anello di tensione e quello stimato dall'anello di corrente. Nel caso in cui α sia uguale a zero, ci si riporterebbe al caso di semplice integrazione della corrente, detto anche metodo di "Coulomb counting". Nel caso in cui invece α fosse uguale a 1 l'intera stima del SOC sarebbe a carico dell'anello di tensione. Essendo un coefficiente che pesa l'influenza dei due anelli nella stima del SOC, α è compreso tra 0 e 1.

Di seguito s'illustra graficamente lo schema a blocchi di tale algoritmo di stima del SOC.

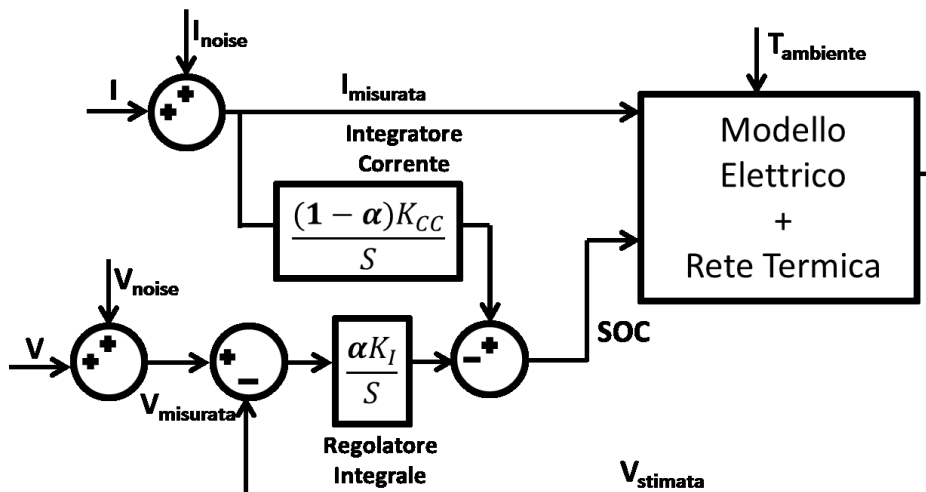


Figura 6.3: Algoritmo a doppio anello pesato

Anche questo algoritmo va inizializzato con un valore iniziale SOC_0 dello stato i carica. L'inizializzazione però deve essere eseguita inizializzando l'integratore di corrente con il valore $(1-\alpha)SOC_0$ mentre il regolatore di tensione con il valore αSOC_0 . Infatti, se così non fosse, anche supponendo che il valore SOC_0 sia esatto, se si andasse a inizializzare solamente l'integratore di corrente, si andrebbe subito a commettere un errore nella stima dello stato di carica, il quanto esso verrebbe moltiplicato per $(1-\alpha)$.

Anche tale algoritmo, sempre grazie alla retroazione negativa, converge pure a fronte di un'inizializzazione dello stato di carica non esatta.

Inoltre, bisogna notare che in tale stimatore si utilizza un modello che, grazie ai valori dei parametri tabulati e alla rete termica, è in grado di tenere conto delle variazioni della temperatura ambiente, che in [13] invece è supposta essere costante.

7. Validazione e confronto dei modelli

Per verificare la bontà o meno dei modelli circuitali in esame e poterli confrontare tra di loro si è operato nella maniera seguente.

Innanzitutto tali modelli sono stati realizzati nell'ambiente software di Simulink® di Matlab®, utilizzando i parametri ricavati dalle prove realizzate mediante il ciclatore, illustrate in 4.3.3.

Dopodiché si è proceduto alla validazione e confronto dei modelli presentati secondo il seguente schema. Per prima cosa si sono verificati i modelli prettamente elettrici, dando in ingresso la corrente e la temperatura di cella misurate, unite alla stima del SOC mediante la semplice integrazione della corrente, secondo l'equazione (5.5).

In seguito si è ampliato il modello andando ad aggiungere la rete termica rappresentata in Figura 3.6, che stima la temperatura di cella a partire da quella ambiente, mentre la stima del SOC è eseguita sempre mediante la semplice integrazione della corrente.

Infine, si è andato a inserire una polarizzazione sulla corrente misurata, per valutare in che maniera cambia la tensione stimata dai modelli e se e in che misura l'utilizzo dello stimatore illustrato in Figura 6.3 comporta delle migliorie.

La validazione effettiva dei modelli è stata realizzata tramite una prova apposita, tale da ricalcare una possibile applicazione reale di power balancing, illustrata in 4.3.5, dove la tensione stimata viene confrontata con quella misurata sperimentalmente.

7.1 Gestione dinamica dei parametri

Un aspetto molto importante nella definizione dei modelli elettrici illustrati in 3.4 è dato da come i valori dei diversi parametri ottenuti sperimentalmente sono implementati e gestiti al loro interno.

Infatti, i valori dei diversi parametri potrebbero essere organizzati in look up table 2D nelle quali si ha come ingresso la temperatura di cella e lo stato di carica e in uscita il corrispettivo valore del parametro in esame, ottenuto mediante un metodo d'interpolazione, tipicamente lineare o polinomiale.

Adottare tale soluzione richiede che lo stato di carica in tali tabelle sia definito in maniera assoluta, cioè la capacità di riferimento cui lo stato di carica si riferisce deve essere sempre uguale. Questa condizione è necessaria per rapportare tra di loro in maniera corretta i dati ottenuti dalle diverse prove, caratterizzate in generale da capacità scaricate differenti.

Tale soluzione appare la più semplice per la gestione dinamica dei parametri, ma presenta l'inconveniente che i parametri devono essere tutti definiti per gli stessi valori di temperatura e dello stato di carica.

A basse temperature però non è possibile andare a definire i parametri agli stati di carica assoluti più bassi, in quanto la capacità scaricabile è inferiore.

Ne consegue che alcune celle della look up table 2D non possono essere definite.

Si è sviluppato quindi un metodo d'interpolazione che permetta di far fronte a tale problematica nella gestione dei parametri.

Per ogni prova per la stima dei parametri si sono realizzate look up table 1D in funzione dello stato di carica di tutti i parametri calcolati e della temperatura misurata.

Per illustrarne il funzionamento si consideri un singolo parametro circuitale.

In un dato istante si ha un certo valore dello stato di carica assoluto, che entra in ingresso a tutte le look up table relative a quel parametro e alle temperature delle varie prove, ognuna delle quali fornirà una certa uscita. Poiché sono state effettuate cinque prove di parametrizzazione per altrettante temperature di riferimento, si avrebbero in ogni istante cinque possibili valori di un parametro, ognuno dei quali ha associato una certa temperatura.

Per scegliere il valore corretto si guarda la temperatura di cella che si ha in quell'istante e si va a considerare solo la coppia di valori del parametro in esame le cui temperature associate siano quella immediatamente inferiore e superiore a quella di cella misurata. Scelti i due valori del parametro si fa ora un'interpolazione lineare tra di loro, andando a pesarli in base a quanto la loro temperatura associata sia vicina o meno a quella di cella.

Nel caso in cui la temperatura sia superiore o inferiore a quelle disponibili, quindi la cella si troverebbe fuori dalle condizioni operative raccomandate dal costruttore, si utilizza come valore del parametro quello caratterizzato dalla temperatura associata più prossima a quella di cella.

Da notare che tale metodo funziona correttamente se gli intervalli di temperatura delle varie prove non si sovrappongono, cosa che è stata verificata.

7.2 Risultati della validazione dei modelli elettrici

Come già evidenziato, per la validazione di modelli si è utilizzata la prova illustrata in 4.3.5. Nelle figure seguenti sono riportati l'andamento della corrente, misurata con la convenzione di segno dei generatori, e l'andamento della temperatura ambiente misurati sperimentalmente.

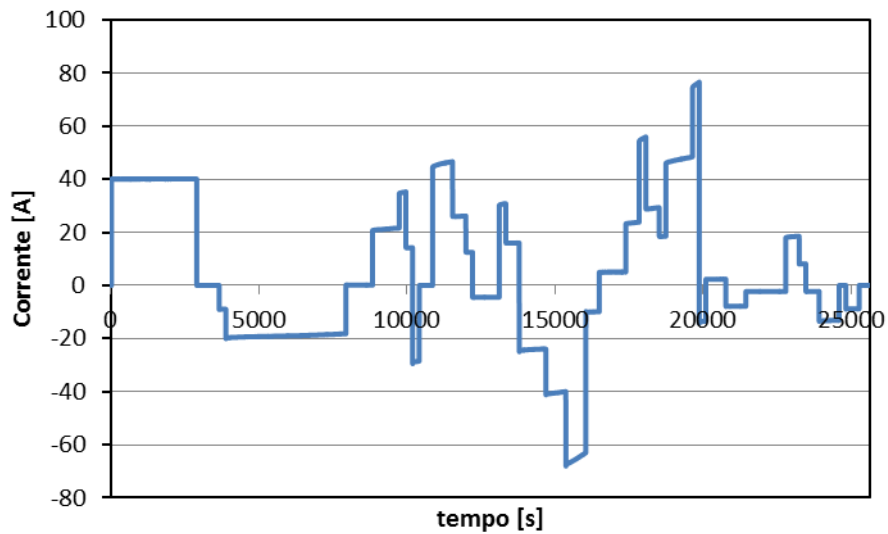


Figura 7.1: Corrente della prova di PB

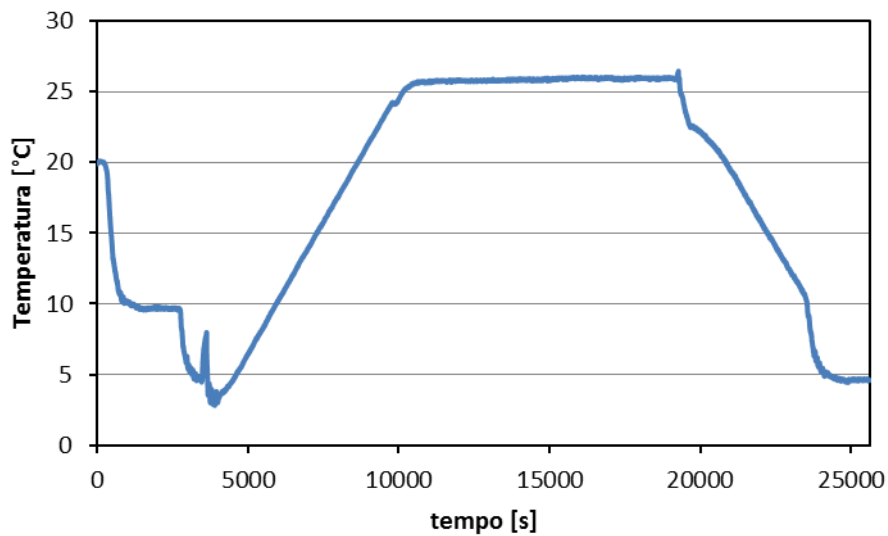


Figura 7.2: Temperatura ambiente della prova di PB

Di seguito viene riportato il confronto tra la tensione stimata dai modelli e quella effettivamente misurata durante la prova di power balancing (PB), in modo da verificare l'accuratezza dei modelli elettrici precedentemente illustrati.

Come sopra evidenziato, lo stato di carica, inizializzato correttamente, dato in ingresso al modello è stato calcolato secondo la definizione classica di SOC (vedi (5.5)), cioè mediante semplice integrazione della corrente. La temperatura di cella data in ingresso al modello è quella misurata sulla cella durante la prova sperimentale.

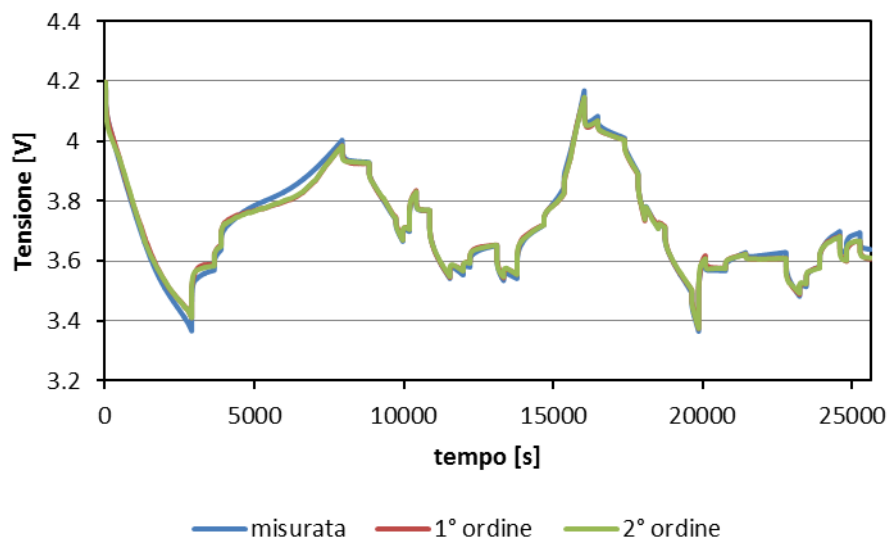


Figura 7.3: Confronto tra le tensioni stimate e quella misurata, prova di PB

Inoltre è utile affiancare a tale immagine quella relativa all'andamento dell'errore tra tensione stimata e misurata.

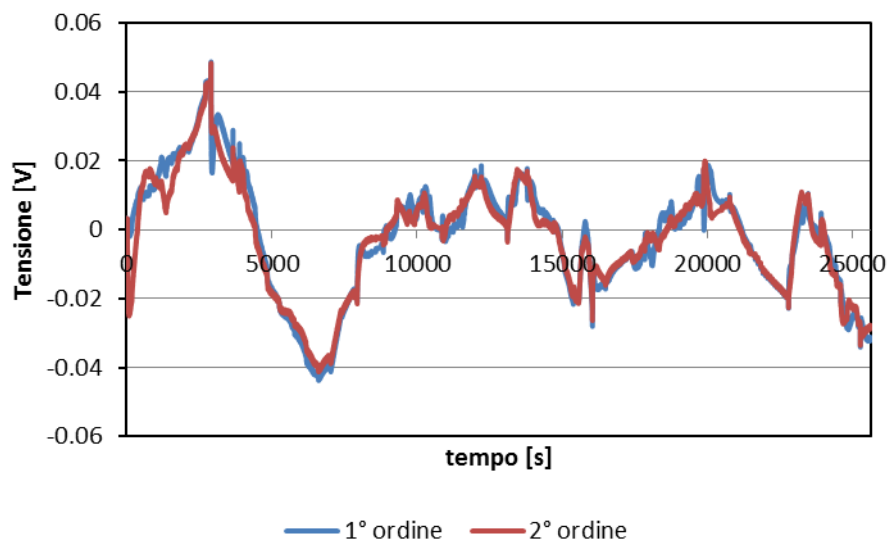


Figura 7.4: Errore della tensione stimata, prova di PB

Come si può notare osservando queste ultime due immagini si evince che il modello del 2° ordine non sembra introdurre particolari vantaggi rispetto a

quello del primo ordine nello stimare la tensione per le celle in esame. Si nota solamente un leggero miglioramento, come si evince dalla Tabella 7.1.

Tabella 7.1: Indici di accuratezza della stima della tensione, prova di PB

Ordine	MSE [V ²]	RMSE[V]	E _{MAX} [V]
1°	0.00029	0.017	0.0489
2°	0.00024	0.016	0.0485

Questo comportamento può essere dovuto al fatto che i parametri del gruppo RC più lento del modello del 2° ordine hanno costanti di tempo associate molto elevate, che rappresentano dinamiche estremamente lente che non hanno particolare rilevanza pratica.

Tale gruppo RC aggiuntivo è stato introdotto per cercare di modellare meglio, grazie ai gradi di libertà in più, l'andamento della tensione durante il recovery effect, che, specie a basse temperature, si discosta dal semplice andamento esponenziale associabile a un unico gruppo RC.

Dai risultati ottenuti, uniti a quanto evidenziato in 5.4 mediante la spettroscopia d'impedenza, si può dedurre però che l'introduzione di un secondo gruppo RC potrebbe essere utile solamente se si andassero a considerare le dinamiche molto veloci.

Infatti, nel diagramma di Nyquist il secondo gruppo RC introdotto andrebbe a farsi carico di rappresentare il primo arco che si manifesta a frequenza relativamente alta, cui corrisponde un'impedenza ZARC.

Inoltre, si sono confrontati anche per le prove di parametrizzazione i due modelli, andando sia a utilizzare il metodo d'interpolazione per ottenere dinamicamente i valori dei parametri, sia utilizzando semplici look up table 2D, in quanto per tali prove esse sarebbero adeguate, in quanto si rimane all'interno del range delle coppie di temperatura e di stato di carica ammissibili.

Tale affermazione deriva proprio da come sono state costruite le look up table 2D, cioè dalle prove stesse di parametrizzazione. Anche in queste condizioni ottimali per il funzionamento dei modelli, utilizzate solamente come verifica preliminare, si evidenzia che il modello del 2° ordine non comporta particolari vantaggi rispetto a quelli del 1° ordine per le celle in esame.

7.3 Validazione e confronto dei modelli termici

Si completano ora i modelli elettrici con il semplice modello termico proposto in 3.4, in modo da stimare la temperatura di cella a partire dalla temperatura ambiente. Tale modello termico riceve in ingresso le informazioni di carattere energetico fornite dal circuito equivalente della cella, come illustrato in Figura 3.7.

Come già evidenziato, la necessità di introdurre tale miglioria nasce dal fatto che spesso la temperatura di cella non è direttamente misurabile, in quanto le celle sono normalmente impacchettate dentro un pacco batteria che non dovrebbe essere aperto.

Per la validazione dei modelli elettrotermici si è fatto ancora riferimento alla prova di power balancing illustrata in 4.3.5, in quanto caratterizzata da un andamento fortemente variabile sia della temperatura sia del profilo di carico.

In Figura 7.5 sono illustrati l'andamento della temperatura stimata tramite tale semplice modello termico del 1° ordine, associato ai modelli elettrici del 1° e del 2° ordine e quella effettivamente misurata.

Nella Figura 7.6 invece sono evidenziati gli errori commessi stimando la temperatura nei due casi. Da notare quindi che le diciture *1° ordine* e *2° ordine* si riferiscono al modello elettrico associato a quello termico, fatto che influenza la potenza dissipata che esso riceve in ingresso. Entrambi i modelli sono stati inizializzati al valore iniziale della temperatura ambiente e non a quello effettivo della temperatura di cella.

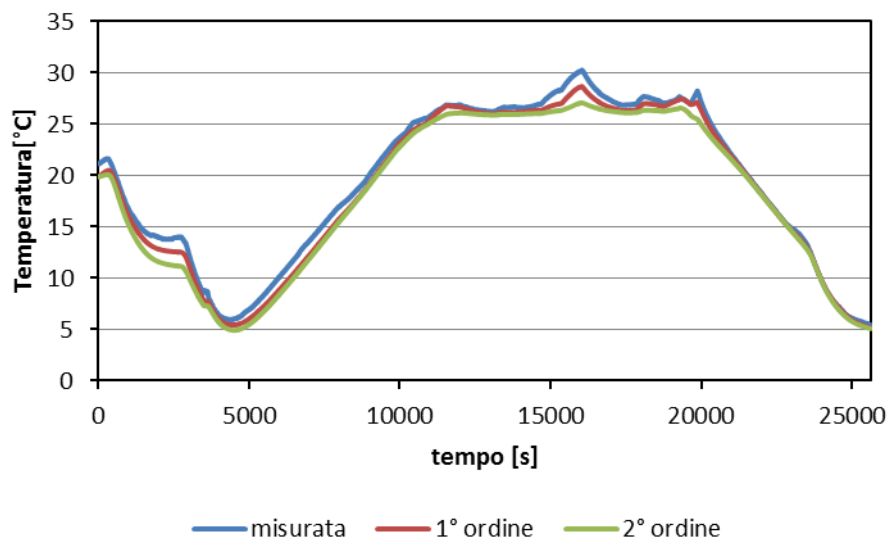


Figura 7.5: Confronto tra temperatura stimata e misurata, prova di PB

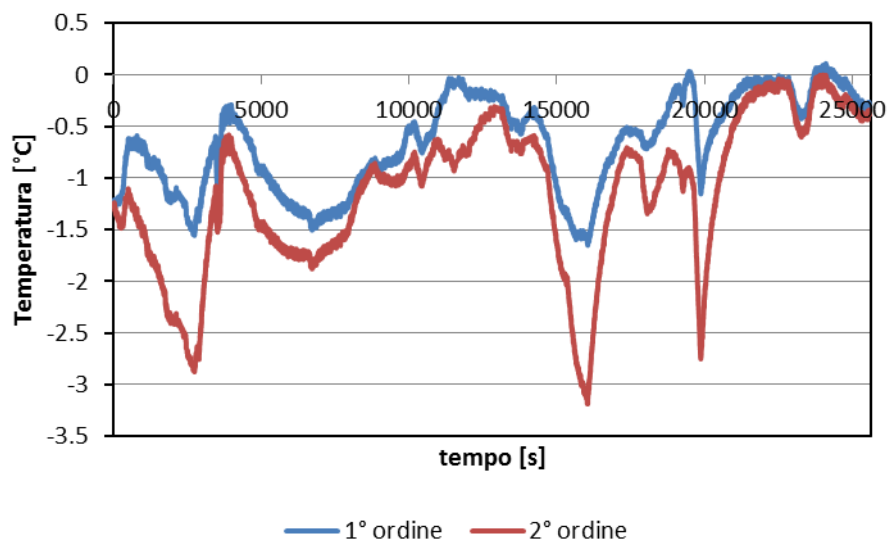


Figura 7.6: Errori sulla temperatura stimata, prova di PB

Tabella 7.2: Indici di accuratezza della stima di temperatura, prova di PB

Ordine	MSE [°C ²]	RMSE [°C]	E _{MAX} [°C]
1°	0.64	0.80	-1.5
2°	1,74	1.32	-3.2

Si può notare come l'errore sulla stima della temperatura di cella nel caso in cui al modello termico si associ il modello elettrico del 1° ordine sia molto più contenuto rispetto al caso in cui si associ il modello elettrico del 2°ordine.

Una spiegazione di tale fenomeno può essere fatta osservando Figura 7.7, in cui è riportato il confronto delle potenze che il modello termico riceve in ingresso dal modello elettrico nei due casi.

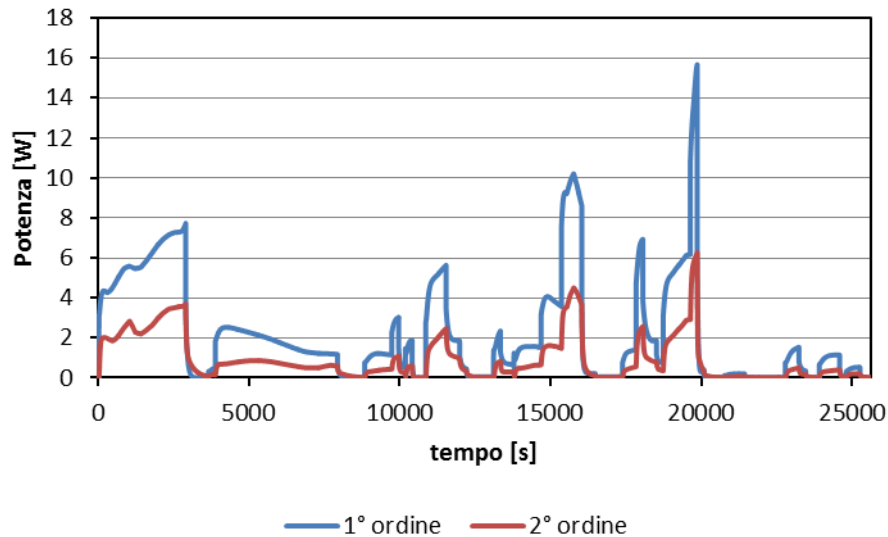


Figura 7.7: Potenza dissipata per effetto Joule stimata, prova di PB

Come si può osservare, le potenze stimate dai due modelli differiscono molto marcatamente.

La ragione di ciò è da ricercarsi nella modalità con cui si sono andati a realizzare tali modelli. Essi sono stati definiti in modo che fossero equivalenti agli effetti esterni, mentre non si è imposto alcun vincolo riguardo alla loro equivalenza o meno agli effetti interni e quindi nulla vieta che possano differire in maniera anche sostanziale per quanto riguarda l'aspetto energetico.

Il fatto che il modello del 2° ordine stimi una potenza dissipata molto più bassa rispetto a quella stimata con il modello del 1° ordine è dovuto alla presenza del gruppo RC "lento", la cui costante di tempo molto elevata è da imputarsi essenzialmente alla sua capacità.

Infatti, la resistenza di tale gruppo è confrontabile con quella del gruppo "veloce" del medesimo modello e con quella del gruppo RC del modello del primo ordine, che corrisponde alla somma delle due resistenze dei gruppi RC del modello del 2° ordine, in quanto caratterizzate dallo stesso significato fisico, come sottolineato in 3.4.

La capacità del gruppo lento invece è molto più elevata delle altre presenti. Ciò comporta che questa capacità si carichi molto più lentamente, imponendo una tensione più bassa ai capi del resistore associato per più tempo, e quindi la corrente che attraversa la resistenza viene molto ridotta. In pratica è come se tale resistore venisse by-passato dalla capacità per lunghi periodi di tempo, impedendo quindi che esso contribuisca in maniera sostanziale al computo della potenza dissipata per effetto Joule, se non a transitorio ormai esaurito.

Poiché la somma delle resistenze dei gruppi RC dei due modelli coincide, se in quello del 2° ordine una delle due viene by-passata, è naturale a che a pari corrente tale modello stimi una potenza dissipata più bassa.

Questo si riflette di conseguenza sulla stima dei rendimenti energetici, che vengono ora confrontati.

Si è considerato un intervallo della prova di PB in cui il valore iniziale e quello finale dello stato di carica fossero uguali. Le perdite effettive sono state misurate come l'integrale nel tempo complessivo della potenza assorbita in tale intervallo. Le perdite dei due modelli invece sono state calcolate come l'integrale nel tempo, sempre nello stesso periodo, della potenza dissipata per effetto Joule stimata.

Il rendimento sperimentale è stato poi calcolato come il rapporto tra l'energia assorbita e quella scaricata dalla cella misurate sperimentalmente. Per i modelli invece è stato definito come il rapporto tra l'energia stimata assorbita dal modello meno l'energia persa per effetto Joule fratto l'energia stimata assorbita. Il rendimento dei due modelli è stato calcolato in maniera diversa da quello sperimentale, poiché quest'ultimo è definito tramite misure ai morsetti esterni, mentre nei modelli si vuole andare ad analizzare la loro rete termica interna.

I valori ottenuti, riportati nella tabella seguente, ovviamente valgono solo per il tratto specifico della prova in esame.

Tabella 7.3: Confronto delle perdite e dei rendimenti stimati

	Perdite [Wh]	η [%]
Rilievo sperimentale	1.56	94.8
Modello 1° ordine	1.31	95.6
Modello 2° ordine	0.456	98.5

Da notare che in ambo i casi si tende comunque a sottostimare le perdite, cosa che comporta rendimenti più alti e una sottostima della temperatura di cella. Ciò

accade in particolar modo quando si utilizza il modello del 2° ordine, per le ragioni appena illustrate.

Inoltre, in tale modello termico si sta trascurando il calore associato alle reazioni chimiche che hanno luogo all'interno della cella, cosa che può essere fonte di errori sulla stima della temperatura.

Ora si va a evidenziare come e in che misura l'utilizzo della stima della temperatura di cella piuttosto che la temperatura effettivamente misurata vada a influenzare la tensione stimata dal modello.

In Figura 7.8 e Figura 7.9 sono riportati l'andamento delle tensioni stimate e i relativi errori rispetto alla tensione misurata durante la prova.

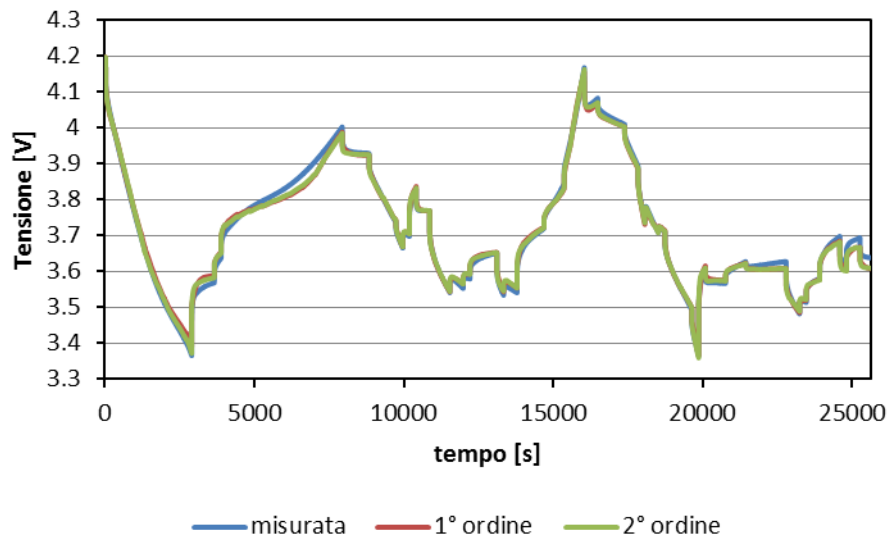


Figura 7.8: Confronto delle tensioni stimate con l'anello termico, prova di PB

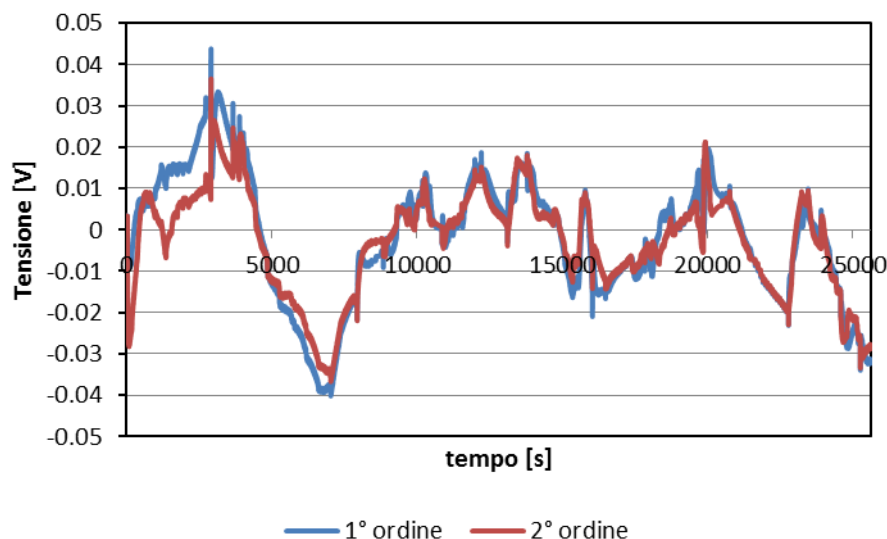


Figura 7.9: Errore della tensione stimata dal modello elettrico con rete termica

Si può notare che i risultati sono in linea con quelli ottenuti con il solo modello elettrico avente in ingresso la temperatura misurata, come era lecito aspettarsi in quanto anche nei punti più critici della stima di temperatura l'errore è di circa 3°C, intervallo nel quale non si hanno variazioni eccessive del valore dei parametri, specie quelli resistivi. Anzi, dai dati presenti nella Tabella 7.4 si nota un miglioramento complessivo, seppur molto leggero, della tensione stimata, come se gli errori associati al modello elettrico e al modello termico andassero a compensarsi parzialmente tra di loro.

Tabella 7.4: Indici della tensione stimata con anello termico, prova di PB

Ordine	MSE [V ²]	RMSE[V]	E _{MAX} [V]
1°	0.00019	0.014	0.043
2°	0.00016	0.013	0.036

È inoltre utile andare a confrontare tali dati e quelli presenti in Tabella 7.1 con quelli che si otterrebbero andando a considerare la temperatura di cella fissa, impiegando quindi solamente il modello elettrico senza rete termica e senza misura della temperatura. Tali dati sono riportati di seguito, e sono stati ottenuti supponendo di avere una temperatura di cella costante pari a 20°C.

Tabella 7.5: Indici di accuratezza stima di tensione a temperatura fissata, prova di PB

Ordine	MSE [V ²]	RMSE[V]	E _{MAX} [V]
1°	0.00099	0.032	0.095
2°	0.00098	0.031	0.094

Dal confronto dei diversi dati risulta evidente che è necessario andare a misurare o, laddove non sia possibile, a stimare la temperatura di cella al fine di migliorare in maniera sensibile l'accuratezza della tensione stimata dai modelli.

7.4 Validazione del modello complessivo con stimatore del SOC modificato

Si considera ora solamente il modello del 1° ordine, poiché esso sembra essere già adeguato per modellare le applicazioni stazionarie in esame.

In tale sezione si va a esaminare il comportamento del modello quando è presente una polarizzazione sulla misura fornita dal sensore di corrente.

Si opera un confronto tra il modello elettrico unito alla rete termica che impiega come stimatore del SOC un semplice integratore di corrente, descritto dall'equazione (5.5) e quello che utilizza come stimatore l'algoritmo presentato in Figura 6.3. La prova sperimentale usata come confronto è sempre quella relativa a un'applicazione di Power Balancing, illustrata in 4.3.5, nella quale lo stato di carica è estremamente variabile, come si evince dalla figura seguente, dove il SOC è calcolato rispetto alla capacità nominale.

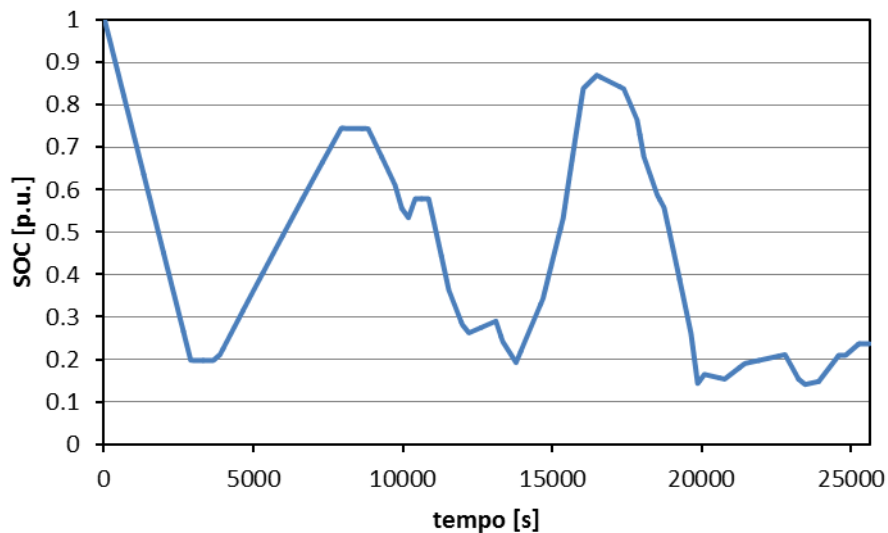


Figura 7.10: Andamento del SOC, prova di PB

Alla corrente misurata è aggiunta una polarizzazione ΔI e la loro somma viene data in ingresso ai modelli e agli stimatori. Tale incertezza è stata scelta in modo da rientrare dentro il range d'incertezza di misura della corrente per le applicazioni in esame.

La corrente effettivamente misurata è stata utilizzata per calcolare il SOC di riferimento con cui confrontare quelli stimati dai due metodi.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati ottenuti sia per quanto riguarda la stima dello stato di carica, sia per la conseguente stima della tensione.

Tabella 7.6: Indici di accuratezza degli stimatori del SOC, prova di PB

	ΔI [A]	MSE [p.u. ²]	RMSE[p.u.]	E_{MAX} [p.u.]
Coulomb Counting	+0.1	0.0008	0.009	0.009
Coulomb Counting	-0.1	0.0008	0.009	0.009
Doppio Anello Pesato	+0.1	0.0001	0.003	0.008
Doppio Anello Pesato	-0.1	0.0005	0.007	-0.014

Tabella 7.7: Indici statistici della stima della tensione, prova di PB

	ΔI [A]	MSE [V ²]	RMSE[V]	E_{MAX} [V]
Coulomb Counting	+0.1	0.00029	0.017	-0.042
Coulomb Counting	-0.1	0.00019	0.014	-0.034
Doppio Anello Pesato	+0.1	0.00023	0.015	-0.040
Doppio Anello Pesato	-0.1	0.00019	0.014	-0.035

Dall'osservazione dei dati si può osservare che lo stimatore ad anelli pesati è in grado di ridurre l'errore sulla stima del SOC, e di conseguenza può anche ridurre l'errore sulla tensione stimata. Tale miglioramento però non è simmetrico, e risulta dipendere dal segno della polarizzazione.

Inoltre, per la prova in esame, il valore ottimo di α , pari a 0.015, è stato determinato empiricamente, e da esso si evince che comunque la stima principale dello stato di carica è a carico dell'integratore di corrente, mentre l'anello chiuso di controllo in tensione opera lievi correzioni sul SOC.

8. Modellistica di un modulo di celle

Finora la trattazione si è concentrata sulla singola cella, essendo l'unità base che va a costituire l'oggetto che poi viene utilizzato nella pratica, cioè la batteria.

La batteria è quindi un insieme di celle che possono essere collegate tra di loro in serie e/o in parallelo, a seconda della tensione e della corrente che si vogliono avere ai suoi morsetti.

Sorge così spontaneo chiedersi se quanto affermato per la singola cella è ancora valido, e in che misura, per una batteria.

In tale sezione verranno quindi illustrate alcune delle problematiche che possono sorgere nell'avere più celle connesse tra di loro. In seguito saranno poi illustrati i risultati ottenuti dalle prove di base e di parametrizzazione eseguite sul modulo. Tali risultati verranno poi confrontati in maniera critica con quelli ottenuti dall'esame delle singole celle.

Infine, si farà una breve analisi statistica sui dati ottenuti per andare ad identificare quali possono essere i parametri che meglio si prestano a fornire un'indicazione sull'omogeneità o meno delle diverse celle.

8.1 Problematiche aggiuntive

Oltre alle problematiche che s'incontrano nella modellistica di una singola cella, già evidenziate in precedenza, avere a che fare con un modulo di celle comporta degli ulteriori problemi.

Questi problemi sono legati essenzialmente alla presenza di un sistema eterogeneo di celle.

La prima disomogeneità che s'incontra riguarda la natura stessa delle celle.

Infatti, anche se appartenenti allo stesso lotto di produzione, è lecito supporre che ogni cella sia caratterizzata da un suo andamento dei parametri al variare dello stato di carica e della temperatura, che in generale sarà diverso da quello delle altre.

Tanto maggiore sarà la disomogeneità della produzione, tanto maggiori saranno i discostamenti tra i valori dei parametri delle celle.

Questo comporta le seguenti problematiche, legate al fatto che celle differenti sono collegate tra di loro.

S'ipotizzi per ora che tutte si trovino alla medesima temperatura.

Nel caso in cui esse siano poste in serie, in modo da formare una stringa, si ha il seguente fenomeno. Ogni cella è caratterizzata da una propria tensione a vuoto e dai propri valori dei parametri circuitali, come la resistenza interna.

Applicando una tensione ai capi della stringa si andrà a eseguire un partitore di tensione tra le diverse celle. Queste però sono diverse tra di loro e applicando la tensione massima che la serie di celle sarebbe in grado di sopportare in teoria, data dalla somma delle singole tensioni massime di cella, si rischierebbe di sovraccaricare alcune di loro.

Infatti, alcune andrebbero a farsi carico di una quota parte di tensione maggiore di altre, rischiando di superare il massimo consentito. Questo mette a rischio il funzionamento dell'intera stringa, poiché se anche una sola cella si guasta, l'intero circuito verrebbe interrotto.

Per tale motivo la tensione massima nominale dei moduli costituiti da celle in serie è più bassa della tensione massima nominale delle singole celle moltiplicata per il loro numero. Quest'accorgimento è appunto necessario per evitare possibili sovraccarichi dei singoli elementi base.

Il problema duale si manifesta quando le celle sono poste in parallelo tra di loro, quindi vincolate ad avere la stessa tensione ai loro capi.

Infatti, a causa della loro eterogeneità, a parità di livello di tensione a ogni cella corrisponderà uno stato di carica diverso. Questo comporta avere celle che si scaricano più velocemente di altre.

Ciò implica l'avere alcuni problemi.

Il primo riguarda la capacità scaricabile, poiché, se una cella si scarica più velocemente delle altre, raggiungerà prima la tensione minima di cut-off. Ciò impedisce alle altre celle di scaricare la loro capacità rimanente. Questo comporta avere capacità dei moduli composti dal parallelo di un certo numero di celle inferiori a quella che si avrebbe semplicemente sommando le capacità delle singole celle.

Altro aspetto da considerare è l'invecchiamento precoce di quelle celle che così facendo lavorano più delle altre, in quanto a parità di delta di tensione osservato ai morsetti del modulo, avranno scaricato più capacità delle altre. Tale maggiore usura non farà altro che peggiorare ulteriormente il problema di squilibrio tra le varie celle, oltre a diminuire la vita utile dell'intera batteria.

Inoltre, quando il modulo è a vuoto, nella pratica si avrà un ricircolo interno tra le diverse celle, caratterizzate da andamenti della OCV diversi, volto a

riequilibrare il livello di tensione sui vari elementi, andando quindi a imporre stati di carica diversi per ogni cella.

Un'altra problematica molto importante è legata alla disomogeneità di temperatura che si può avere all'interno di una batteria. Infatti, anche se si fosse in presenza di celle perfettamente uguali, esse saranno in genere caratterizzate da temperature diverse. Ciò è dovuto al fatto che di solito esse sono impilate all'interno del pacco batteria e quelle più interne non riescono a smaltire il calore prodotto internamente in maniera efficace come quelle più esterne, in quanto ricevono anche il calore emesso dalle altre celle adiacenti.

Ciò comporta che, anche a parità di parametri interni e correnti di lavoro, alcune andranno a scaldarsi più di altre, cosa che implica un'alterazione dei valori dei loro parametri e quindi ci si riporta in una situazione analoga a quella di avere celle diverse.

Tutti questi aspetti sono stati trattati singolarmente, ma in un'applicazione reale sono in realtà presenti contemporaneamente e s'influenzano tra di loro.

Da ciò si deduce che la gestione di un modulo di celle al fine di assicurarne un corretto funzionamento è un problema non banale.

Per tale motivo le batterie al litio, per le quali i fenomeni di sovraccarico sono molto pericolosi, potendo dare origine a fiamme e/o esplosioni, sono spesso dotate di un sistema di controllo, noto come BMS (Battery Management System) che va a evitare di lavorare a valori di tensione, corrente e temperatura considerati pericolosi.

8.2 Modulo in prova

Il modulo in prova è prodotto da Energa modello LP 24V-40A-RSE. Di seguito sono riportate le sue caratteristiche tecniche principali.

Tabella 8.1: Specifiche tecniche del modulo

Batteria Litio-Polimero	LP 24V-40A-RSE
N° celle per batteria	7
Tensione nominale	25,9V
Tensione di fine carica	29 V \pm 0.1 V
Tensione di cut-off di fine scarica	21 V
Tensione di fine scarica da usarsi durante il normale lavoro	23 V
Corrente Max continuativa in scarica	200 A
Corrente Max continuativa in scarica per lunga vita	40 A
Corrente di picco in scarica (5 sec.)	350 A
Corrente Max di carica	40 A
Corrente Max di carica per lunga vita	20 A
Temperatura ambiente Max	35°C
Tensione OUTPUT BMS	+ 24 V
Corrente Max OUTPUT BMS	5 A
Peso	11 kg
Dimensioni escluso angolari di fissaggio e connettori	290x230x93 mm

La batteria è costituita da 7 celle poste in serie tra di loro e assemblate in un contenitore metallico. Le celle che la compongono sono dello stesso modello di quelle utilizzate per la modellistica della singola cella (vedi 4.1) e inoltre appartengono allo stesso lotto produttivo.

8.3 Risultati delle prove di base

Sul modulo sono state eseguite alcune prove di base, secondo le modalità illustrate in 4.3.2. Durante la scarica però si è omesso il tratto in CV. Questa scelta è stata fatta perché tale tratto nella pratica non viene utilizzato durante la scarica delle batterie, poiché si perderebbe il controllo della corrente erogata. Ci si è quindi focalizzati solo sulla capacità e l'energia che la batteria sarebbe in grado di fornire in un'applicazione reale.

Di seguito si riportano le caratteristiche della tensione del modulo al variare della capacità e dell'energia scaricate.

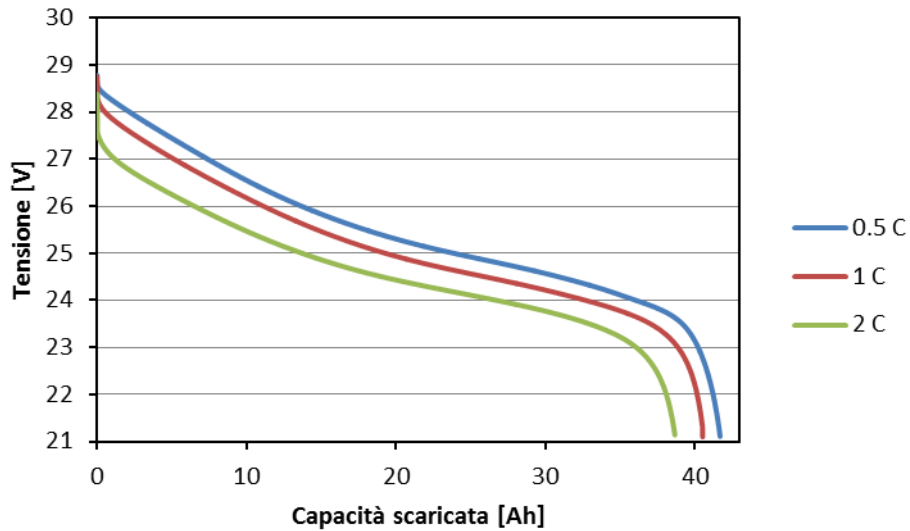


Figura 8.1: Tensione del modulo al variare della capacità scaricata

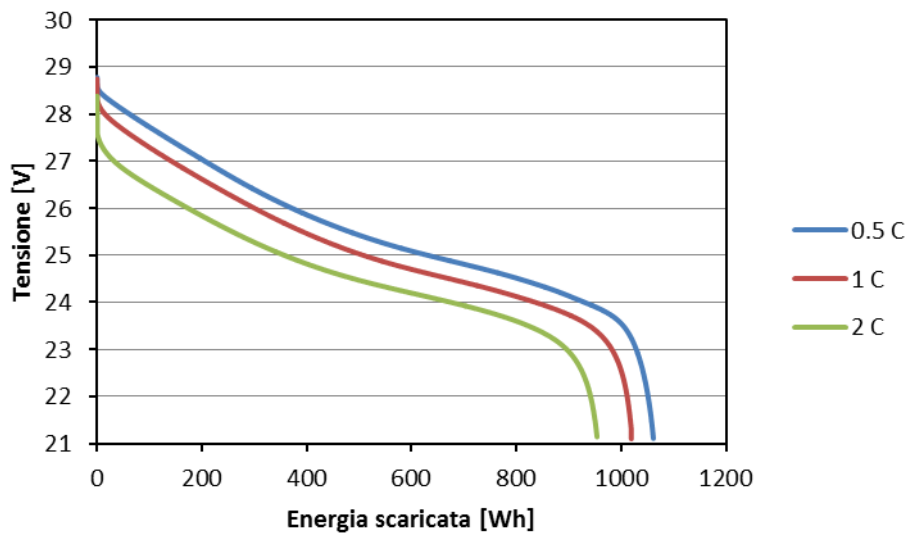


Figura 8.2: Tensione del modulo al variare dell'energia scaricata

In maniera analoga a quanto visto per le celle, man mano che sale la corrente, minori sono la capacità e l'energia estraibili prima di raggiungere la tensione limite inferiore. Le motivazioni illustrate in 5.1 sono valide anche nel caso di un modulo.

Le prove di base eseguite a corrente costante pari a 1 C e a differenti temperature invece non sono state eseguite. Tale scelta è stata dettata dal fatto nel caso di un modulo tali prove non avrebbero fornito le indicazioni ricercate. Infatti, si è rilevato che, a fronte di una scarica continuativa, la temperatura interna del modulo cresce in maniera molto sensibile, e quindi tali prove, specie quelle a basse temperature, fornirebbero risultati fuorvianti.

Questo comportamento è dovuto alla geometria stessa della batteria. Infatti, osservando i dati tecnici in 4.1, si può osservare che le celle sono dei prismi relativamente sottili e che quindi la loro superficie è in larga parte costituita dalla base superiore e quella inferiore. Esse sono impilate una sopra l'altra all'interno della struttura metallica esterna della batteria, con le loro basi a contatto tra di loro. La singola cella quindi smaltisce il calore dovuto alle perdite interne in maniera molto meno efficace rispetto a quanto potrebbe fare se non fosse a contatto con le altre. Ciò comporta un innalzamento delle temperature di cella, specie quelle più interne.

Tale problematica relativa alla difficoltà della singola cella di smaltire il proprio calore quando è all'interno di un modulo verrà analizzata anche nel paragrafo seguente.

Un ultimo aspetto che si può analizzare dalle prove base effettuate è quello relativo ai rendimenti amperometrici e energetici. Essi sono però calcolati in maniera diversa rispetto a quanto fatto in 5.1. Adesso per la scarica si considera solo il tratto CC, mentre per la carica sia il tratto CC sia quello CV. Tale scelta è sempre dettata dal voler considerare uno scenario più aderente alla realtà operativa che una batteria potrebbe incontrare. Infatti, in genere in un'applicazione reale la batteria viene scaricata in modalità CC fino al raggiungimento della tensione minima, dopodiché viene considerata scarica. Durante la ricarica invece si opera prima in CC e poi, una volta raggiunta la tensione massima, in CV.

Tabella 8.2: Prove di base del modulo (I)

I [C]	$\eta_{\text{Energetico}}$ [%]	C_{CC} [Ah]	E_{CC} [Wh]
0.5	94	41.7	1060
1	92	40.5	1019
2	85	38.7	954

In maniera analoga a quanto visto per la singola cella, il rendimento amperometrico risulta essere sempre unitario mentre il rendimento energetico sale al diminuire della corrente, grazie alle minori perdite interne.

Da notare che i rendimenti ora calcolati non sono direttamente confrontabili con quelli ottenuti durante lo studio sulle singole celle, in quanto questi ultimi sono stati ricavati in maniera differente, andando a operare anche la scarica in modalità CV.

8.4 Risultati delle prove per la stima dei parametri

Il modulo è stato sottoposto alle medesime prove per la stima dei parametri con cui si sono parametrizzate le celle. Durante la prova però si sono misurate non solo la corrente e la tensione ai morsetti del modulo, ma anche quelle ai morsetti di ogni cella. Inoltre, sono state acquisite anche la temperatura sulla carcassa esterna del modulo e alcune temperature tra le celle.

Il primo aspetto che si va a considerare sono le capacità scaricate durante le diverse prove effettuate.

Tabella 8.3: Capacità scaricate durante la stima dei parametri del modulo

T [0°C]	C[Ah]
0	38.2
10	40.0
20	40.1
30	40.3
40	42.1

Confrontando tali valori con la capacità scaricata a 1 C in Figura 8.1 si possono fare le seguenti considerazioni. A parità di temperatura la capacità scaricate durante le prove per la stima dei parametri dovrebbero essere più elevate, a causa del recovery effect, rispetto a quella della prova di base in CC. Infatti, questo è quello che si è verificato nel caso della singola cella (vedi 5.2).

Nel caso di un modulo invece le differenze sono molto meno marcate. Ciò è dovuto alla sua geometria costruttiva. Come già evidenziato, le celle dissipano in maniera molto meno efficace il calore prodotto e si riscaldano. Questo permette di avere capacità scaricate molto simili perché, sebbene nelle prove base non si manifesti il recovery effect, in esse le celle si scaldano di più e quindi aumenta la capacità scaricabile, per quanto detto in 5.1.

Inoltre osservando i dati in Tabella 8.3 si nota che la capacità scaricabile è molto meno influenzata dalla temperatura che s'impone con la camera climatica, al contrario di quanto avviene per la singola cella (vedi Tabella 5.5).

Anche questo è dovuto al fatto che le celle all'interno del modulo non riescono a smaltire il calore in maniera efficace. Di conseguenza, quando s'ipotizza di operare a basse temperature, in realtà l'interno della batteria si riscalda molto velocemente e le differenze di temperatura tra le diverse prove sono in realtà molto meno marcate.

Comunque, nelle prove per la stima dei parametri del modulo si riesce a non far variare eccessivamente la temperatura, sebbene non come nel caso della singola cella, grazie alla presenza di numerose e lunghe pause.

Il calcolo dei parametri è stato eseguito secondo le modalità illustrate in 3.5 sia considerando le grandezze acquisite ai morsetti del modulo sia quelle acquisite ai morsetti di ogni singola cella. Ciò è stato fatto perché, analizzando i dati che si riferiscono alle singole celle, si possono rilevare eventuali disomogeneità tra di loro. Inoltre, dai risultati ottenuti si può verificare se i parametri ricavati parametrizzando direttamente il modulo equivalgono alla serie dei parametri ricavati per le singole celle.

Si è considerato solamente il modello del primo ordine, poiché sembra essere adeguato per le applicazioni d'interesse.

Per ragioni di durata delle prove ogni gradino di corrente dura però il doppio di quanto avviene in 4.3.3, in modo da scaricare ogni volta il 10% della capacità nominale.

Si analizzano ora i parametri delle singole celle per verificarne l'omogeneità o meno. Inoltre, essi sono confrontati con quelli ottenuti precedentemente per le singole celle sciolte, appartenenti comunque allo stesso lotto di produzione.

Lo stato di carica adottato nelle seguenti figure è calcolato rispetto alla capacità effettivamente scaricata durante le varie prove, quindi è da considerarsi uno stato di carica relativo, in maniera analoga a quanto visto in 5.2. Occorre però fare una precisazione. Osservando la formula (5.5), che altro non è che la definizione classica del SOC, si nota che per il calcolo dello stato di carica è necessario inizializzare il valore dell'integrale. Normalmente si pone tale valore iniziale uguale a 1, cui si suppone che la cella/batteria sia completamente carica, quando il valore della tensione a vuoto è uguale a quello massimo consentito.

Come si può però osservare confrontando i dati costruttivi in 4.1e 8.2, la tensione massima dichiarata del modulo è inferiore a quella che si otterrebbe dalla serie delle singole celle. Come già illustrato in precedenza, ciò serve per evitare sovraccarichi delle singole celle.

Questo si traduce nell'avere punti di partenza per il calcolo del SOC sempre uguali, cui corrispondono però valori di tensione diversi, in quanto il modulo si considera pienamente carico quando in realtà le sue singole celle potrebbero essere ancora caricate.

Da notare inoltre che le prove sul modulo vengono interrotte quando si raggiunge la tensione minima, pari a 21 V. Supponendo che le celle siano omogenee, questo significa che la prova viene interrotta quando la tensione sulla singola cella scende a 3 V, mentre nelle prove sulle singole celle il valore minimo è di 2.7 V. Ne consegue quindi che si scarica meno capacità non solo perché si parte da uno stato di carica assoluto più basso, ma anche perché ci si arresta a valori del SOC assoluto più elevati.

Inoltre, nelle prove a 10°C e, soprattutto, a 0°C la temperatura interna del modulo si discosta in maniera abbastanza decisa da quella imposta dalla camera climatica. Nelle prove a 20°C, 30°C e 40°C invece le temperature rilevate all'interno del corpo batteria sono molto simili a quella ambiente desiderata.

Tali precisazioni sono necessarie per interpretare correttamente i grafici seguenti.

Il primo parametro che si analizza è la resistenza R_0 che modella il salto ohmico.

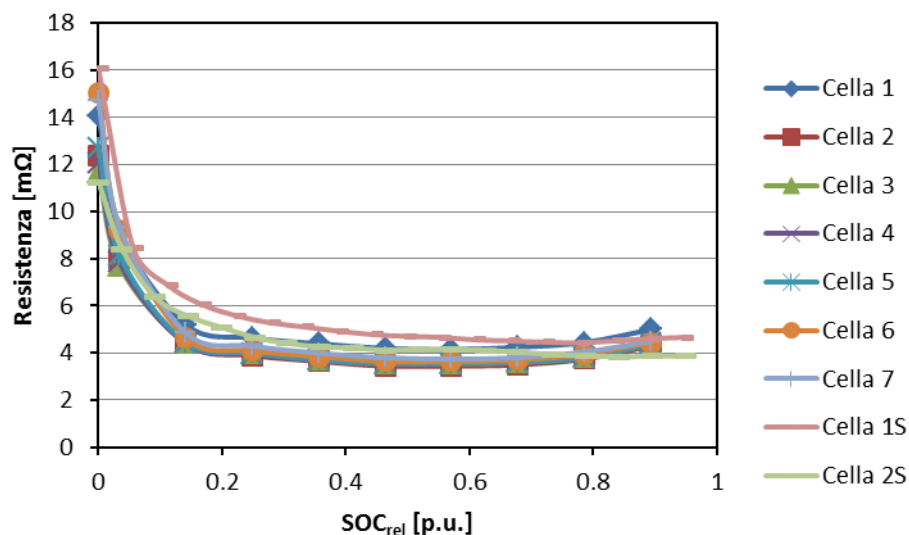


Figura 8.3: R_0 delle celle a 0°C

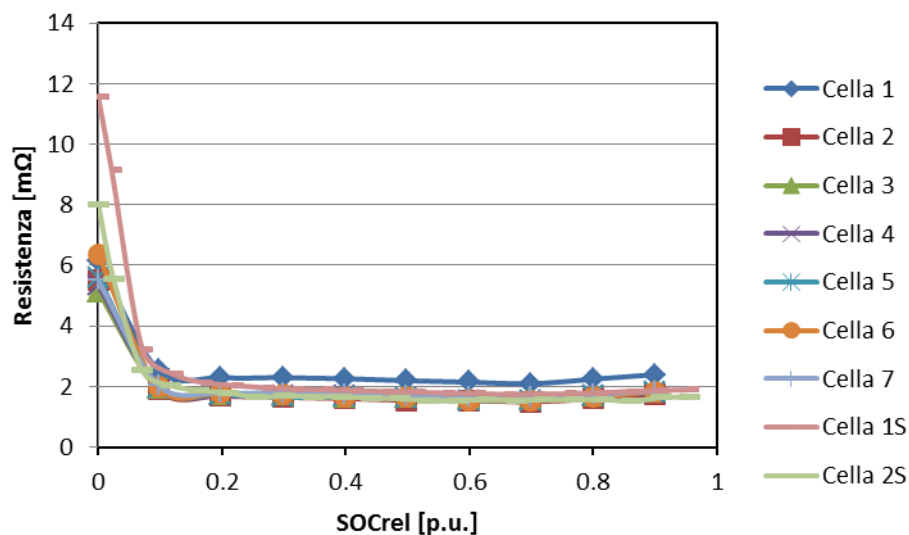


Figura 8.4: R_0 delle celle a 20°C

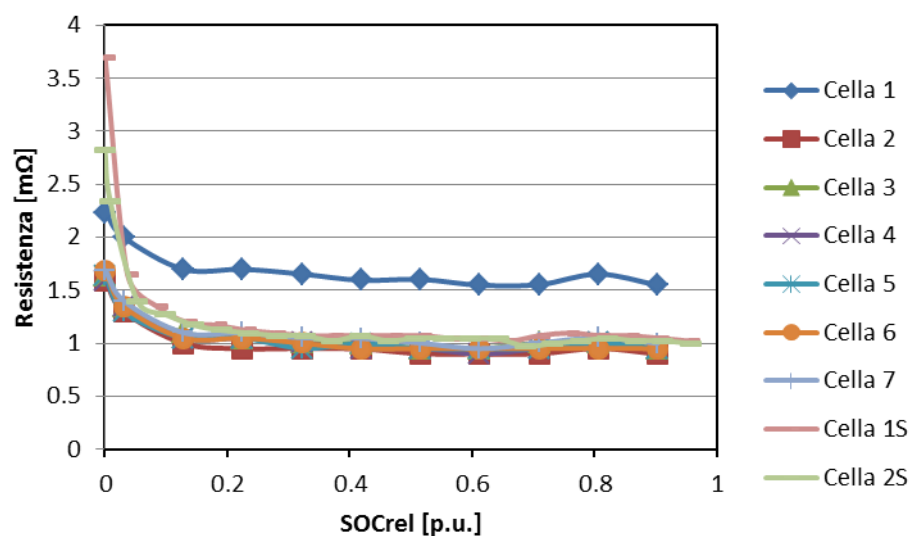


Figura 8.5: R_0 delle celle a 40°C

Osservando la Figura 8.3 relativa alla prova a 0°C si nota che in genere le celle singole presentano delle resistenze più alte di quelle all'interno del modulo. Come già sottolineato, tale comportamento è però dovuto al fatto che il modulo in realtà è a temperatura superiore, e quindi la resistenza interna scende, essendo di natura essenzialmente ionica. Salendo invece di temperatura le resistenze

delle celle singole e di quelle del modulo tendono a coincidere, in quanto in tali prove le temperature sono molto simili.

Osservando ora solo le celle del modulo si può fare un'ulteriore considerazione. Nella prova a 0°C la Cella 1 e, seppur in maniera meno evidente, la Cella 7 presentano resistenze più alte rispetto alle altre celle del modulo. Per poter dire se tale differenza sia dovuta a una disomogeneità tra le celle bisogna però osservare anche le altre prove. Infatti, per come sono disposte le celle all'interno del modulo, non è un caso che proprio la Cella 1 e la Cella 7 siano quelle che presentano la resistenza più elevata. La Cella 1 è in cima alla pila di celle, mentre la Cella 7 è sul fondo. Esse sono quindi le due celle che sono direttamente a contatto con il case metallico del modulo tramite le loro superfici, e quindi riescono a cedere calore in maniera più efficace delle altre. Quest'affermazione è particolarmente vera per la Cella 1, in quanto la parte superiore del modulo è quella più soggetta allo scambio termico operato dalla camera climatica.

Di conseguenza, è lecito pensare che esse siano a temperature leggermente inferiori rispetto alle altre e quindi presenti resistenze più elevate.

Osservando le altre prove però tale affermazione non è più vera, in quanto la temperatura rilevata in diversi punti del modulo è simile a quella in camera climatica, e quindi si può supporre di avere le celle a temperatura uniforme. Si evidenzia così che la Cella 1 presenta effetti una resistenza maggiore delle altre, mentre la Cella 7 è omogenea con il resto del lotto di celle.

Nel modulo in esame si è quindi evidenziato che c'è effettivamente una disomogeneità tra le celle che lo compongono.

Inoltre osservando la Figura 8.4 e la Figura 8.5 si nota che le celle singole presentano a bassi stati di carica un innalzamento della loro resistenza R_0 molto più marcato rispetto alle celle del modulo. Tale comportamento è dovuto al fatto che le celle del modulo vengono supposte scariche quando raggiungono, mediamente, la tensione di 3 V, mentre quelle singole quando arrivano a 2.7 V. Come già evidenziato, ciò significa che le celle del modulo sono scaricate di meno e quindi le loro prove terminano a stati di carica assoluti più elevati, cosa che comporta resistenze più basse in quanto il numero di portatori ancora disponibile è più elevato rispetto a quanto accade per le celle singole.

Il secondo parametro che si va a osservare è la resistenza R_I , che rappresenta il recupero di tensione dovuto al recovery effect durante le pause a vuoto.

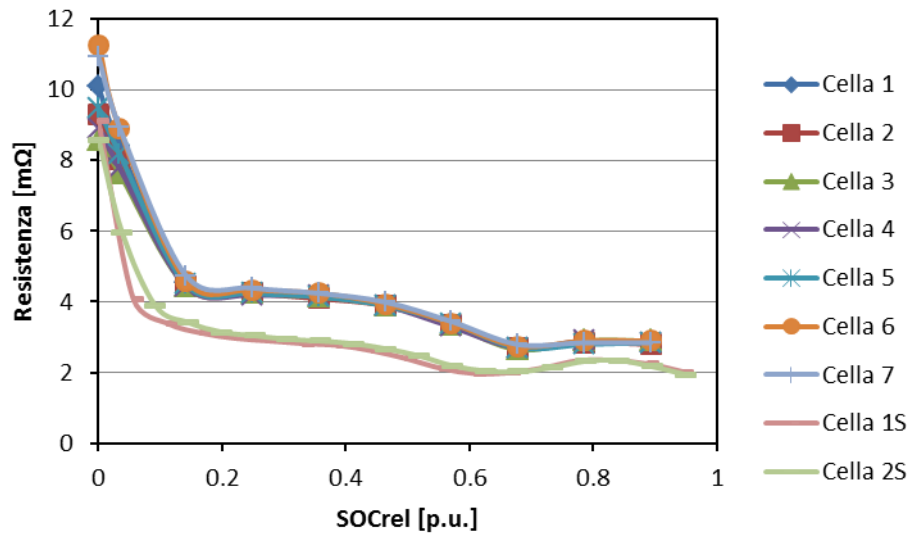


Figura 8.6: R_I delle celle a 0°C

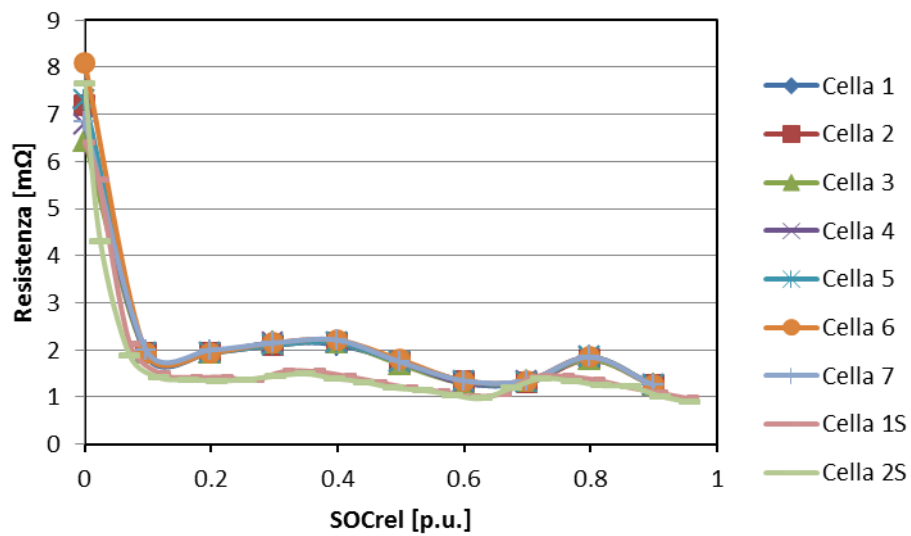


Figura 8.7: R_I delle celle a 20°C

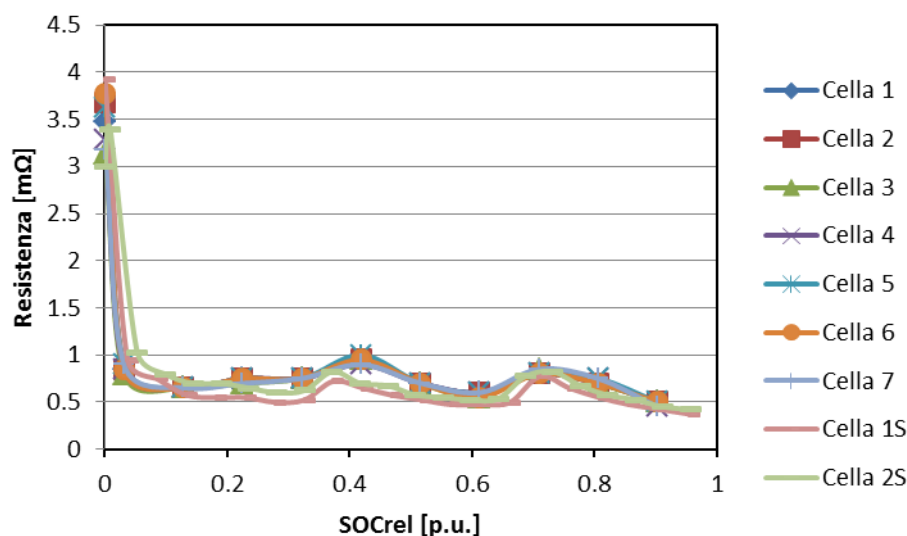


Figura 8.8: R_I delle celle a 40°C

Osservando tali figure si nota che la resistenza R_I delle singole celle rispetto a quella delle celle nel modulo è stabilmente più bassa, a prescindere dalla temperatura in cui ci si trova. Questo fatto è particolarmente significativo nella prova a 0°C , in quanto la temperatura delle celle nel modulo è sensibilmente più elevata e quindi ci si aspetterebbe che R_I fosse più bassa.

Una spiegazione di tale fenomeno può essere la seguente. La resistenza R_I viene determinata in base alla tensione a vuoto che si rileva dopo una certa pausa (vedi 3.5), quindi essa sarà tanto più alta tanto maggiore sarà il recupero di tensione a vuoto. La differenza tra la singola cella e un modulo è che nel secondo anodo e catodo, costituiti da materiali in parte o del tutto metallici, di celle successive sono collegati tra di loro mediante connessioni, metalliche anch'esse. Ciò potrebbe portare al manifestarsi dell'effetto Volta, fenomeno per il quale tra due conduttori metallici diversi a contatto tra di loro e in equilibrio termico, caratterizzati da differenti valori del lavoro di estrazione, si manifesta una piccola differenza di potenziale. Ciò potrebbe spiegare che ci sia un recupero di tensione, e quindi una resistenza R_I , leggermente maggiore rispetto al caso della singola cella.

Da notare inoltre che, al contrario di quanto avviene per R_0 , non si notano particolari disomogeneità tra le celle del modulo, nemmeno per la Cella 1. Si può così supporre che l'eterogeneità nella produzione si rifletta soprattutto nel valore di R_0 e relativo salto ohmico.

Infine si osservano i risultati riguardanti le capacità associate al gruppo RC presente nel modello del 1° ordine.

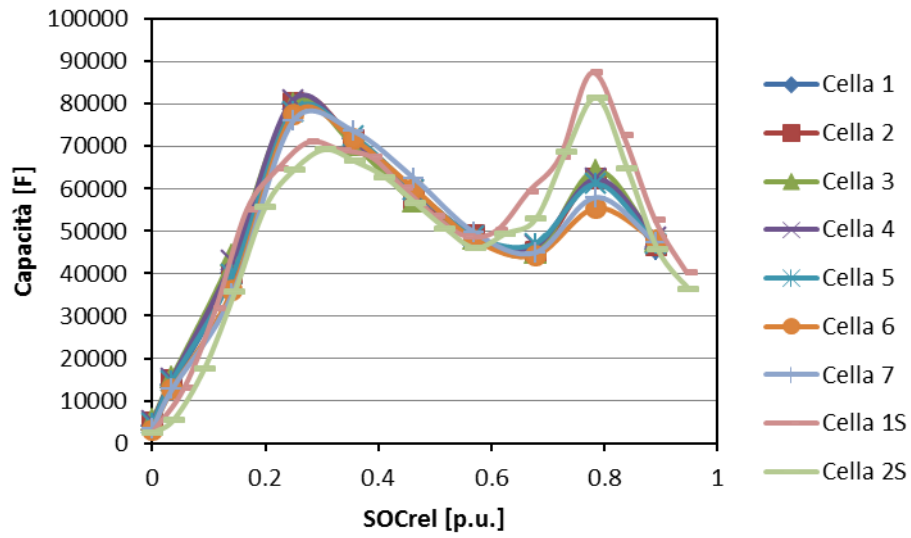


Figura 8.9: C_1 delle celle a 0°C

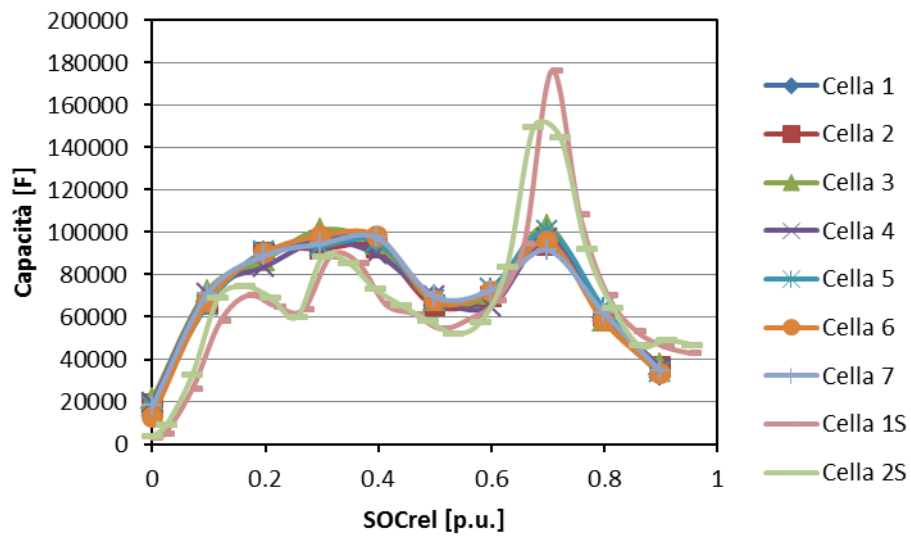


Figura 8.10: C_1 delle celle a 20°C

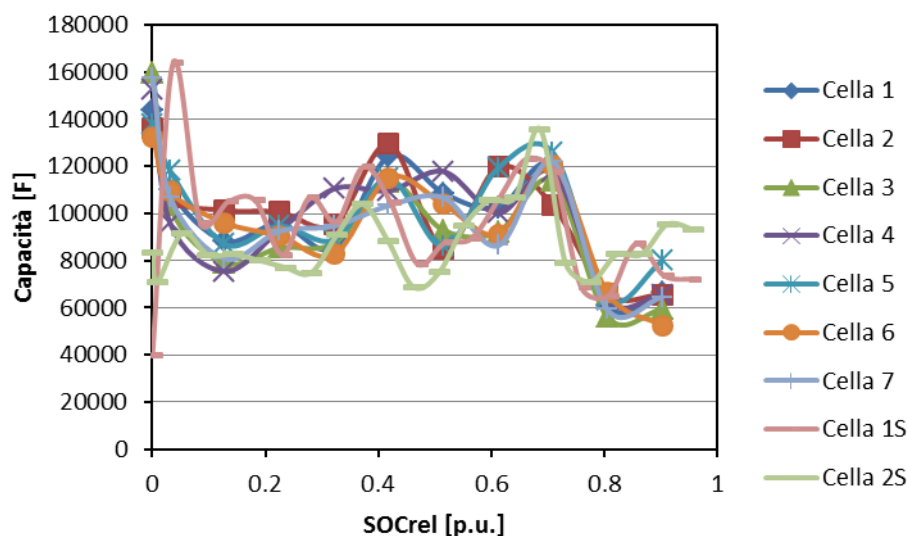


Figura 8.11: C_1 delle celle a 40°C

Le capacità ottenute per le celle del modulo sono in linea con quelle calcolate per le celle singole. Ne consegue che la costante di tempo τ_l del gruppo RC risulta essere in genere, anche se non sempre, più bassa per le celle singole, in quanto essa è data dal rapporto tra C_l e R_l , con quest'ultima che è stabilmente più bassa nelle celle singole.

Dai dati raccolti per le celle del modulo si possono tracciare dei grafici denominati *box-and-whisker* per andare a determinare la presenza di eventuali outlier statistici [35]. Nei grafici seguenti la linea rossa rappresenta la mediana mentre i bordi superiore e inferiore dei box blu rappresentano rispettivamente il quartile superiore e quello inferiore. Gli eventuali tratti neri sopra o sotto il box blu, collegati a esso mediante una linea tratteggiata, sono detti *whisker* e sono i valori estremi misurati che ricadono all'interno dei bordi interni, mentre le eventuali croci rosse sono gli outlier, cioè valori compresi tra gli *whisker* e i bordi esterni. Tali bordi, non presenti nei grafici, sono definiti nella maniera seguente:

$$\begin{aligned}
 \text{bordo inferiore esterno} &= q_L - 3D_q \\
 \text{bordo inferiore interno} &= q_L - 1.5D_q \\
 \text{bordo superiore interno} &= q_U + 1.5D_q \\
 \text{bordo superiore esterno} &= q_U + 3D_q
 \end{aligned}
 \tag{8.1}$$

Dove q_L e q_U sono rispettivamente il quartile inferiore e superiore, e D_q è la distanza interquartile.

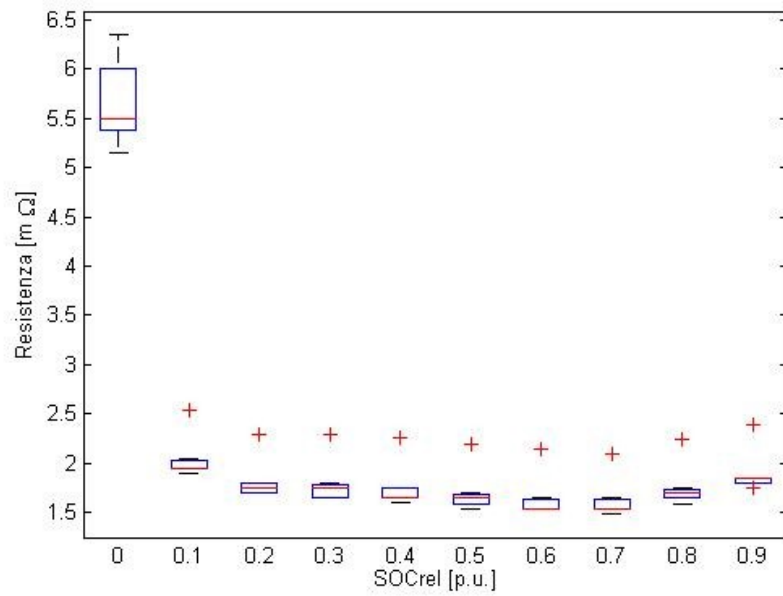


Figura 8.12: Grafico box-and-whisker per R_0 a 20°C

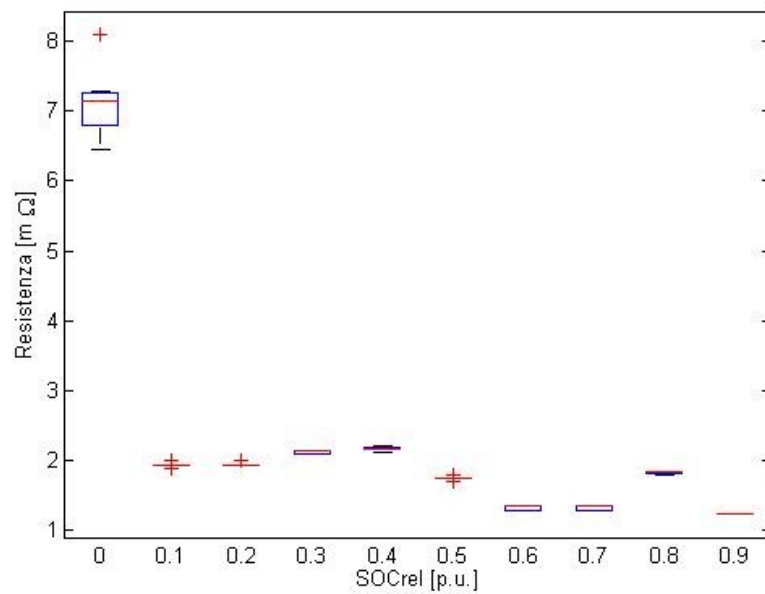


Figura 8.13: Grafico box-and-whisker per R_1 a 20°C

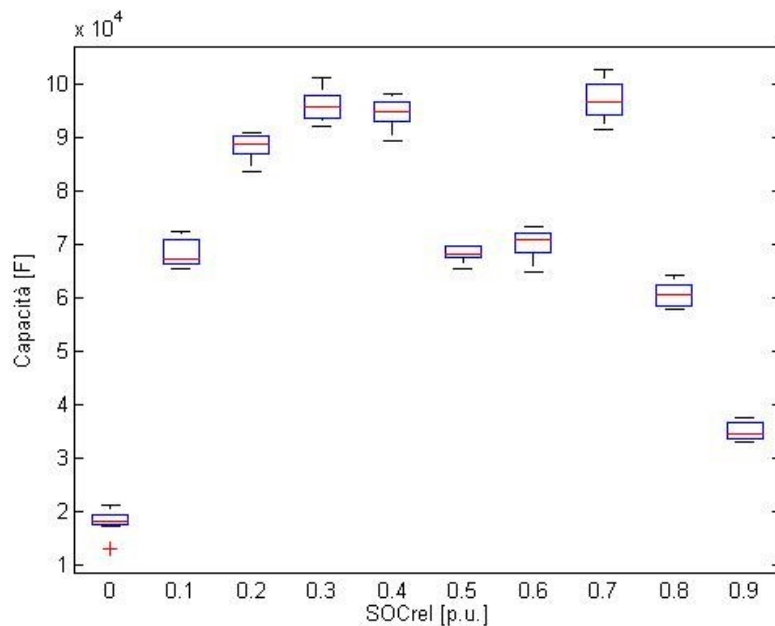


Figura 8.14: Grafico box-and-whisker per C_1 a 20°C

Dall'analisi di tali grafici si può dedurre che il parametro che meglio si presta a essere impiegato per l'individuazione di eventuali outlier tra le celle esaminate è la resistenza serie R_0 . I parametri relativi al gruppo RC invece non sembrano essere dei validi indicatori di un'eventuale disomogeneità tra le celle presenti in un modulo.

Si è utilizzato tale metodo d'indagine statistica perché esso, oltre a essere molto immediato a livello visivo, presenta il vantaggio di essere sostanzialmente indipendente dai valori estremi delle osservazioni, poiché di tale indipendenza godono mediana e quartili. Tale aspetto è reso ancor più significativo dall'essere in presenza di un numero limitato di osservazioni.

Per ragioni di compattezza si sono riportati i grafici relativi a una sola temperatura, ma le considerazioni fatte sono valide anche negli altri casi.

Infine, si riporta il confronto tra i parametri ottenuti utilizzando le grandezze misurate ai morsetti del modulo e quelli ottenuti dalla composizione in serie di quelli calcolati per le singole celle. Dovendo comporre degli elementi circuitali in serie, per operare tale confronto si utilizzano le capacità invece che le costanti di tempo. Tali capacità altro non sono che il prodotto di R_l per τ_l . Il SOC

utilizzato in tali grafici è ancora calcolato rispetto alla capacità effettivamente scaricata durante le varie prove ed è stato inizializzato a 1 quando il modulo a riposo presentava un valore di tensione ai suoi morsetti pari a quello massimo consentito dal costruttore.

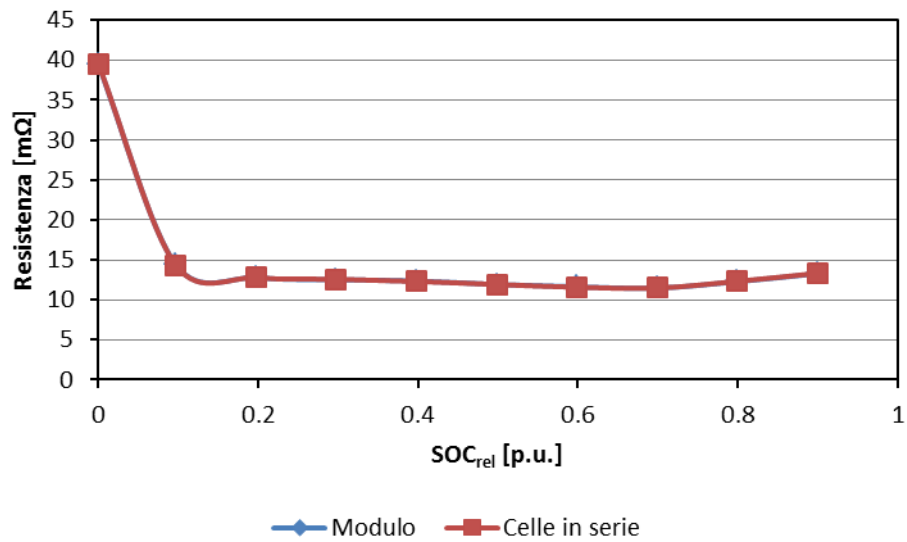


Figura 8.15: R_0 del modulo e delle celle in serie a 20°C

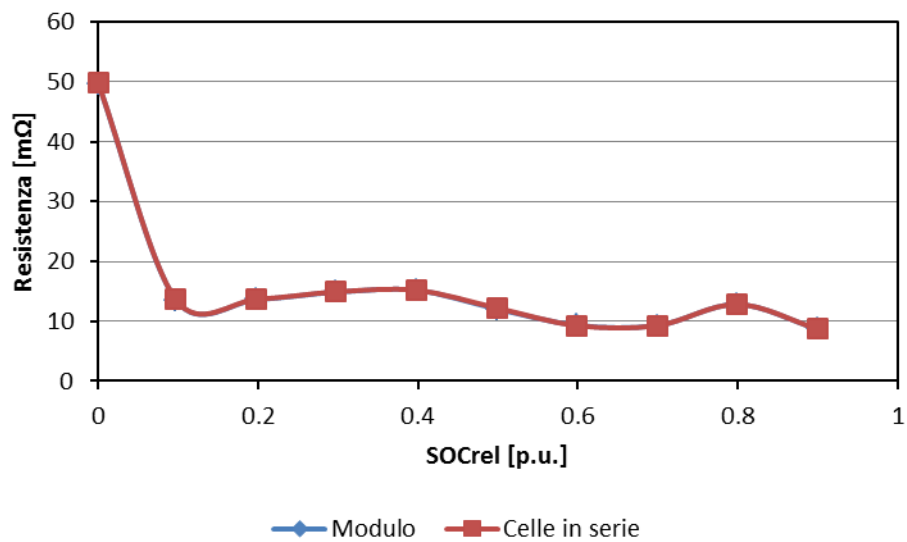


Figura 8.16: R_1 del modulo e delle celle in serie a 20°C

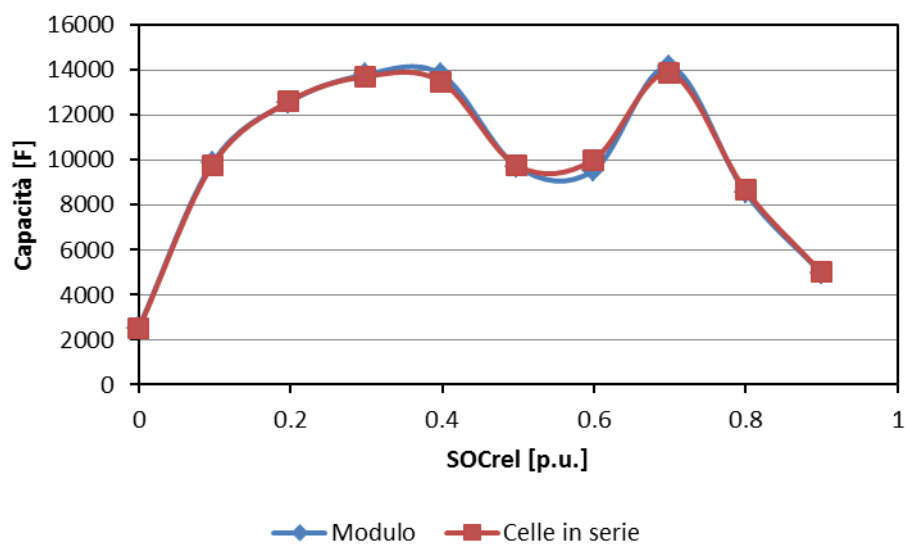


Figura 8.17: C_1 del modulo e delle celle in serie a 20°C

I valori che si ottengono operando la parametrizzazione complessiva del modulo sono praticamente uguali a quelli che si ottengono andando a comporre i risultati ottenuti parametrizzando le singole celle. Questo è valido sia per i parametri resistivi, che sono misurati in maniera indiretta, sia per la capacità, che invece è calcolata per via numerica tramite una regressione ai minimi quadrati. Per ragioni di compattezza, si è riportato il confronto a una sola temperatura. Si è comunque verificata la corrispondenza tra i parametri ottenuti con le misure effettuate ai morsetti del modulo e l'unione di quelli calcolati con le misure sulle singole celle alle altre temperature.

9. Conclusioni e sviluppi futuri

L'obiettivo di tale lavoro di tesi è stato costruire un modello di cella che possa essere poi impiegato da stimatori dello stato di carica e di salute per una corretta gestione online di un sistema di accumulo che fornisce applicazioni stazionarie di supporto alla rete o all'utente.

L'attività è stata svolta secondo l'approccio a scatola chiusa, mediante il quale si è cercato di costruire un modello equivalente a partire da misure effettuate esclusivamente ai morsetti esterni della cella.

Inoltre, in tale studio ci si è serviti di due tecniche d'indagine distinte tra di loro, cioè la parametrizzazione mediante ciclatore e quella mediante spettroscopia d'impedenza, in modo da ottenere una duplice validazione dei risultati ottenuti e una migliore comprensione dei fenomeni esaminati.

In seguito all'attività sperimentale svolta secondo l'approccio a scatola chiusa, cioè basandosi solamente su poche e determinate misure fatte ai morsetti esterni del dispositivo, si posso fare alcune considerazioni.

La temperatura è un fattore determinante nel funzionamento di una cella elettrochimica litio-ioni.

Infatti, la capacità scaricabile, dato un certo profilo di corrente, non dipende solamente da tale profilo, ma anche dalla temperatura cui si sta operando.

Inoltre, dalle prove effettuate si nota che i parametri resistivi all'aumentare della temperatura decrescono di valore. Anche lo stato di carica della cella influenza tali parametri, specie quando esso assume valori bassi, comportando un repentino aumento della resistenza. Tali risultati evidenziano quindi che il meccanismo di conduzione principale che ha luogo nella cella è di natura ionica, sebbene non sia l'unico presente.

L'andamento dei parametri capacitivi invece non ha un comportamento altrettanto univoco. Ciò è dovuto al fatto che non è possibile associare alle capacità un ben preciso significato fisico. Comunque in generale si osserva che le dinamiche interne diventano più rapide man mano che si sale di temperatura.

Si nota inoltre che intorno ai 20°C sembrano attivarsi dei processi interni alla cella che ne condizionano il comportamento dinamico ai morsetti esterni.

Per le applicazioni stazionarie considerate, caratterizzate da una durata che va da pochi secondi a diverse ore, un modello equivalente del primo ordine, i cui

parametri siano funzione della temperatura e dello stato di carica, sembra sufficiente per stimare in maniera accettabile la tensione nelle diverse condizioni operative.

Dai risultati forniti dall'EIS si può invece supporre che un modello del 2° ordine potrebbe portare delle migliorie nel caso in cui si andassero a considerare le dinamiche più veloci, inferiori al secondo, delle quali si farebbe carico il gruppo RC aggiuntivo.

Dalle prove effettuate sul modulo risulta che eseguire la parametrizzazione ai morsetti esterni è equivalente ad eseguirla sulle singole celle. Si nota inoltre che la disomogeneità tra celle si manifesta soprattutto per quanto riguarda la resistenza interna associata al salto ohmico.

Nel modulo si ha inoltre un comportamento termico diverso rispetto alla singola cella, poiché esso, a causa della sua geometria costruttiva, disperde il calore in maniera molto meno efficace. Questo rende il modulo meno sensibile alla temperatura ambiente esterna, ma anche più soggetto a eventuali surriscaldamenti e a un possibile invecchiamento precoce.

Inoltre, tale comportamento termico del modulo porta ad avere differenti temperature operative per le diverse celle, fatto che ne influenza fortemente l'esercizio. Risulta così necessario lo sviluppo di un modello termico adeguato che permetta di ricostruire la temperatura di lavoro per ogni singola cella di una batteria.

Gli sviluppi futuri della ricerca sull'argomento dovranno analizzare innanzi tutto come variano i parametri man mano che le celle invecchiano. Inoltre, sarebbe utile stabilire se e in che maniera il deterioramento delle celle è funzione della temperatura ambiente, oltre che dei profili di lavoro sostenuti.

Altro aspetto da affrontare riguarda lo stimatore dello stato di carica.

Lo stimatore a doppio anello è stato affrontato solamente in via preliminare, senza attuarne un'analisi teorica rigorosa, e studi futuri potrebbero andare a individuare in che modo si possa ottimizzare tale stimatore in funzione della temperatura di cella o dello stato di carica.

Inoltre, nel caso di una batteria, lo stimatore dovrebbe considerare anche la disomogeneità termica tra le celle, cosa che implica l'utilizzo nel modello di una rete termica più complessa di quella presentata per la singola cella.

Infine, nel presente lavoro si è sempre impiegato stimatori dello stato di carica di tipo assoluto, cioè calcolati rispetto a un riferimento ben preciso, ma che non tengono conto della variazione della capacità effettivamente estraibile in

funzione della corrente e della temperatura. Sarebbe quindi molto utile andare a sviluppare uno stimatore dello stato di carica rivolto all'utente, che comunichi in maniera immediata quanta capacità residua è effettivamente rimasta.

10. Appendice A

10.1 Cenni teorici sulla spettroscopia d'impedenza

Per poter considerare in maniera corretta i risultati che si possono ottenere mediante la spettroscopia d'impedenza è bene illustrare brevemente alcuni dei suoi aspetti teorici di base. Tale premessa è necessaria anche per poter confrontare con cognizione di causa i dati ottenuti mediante tale tecnica con quelli ottenuti mediante la parametrizzazione delle celle effettuata con strumentazione tradizionale.

10.1.1 Principi di funzionamento

La spettroscopia d'impedenza è una tecnica che tipicamente viene utilizzata per caratterizzare i materiali e i diversi componenti presenti in dispositivi come le celle elettrochimiche o le celle a combustibile. Essa può essere applicata sia al singolo componente, come un elettrodo o l'elettrolita, sia alla cella elettrochimica complessiva.

Essenzialmente utilizzare l'EIS consiste nel ricavare il diagramma di Nyquist dell'oggetto in esame, lungo una determinata banda dello spettro. Per fare ciò si va ad applicare un segnale in ingresso e si misura l'uscita conseguente.

In generale la trattazione matematica di tale relazione ingresso-uscita, a causa di fenomeni di tipo capacitivo e/o induttivo presenti nella maggior parte degli oggetti in esame, nel dominio del tempo è di non semplice trattazione, in quanto bisogna ricorrere a equazioni differenziali.

Per una trattazione più agevole conviene quindi spostarsi nel dominio della frequenza in modo da poter trattare anche i dispositivi composti da più elementi, le cui equazioni costitutive nel dominio del tempo sarebbero estremamente complesse da risolvere. Infatti, tale scelta permette poi di ricavare delle relazioni di stampo algebrico sulla falsariga della legge di Ohm, permettendo così di affrontare in maniera relativamente semplice anche sistemi complessi [34].

Si utilizza quindi la trasformata di Fourier dei segnali d'ingresso e uscita per poter ricavare l'impedenza $Z(j\omega)$ a una data pulsazione ω .

La trasformata di Fourier permette quindi di passare da relazioni di tipo differenziale a relazioni di tipo algebrico in campo complesso, a patto che il sistema in esame soddisfi le condizioni di linearità, causalità e stazionarietà.

Tali condizioni, specie la linearità, spesso non sono verificate per i sistemi elettrochimici, e quindi per poter utilizzare in maniera appropriata la tecnica dell'EIS bisogna effettuare le misure in diversi punti del sistema. Agendo così si sta supponendo che muovendosi nell'intorno di ogni punto considerato si possa ritenere accettabile l'approssimazione che si commette andando a linearizzare il sistema in tale punto.

A livello pratico si dà all'oggetto in esame una successione di segnali sinusoidali a frequenze diverse in modo che vadano a coprire la porzione di spettro d'interesse. Se il segnale in ingresso è di corrente, si parla di GEIS (Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy), mentre se l'ingresso sono sinusoidi di tensione si parla di PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy).

Nell'attività sperimentale svolta ci si è serviti della tecnica della GEIS, giacché le celle elettrochimiche sono dei generatori di tensione. Se si operasse una PEIS si perderebbe il controllo della corrente, poiché si metterebbero in parallelo due generatori di tensione, e si andrebbe così a danneggiare la cella.

10.1.2 Diagramma di Nyquist

I risultati forniti dalla spettroscopia d'impedenza sono in sostanza l'andamento dell'impedenza dell'oggetto in esame al variare della pulsazione, e quindi della frequenza, del segnale in ingresso.

Essi possono essere efficacemente riassunti nel diagramma di Nyquist, storicamente definito avere sull'asse delle ascisse la parte reale dell'impedenza e su quello delle ordinate la parte immaginaria. In campo elettrochimico, avendo a che fare con elementi che presentano comportamenti di stampo essenzialmente ohmico-capacitivo, si adotta però la convenzione di riportare sull'asse delle ordinate l'opposto della parte immaginaria dell'impedenza.

Tale accorgimento consente di avere grafici sperimentali disposti prevalentemente nel primo quadrante, almeno per il range di frequenza d'interesse in tali applicazioni, il cui limite superiore tipicamente non supera il kHz.

Da notare che nel diagramma di Nyquist si perde l'informazione relativa alla frequenza.

Per poter interpretare correttamente i diagrammi di Nyquist che si ricavano mediante l'EIS e poterli confrontare con i risultati precedentemente ottenuti, è bene richiamare quali sono gli andamenti della risposta in frequenza di un semplice resistore ideale, di un gruppo RC parallelo e della loro combinazione. La risposta del primo è semplicemente un punto fisso sull'asse reale di ascissa pari al valore della resistenza del resistore, e quindi è indipendente dalla frequenza.

L'impedenza di un gruppo RC parallelo ideale, e quindi il rispettivo diagramma di Nyquist, invece è funzione della pulsazione ω , e a patto di esaminare una banda dello spettro sufficientemente ampia, è una semicirconfenza passante per l'origine e centrata sull'asse reale, come illustrato nella figura seguente.

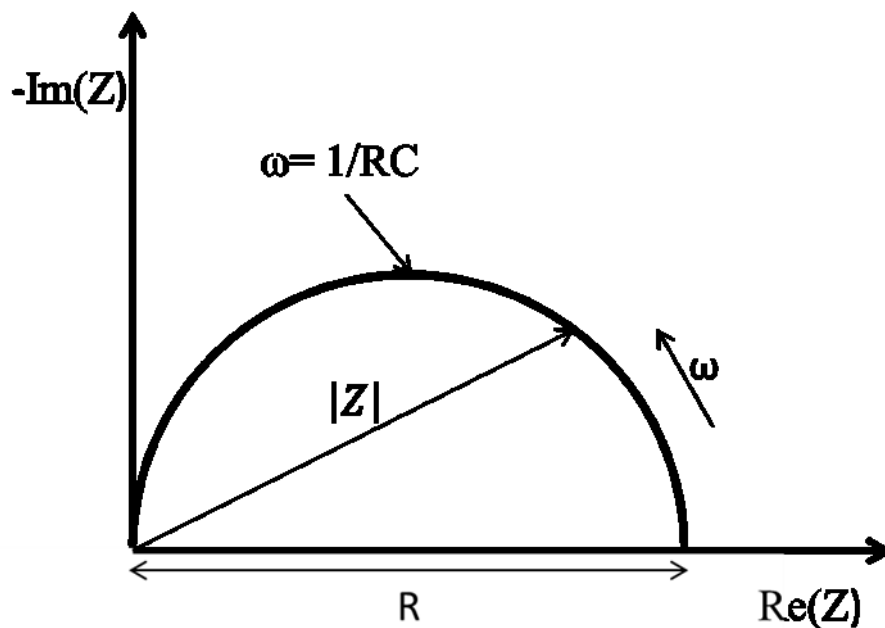


Figura 10.1: Diagramma di Nyquist di un gruppo RC parallelo ideale

Tale andamento grafico dell'impedenza è facilmente dimostrabile [36]:

$$\begin{aligned}
 Z(j\omega) &= R + \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \frac{\frac{1}{R} - j\omega C}{\frac{1}{R} - j\omega C} = \\
 &= \frac{R - j\omega CR^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = R \frac{1 - j\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

Questa formulazione nel diagramma di Nyquist corrisponde per l'appunto a una semicirconferenza passante per l'origine, centrata sull'asse delle ascisse e tale che nel punto in cui raggiunge il suo valore massimo dell'ordinata, pari a $R/2$, la pulsazione vale $1/\tau$, dove τ è la costante di tempo associata, pari al prodotto R per C .

Da notare che ad alte frequenze l'impedenza del gruppo RC tende a zero, in quanto il condensatore assume il comportamento di un cortocircuito, mentre a basse frequenze ci si riconduce al caso di un semplice resistore, poiché il condensatore diventa un circuito aperto.

Si può quindi facilmente dimostrare che la risposta in frequenza nel diagramma di Nyquist di un resistore, caratterizzato da una resistenza R_0 , in serie a un gruppo RC parallelo sarà pari alla semicirconferenza relativa a tale gruppo RC traslata lungo l'asse reale di una quantità R_0 .

Nel caso in cui siano presenti due gruppi RC parallelo in serie al resistore R_0 , come avviene nel modello del secondo ordine, si ha il seguente comportamento. Se le costanti di tempo associate dei due gruppi RC differiscono tra di loro per più di due ordini di grandezza, si avranno due semicirconferenze nettamente distinguibili e adiacenti sull'asse reale, traslate di R_0 dall'origine.

Nel caso invece in cui i due gruppi RC abbiano costanti di tempo che differiscono per meno di due ordini di grandezza si avrà un andamento meno regolare, dovuto al fatto che le due semicirconferenze nel diagramma di Nyquist vanno a sovrapporsi parzialmente, dando luogo a una figura che appare "deformata".

In [34], [37] però si evidenzia come i diagrammi di Nyquist ottenuti dalle prove effettuate su celle elettrochimiche si discostino in maniera significativa da quelli degli elementi circuitali appena illustrati.

Infatti, ad alta frequenza l'impedenza misurata assume comportamenti induttivi, andando a spostarsi nel quarto quadrante (per come è stato definito il diagramma di Nyquist). Scendendo di frequenza ci si riporta nel primo quadrante, ma l'andamento disegna archi di circonferenza con centro nel quarto quadrante, spesso parzialmente sovrapposti tra di loro. Infine, a frequenze estremamente basse, la risposta assume un andamento di tipo rettilineo caratterizzato da una pendenza di 45° .

Nella figura seguente è riportato in maniera qualitativa un tipico andamento di un diagramma di Nyquist di una cella elettrochimica.

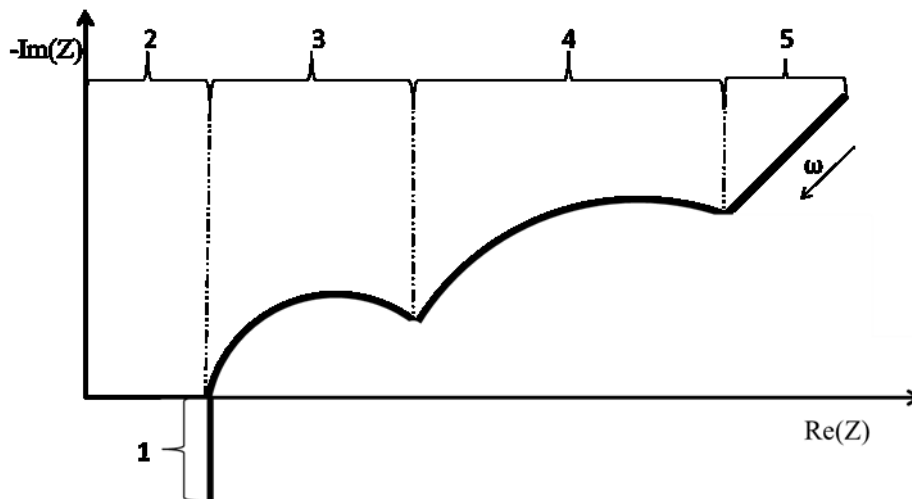


Figura 10.2: Diagramma di Nyquist qualitativo tipico di una cella elettrochimica

In tale figura si possono andare a individuare, almeno a livello ideale, alcune zone ben distinte del diagramma di Nyquist. In letteratura si è cercato di dare un significato fisico a ognuna di queste zone [37], secondo il seguente schema:

- la zona 1, cioè quella alle frequenze più elevate, descrive l'induttanza associata agli elementi metallici presenti nella cella e nel circuito di misura e non è quindi da riferirsi solamente al dispositivo sotto esame;
- la zona 2, che in realtà è solamente il punto di intersezione della risposta in frequenza con l'asse reale, è dovuto alla resistenza ohmica che l'insieme costituito da collettori di corrente, elettrolita, materiali attivi e separatore oppone alla circolazione della corrente;

- l'arco 3 è associato al SEI, lo strato passivante che si forma all'interfaccia tra elettrodo negativo ed elettrolita durante i cicli di condizionamento della cella;
- l'arco 4 è dovuto alla resistenza che gli elettrodi oppongono al trasferimento di carica e alla capacità ad essi associata, in quanto essi è come se fossero le armature di un condensatore il cui dielettrico è l'elettrolita;
- la zona 5, che si manifesta a frequenze estremamente basse, è legata ai fenomeni di diffusione nei materiali attivi.

Quanto appena illustrato ha carattere puramente indicativo, in quanto spesso i risultati che si ottengono dalle prove sperimentali non presentano zone così ben definite e facilmente distinguibili tra di loro.

In generale si ritiene che tale comportamento delle celle sia dovuto al fatto che si è in presenza di elementi a parametri distribuiti e non concentrati come si presupporrebbe utilizzando circuiti equivalenti con elementi finiti ideali.

In letteratura [34] sono stati presentati alcuni elementi circuitali che si discostano da quelli classici, come possono essere un resistore o un condensatore, e che sono in grado di descrivere tali andamenti sperimentali dei diagrammi di Nyquist.

Essi presentano il pregio di poter approssimare molto bene i diagrammi di Nyquist delle celle ottenuti sperimentalmente, ma di contro non possiedono un'anti-trasformata di Laplace. Tale mancanza implica quindi che non è possibile trasferire tali parametri dal dominio della frequenza a quello del tempo senza ricorrere a delle approssimazioni [38].

Per descrivere gli archi di circonferenza presenti nelle zone 3 e 4 in Figura 10.2 è stata introdotta l'impedenza ZARC:

$$Z_{ZARC} = \frac{1}{\frac{1}{R} + (j\omega)^{\psi\theta}} \quad (10.2)$$

Essa è costituita dal parallelo tra un resistore ideale R e un elemento a fase costante, noto anche come CPE (Constant Phase Element):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\psi\theta}} \quad (10.3)$$

Il fattore di depressione ψ ha valori compresi tra 0 e 1, mentre θ è una capacità generalizzata. Si può notare che se ψ e θ sono uguali a 0 l'impedenza Z_{ARC} si riduce a un semplice resistore ideale, mentre se ψ è uguale a 1 ci si riporta al caso di un semplice gruppo RC parallelo, con capacità pari a θ .

Il significato geometrico di ψ è legato all'angolo che l'asse reale forma con la retta congiungente il centro della circonferenza che meglio approssima il diagramma di Nyquist dell'impedenza Z_{ARC} , come illustrato nella figura di seguito.

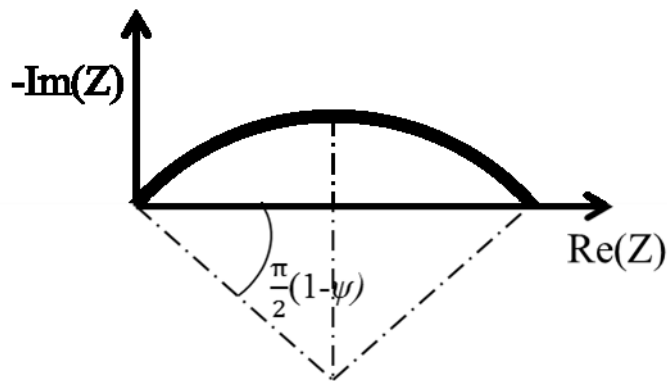


Figura 10.3: Significato geometrico del fattore di depressione ψ

Dal punto di vista fisico avere ψ diverso da 1 significa che non si può attribuire alla costante di tempo un unico valore, in quanto si è in presenza di elementi distribuiti, ma solamente stabilirne un valore medio intorno al quale i valori che assume si distribuiscono [34].

L'altro elemento che s'introduce in letteratura è l'impedenza di Warburg Z_W . Essa è definita nella maniera seguente:

$$Z_W = R \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\theta})}{\sqrt{j\omega\theta}} \quad (10.4)$$

Il digramma di Nyquist dell'impedenza di Warburg ha un andamento rettilineo inclinato di 45° e quindi essa viene spesso utilizzata per rappresentare i fenomeni di diffusione che hanno luogo a bassissime frequenze.

Come già detto, per trasferirsi dal dominio della frequenza a quello del tempo, bisogna approssimare questi elementi circuitali.

In [38] s'illustra come un'impedenza ZARC possa essere approssimata mediante una catena di gruppi RC parallelo posti in serie tra loro, così come l'impedenza di Warburg, la quale richiede però anche un resistore aggiuntivo posto lungo tale catena. Ovviamente più gruppi RC si utilizzano, migliore sarà in genere l'approssimazione ottenibile.

11. Appendice B

Nella presente appendice si calcolano le diverse incertezze associate alle misure, dirette o indirette, effettuate nel corso dell'attività sperimentale. S'indicano inoltre le incertezze riguardanti il calcolo dei parametri dei circuiti equivalenti che modellizzano le celle.

11.1 Incertezze delle misure

Tali incertezze sono da imputarsi al non avere a disposizione strumenti ideali, quindi esenti da errori, ma dispositivi reali.

Nelle prove realizzate mediante la postazione situata presso RSE s.p.a. si misurano le seguenti grandezze fisiche: corrente, temperatura, tempo e tensione. Escluso la corrente elettrica, sono tutte misure dirette, soggette a un'incertezza assoluta dipendente unicamente dallo strumento di acquisizione dati.

La corrente elettrica è una misura derivata perché è determinata attraverso l'uso della legge di ohm, applicata allo shunt utilizzato (0,5 mΩ, C1=0,5).

Di seguito sono riportati i procedimenti con cui sono state ricavate le incertezze.

Il valore della tensione di uscita è soggetta a una semi-ampiezza pari a:

$$\Delta(V) = 0,037\% \cdot V + 0,0035\% \cdot f_s \quad (11.1)$$

In cui V è il valore di tensione letto e f_s è il fondo scala impostato. Ipotizzando che la distribuzione di probabilità dello scarto quadratico medio sia costante e di utilizzare un fattore di copertura k pari a 2 (in modo da avere un livello di confidenza del 95.2%) si ottiene un'incertezza assoluta pari a 0.002 V per la tensione di uscita della cella quando il valore letto è 4.2 V e 0.04 mV per la tensione sullo shunt corrispondente ad una corrente di prova pari a 80 A. I valori riportati riguardano i massimi valori di tensione e corrente che si possono avere, nelle prove che verranno di seguito illustrate.

Il calcolo dell'incertezza assoluta si è ricavato dalla seguente formula:

$$u(V) = \frac{\Delta(V)}{\sqrt{3}} \cdot k \quad (11.2)$$

Il tempo con cui si campiona è caratterizzato da una variazione, dichiarata dal costruttore, inferiore a sessanta secondi al mese. La semi-ampiezza dell'arco di tempo misurato si determina quindi dividendo la variazione di sessanta secondi per il numero di secondi in un mese e moltiplicando il rapporto per il numero di secondi presenti nell'arco di tempo misurato. Nota la semi-ampiezza si può calcolare l'incertezza assoluta con la stessa formula utilizzata per la tensione.

L'incertezza della misura della temperatura si può considerare dipendente unicamente dalla termocoppia utilizzata, in quanto l'incertezza dell'acquisitore dati è molto inferiore a quella della termocoppia. In questo caso dal relativo datasheet si può ricavare l'accuratezza, che per una termocoppia di classe 2 corrisponde a $0.0075 \cdot T$, dove T è la temperatura misurata. Nota l'accuratezza, si calcola l'incertezza analogamente a prima, che a 40°C è pari a 0.35°C .

Per il calcolo dell'incertezza della corrente elettrica si dovrà utilizzare la formula dell'incertezza composta, che nel caso in esame è la seguente:

$$u(I) = \frac{1}{R} \sqrt{u^2(V) + u^2(R) \cdot I^2} \quad (11.3)$$

Dove I è la corrente ricavata dal rapporto tra V e R , R è il valore della resistenza di shunt, $u(V)$ è l'incertezza della tensione sulla shunt, $u(R)$ è l'incertezza della resistenza dello shunt e $u(I)$ è l'incertezza della corrente elettrica. L'incertezza della resistenza dello shunt si ricava moltiplicando il valore della sua classe per il valore della resistenza e dividendo per cento.

Nelle tabelle seguenti si riportano i valori delle incertezze di misura relative a varie condizioni di funzionamento che si possono incontrare nel corso delle prove eseguite.

Tabella 11.1: Incertezze assolute delle misure di tensione

V_{cella} [V]	2.7	3.5	4.2
$u(V_{cella})$ [mV]	1.36	1.70	2.00

Tabella 11.2: Incertezze assolute delle misure di corrente

I_{cella} [A]	20	40	80
V_{shunt} [V]	0.01	0.02	0.04
$u(V_{shunt})$ [V]	4.5e-05	4.9e-05	5.8e-05
$u(I)$ [A]	0.13	0.22	0.42

11.2 Incertezze dei parametri

Per calcolare il valore di R_0 si è impiegata la legge di Ohm, come si evince in (3.6), quindi l'incertezza $u(R_0)$ di tale stima è direttamente legata all'incertezza di misura degli strumenti e all'ampiezza della corrente e della tensione utilizzate per tale misura, secondo la seguente relazione:

$$u(R_0) = \sqrt{\frac{u^2(\Delta V)}{\Delta I^2} + u^2(\Delta I) \frac{\Delta V^2}{\Delta I^4}} \quad (11.4)$$

Questo significa che l'incertezza sulla resistenza è inversamente proporzionale all'ampiezza del gradino di corrente. Si è così scelto di fare scariche relativamente brevi a corrente nominale, piuttosto che scariche più lunghe caratterizzate però da ampiezze del gradino più contenute, dovendo ogni gradino scaricare la stessa capacità.

Non si è operata la prova di parametrizzazione con correnti superiori, in quanto tale scelta avrebbe provocato un eccessivo riscaldamento della cella durante le scariche, rendendo così meno vera l'ipotesi di operare a temperatura costante durante la prova.

Nella tabella seguente sono riportate le incertezze relative a R_0 per diversi valori dell'ampiezza del gradino di corrente.

Tabella 11.3: Incertezze assolute di R_0 al variare della corrente

I_{cella} [A]	20	40	80
$u(R_0)$ [mΩ]	0.28	0.12	0.058

Discorso del tutto analogo si può fare per il calcolo di R_I nel modello del 1° ordine e di R_{I2} nel modello del 2° ordine, che sono coincidenti tra di loro, nel cui calcolo si hanno delta di corrente e di tensione simili a quelli di R_0 .

Per quanto riguarda le incertezze relative ai parametri ottenuti mediante la spettroscopia d'impedenza ci si deve rifare a quanto dichiarato dal costruttore dei dispositivi utilizzati. Infatti, l'impedenza calcolata viene fornita direttamente dallo strumento, così come l'incertezza ad essa associata. Nel range considerato durante l'attività sperimentale essa è pari all'1% sul modulo e a 1° sulla fase.

Bibliografia

- [1] P. A. T. Y. T.Kousksou, "Energy storage: Applications and challenges," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, no. 120, pp. 59-80, 2010.
- [2] EPRI, Palo Alto, CA, and the U.S. Department of Energy, Washington, DC, "EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission & Distribution Applications," 2003.
- [3] E.Tironi, *Appunti alle lezioni di impianti elettrici*, Clup Editore, 2011.
- [4] N. G. Nirmal-Kumar C. Nair, "Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration," *Energy and Buildings*, no. 42, pp. 2124-2130, 2010.
- [5] G. D. L. C. N. E. A. R. A. S. Lilia Consiglio, "Performances of the first Electric Storage System of Enel Distribuzione," 2012.
- [6] P. P. P. N.S. Wade, "Evaluating the benefits of an electrical energy storage system," *Energy Policy*, no. 38, pp. 7180-7188, 2010.
- [7] *Norma IEC 61000-2-1, approvata dal CENELEC come EN 61000-2-1.*
- [8] M. F. M. S. S. H. W. B. Roger C. Dugan, *Electrical Power Systems Quality*, McGraw-Hill, 2004.
- [9] Terna, *Codice di rete, appendice a.15.*
- [10] L. G. S. Jason Leadbetter, "Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity," *Journal of Power Sources*, no. 216, pp. 376-386, 2012.
- [11] J. L. M. P. A. T. Paul Butler, "Energy Storage Opportunities Analysis Phase II Final Report A Study for DOE Energy Storage Systems Program," Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2002.
- [12] Autorità per l'energia elettrica e il gas, "Mercato dell'energia elettrica: revisione delle regole per dispacciamento, orientamenti finali," 2013.

- [13] P. S. S. F. Codecà, *Lithium-Ion batteries for electric vehicles*, VDM Verlag, 2010.
- [14] J. K. B. W. A. Nottrott, "Energy dispatch schedule optimization and cost benefit analysis for grid-connected, photovoltaic-battery storage systems," *Renewable Energy*, no. 55, pp. 230-240, 2013.
- [15] J. J. I. G. P. C. James M. Eyer, "Energy Storage Benefits and Market Analysis Handbook: A Study for the DOE Energy Storage Systems Program," Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2004.
- [16] C. N. S. R. G. S. Morris Brenna, "Electrical Energy Storage in Smart Grid: black-start study using a Real-Time Digital Simulator," 3rd IEEE International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation Systems (PEDG), 2012.
- [17] Terna, *Codice di rete, appendice a.19*.
- [18] T. F. J. N. M. Doyle, "Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 6, no. 140, pp. 1526-1533, 1993.
- [19] M. J. B. Haverkort, "Which battery model to use?," *IET Software*, no. 3, pp. 445-457, 2009.
- [20] J. M. J. Manwell, "Lead acid battery storage model for hybrid energy systems," *Solar Energy*, no. 50, pp. 399-405, 1993.
- [21] B. H. M. R. Jongerden, "Battery Modeling," Technical Report TR-CTIT-08-01, Centre for Telematics and Information Technology, University of Twente, 2008.
- [22] S. V. D. Rakhmatov, "An analytical high-level battery model for use in energy management of portable electronic systems," *Proc. Int. Conf. Computer Aided Design (ICCAD'01)*, pp. 488-493, 2001.
- [23] C. a. R. Rao, "Pulsed battery discharge in communication devices," Proceedings of the 5th International Conference on Mobile Computing and Networking, 1999.
- [24] R. R. C. Chiasserini, "A model for battery pulsed discharge with recovery effect," in *Wireless Communications and Networking Conference*, 1999.

- [25] R. R. C. Chiasserini, "Improving battery performance by using traffic shaping techniques," *IEEE J. Sel. Areas Commun.*, vol. 7, no. 19, pp. 1385-1394, 2001.
- [26] G. S. A. K. N. N. V. Rao, "Battery model for embedded systems," in *Proceedings of the 18th International Conference on VLSI Design held jointly with 4th International Conference on Embedded Systems Design (VLSID'05)*, Washington DC, 2005.
- [27] S. L. R. A. D. Lijun Gao, "Dynamic Lithium-Ion Battery Model for System Simulation," *IEEE Transactions On Components And Packaging Technologies*, vol. 25, no. 3, pp. 495-505, 2002.
- [28] S. Buller, "Impedance-based Simulation Models for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems," in *Aachener Beiträge ISEA Band 31 Shaker Verlag GmbH*, Aachen, 2003.
- [29] R. X. J. F. Hongwen He, "Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach," *Energies*, vol. 4, pp. 582-598, 2011.
- [30] W. Q. Taesic Kim, "A Hybrid Battery Model Capable of Capturing Dynamic Circuit Characteristics and Nonlinear Capacity Effects," *IEEE Transactions On Energy Conversion*, vol. 26, no. 4, pp. 1172-1180, 2011.
- [31] Y. W. P. B. Balbuena, "Lithium-Ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase," 2004.
- [32] Ricerca sul Sistema Energetico - RSE SpA, L'accumulo di energia elettrica, Milano: IL MELOGRANO Editore srl, 2011.
- [33] X. Z. M. C. G. B. L. A. n. S. Myounggu Park, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, 2010.
- [34] J. R. M. Evgenij Barsoukov, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Hoboken, New Jersey.: Wiley-Interscience, 2005.
- [35] C. Vercellis, Business Intelligence, McGraw-Hill, 2005.
- [36] M. Madou, *Electrochemistry MAE-295*, UCI, 2012.

- [37] M. M. K. S. C. W. T. S.-G. D. S. D. Andre, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5334-5341, 2011.
- [38] M. K. H. T.-G. D. D. Andrea, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling," *Journal of Power Sources*, 2010.
- [39] R. S. N. S. Paolo Bolzern, *Fondamenti di controlli automatici*, McGraw-Hill, 2008.