

Università degli Studi di Padova

Scuola di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione
Corso di laurea triennale in Ingegneria Elettronica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Batterie per accumulo energetico: tecnologie e rilievi sperimentali

Test funzionali e tempi di assestamento

Batteries for energy storage: technologies and experimental tests

Functional tests and setting times

Candidato:

Marco Buonomo
matr: 599892

Relatore:

Prof. Paolo Tenti

Correlatore:

Ph.D Marco Stellini

A Evelyn

Sommario

Studio degli accumulatori e dei loro modelli, con particolare attenzione alla tecnologia al piombo-acido, mantenendo uno sguardo rivolto verso lo stoccaggio dell'energia come può avvenire nelle *Smart Grids*.

Nel lavoro svolto assieme ad *Enrico Davanzo* viene eseguita una caratterizzazione ed analisi su degli accumulatori di tipo *VRLA*, esponendo i vari test effettuati e i loro risultati. Verranno qui trattati principalmente i test riguardanti i tempi di assestamento e il conseguente errore sulla determinazione dello stato di carica, e il comportamento degli accumulatori in un ipotetico scenario di uso giornaliero ripetitivo.

Verrà inoltre preso in analisi un alternativo metodo di caratterizzazione denominato *Two-pulse method*.

Mentre un'altra parte di test, riguardanti lo studio dei rendimenti e le varie considerazioni sugli andamenti di carica e scarica verrà descritta nella tesi scritta del mio collega.

Indice

Introduzione	1
1 Accumulatori	3
1.1 Introduzione agli accumulatori	3
1.2 Caratteristiche e parametri fondamentali	4
1.3 Principali tipi di accumulatori	10
1.3.1 Accumulatori al ferro-nichel	10
1.3.2 Accumulatori al nichel-cadmio	11
1.3.3 Accumulatori al nichel-metalloidruro	12
1.3.4 Batterie agli ioni di litio	13
1.3.5 Accumulatori al Piombo acido	14
1.4 Sistemi di accumulo nelle smart-grids	16
2 Modellistica	19
2.1 Introduzione alla modellistica	19
2.2 Modelli generici delle batterie	19
2.2.1 Modello base	20
2.2.2 Modelli matematici	20
2.2.3 Modello RC e modello equivalente di Thevenin	22
2.2.4 Modello con impedenza	23
2.2.5 Modelli runtime	24
2.2.6 Modellazione adattiva	25
2.2.7 Altri modelli, e come ottenerli	25
2.3 Modelli delle batterie al piombo acido	27
2.3.1 Modello di Sheperd nelle batteria al piombo acido	27
2.3.2 Legge di Puekert	27
2.3.3 Modello runtime per la tecnologia al piombo acido	28
2.3.4 Modello della sovracorrente	29
2.3.5 Modello del terzo ordine	30
2.3.6 Stima del SoC tramite la resistenza interna	32
2.3.7 Altri modelli	33
3 Banco di lavoro	35
3.1 Laboratorio	35
3.2 Set up di misura	35
3.2.1 Accumulatori	35
3.2.2 Alimentatori	36
3.2.3 Carichi	36
3.2.4 Multimetri	37
3.2.5 Cablaggi, misura della temperatura e sicurezza	37
3.3 Sistema di acquisizione dati	38

3.3.1	VI Labview	39
4	Test effettuati	43
4.1	Introduzione ai test di laboratorio	43
4.2	Test Giornaliero	43
4.2.1	Descrizione del test	44
4.2.2	Risultati e dati raccolti	46
4.2.3	Considerazioni	47
4.3	Test dei tempi di assestamento	48
4.3.1	Descrizione del test	48
4.3.2	Risultati e dati raccolti	48
4.3.3	Considerazioni	53
4.4	Two-pulse test	54
4.4.1	Two-Pulse Method	54
4.4.2	Descrizione del test	56
4.4.3	Risultati e dati raccolti	57
4.4.4	Considerazioni	63
	Conclusioni	65
	Bibliografia	67
	Elenco delle figure	69

Introduzione

Le batterie o celle galvaniche, nate nel 1799 grazie ad Alessandro Volta,

(immagine di repertorio: figura 1) sono state per anni l'unica sorgente di energia elettrica, fino all'invenzione della dinamo nel 1869.

Il loro primo grande sviluppo fù dato da John Frederic Daniell nel 1836, il quale introdusse la *pila di Daniell*, in grado di eliminare l'effetto di polarizzazione¹ che si verificava nella pila di Volta con l'introduzione delle semicelle; le quali portavano con se anche il beneficio di renderne la costruzione molto facile semplificando di conseguenza anche la rappresentazione e il funzionamento delle batterie stesse.

Questa concezione aprì le porte ad un immensa evoluzione nel campo, portando con sé diverse tecnologie e aree di applicazione, tra cui rientra anche lo stoccaggio di energia da fonti rinnovabili. Questo contesto di applicazioni risulta particolarmente interessante anche nell'ambito delle attuali *Smart Grids*, ovvero le cosiddette reti elettriche intelligenti. In questo settore infatti è necessario saper gestire anche i momenti, aleatori, in cui viene a mancare l'energia fornita da fonti rinnovabili; basti pensare ad un impianto fotovoltaico e ad un acquazzone estivo, come illustrato in un esempio in figura 2. Un corretto studio può quindi portare utilizzando delle batterie a sostenere eventuali domande di energia anche in assenza della fonte primaria di energia. Ma questo è solo

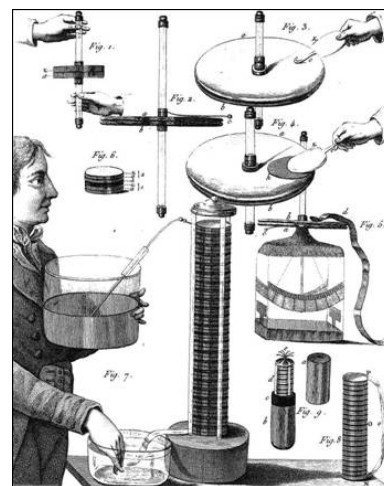


Figura 1: La pila di Volta

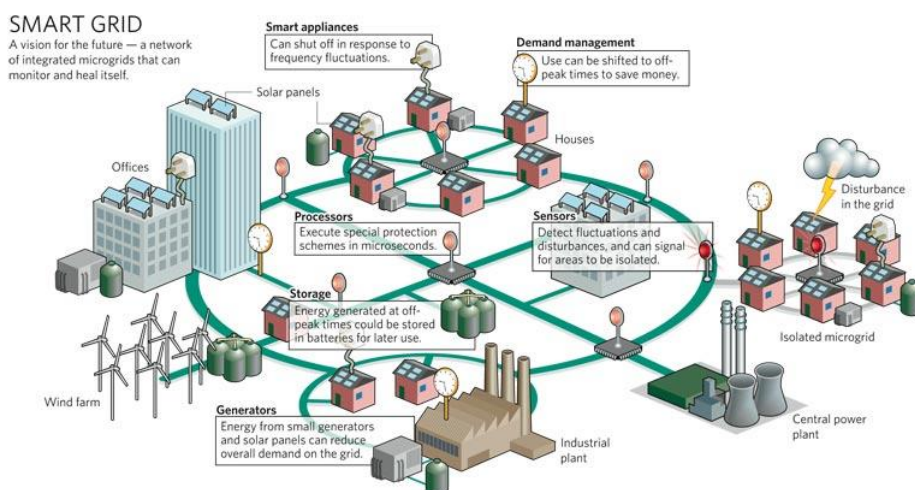


Figura 2: Esempio di SmartGrid

¹Polarizzazione, fenomeno che fa diminuire velocemente la forza elettro motrice fino ad annullarla. Nella pila di Volta era dovuto alla formazione di uno strato isolante sull'elettrodo negativo causato dalla deposizione di ioni di idrogeno.

un esempio di quelli che vengono chiamati *Sistemi di accumulo*, infatti, come si diceva, sono svariati i campi in cui questi vengono utilizzati, da un pacemaker, ai satelliti fino ad arrivare appunto alle *applicazioni terrestri* di cui fanno parte le precedenti citate Smart Grids. A sua volta i sistemi di accumulo si avvalgono di diverse tecnologie, cioè diversi tipi di batterie, che verranno nel seguito illustrate.

È quindi ovviamente necessario, per realizzare tali sistemi, avere le conoscenze sulle diverse tecnologie di accumulo, sia per poter fare la scelta adeguata sia per poter sfruttarla al meglio; per quest'ultimo motivo in seguito saranno illustrati i principali modelli matematici delle batterie. Essendo l'oggetto principale di questo testo discutere di applicazioni terrestri, quali ad esempio un impianto fotovoltaico domestico, una tecnologia che seppur datata dimostra una certa disposizione per essi sono gli *accumulatori al piombo acido*. Saranno quindi quest'ultimi che verranno analizzati in dettaglio, e sono quindi questi ad essere stati oggetto di vari test di laboratorio, finalizzati, oltre che a precisarne le caratteristiche, ad evidenziarne il comportamento in determinate situazioni. [2, 32, 33, 34]

Capitolo 1

Accumulatori

1.1 Introduzione agli accumulatori

Come già detto le batterie risalgono a più di due secoli fa, e il progresso svolto in questo campo è stato enorme, si può però fare una prima distinzione tra batterie cosiddette *primarie* e quelle *secondarie*.

Per batterie primarie si intendono quelle batterie che non permettono la ricarica, e si parla quindi di *pila*, mentre le batterie secondarie sono quelle che al contrario la permettono e sono chiamate *accumulatori*.

Per capire come funziona una pila ci si può riferire alla pila di Daniell composta da due semicelle, una in cui viene immersa una barretta di zinco su una soluzione di solfato di zinco, e un'altra dove in una soluzione di solfato di rame viene immersa una barretta di rame; le semicelle sono collegate attraverso un ponte salino¹, creando così una cella. Chiudendo esternamente il circuito con un conduttore, collegato da una parte alla barretta di zinco e dall'altra alla barretta di rame, viene a crearsi una mancanza di cariche positive nella semicella contenente il solfato di rame e un eccesso di cariche positive nell'altra semicella, grazie però al ponte salino nella cella viene mantenuta l'elettroneutralità e attraverso il conduttore, ai cui capi si è creata una differenza di potenziale (per via delle semireazioni di riduzione e di ossidazione), circola corrente dalla barretta di zinco a quella di rame.

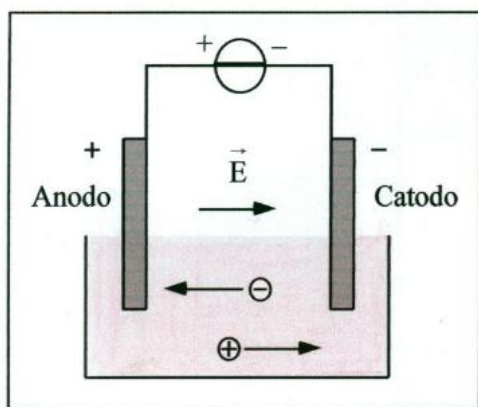


Figura 1.1: Cella elettrolitica collegata ad un generatore

Una volta però che l'energia chimica immagazzinata nella cella si esaurisce non è più possibile ottenere energia elettrica da essa, per poter quindi utilizzare più volte la stessa batteria è necessario utilizzare le batterie secondarie.

Infatti gli accumulatori sono in grado di trasformare l'energia chimica in energia elettrica, comportandosi da pila, e di trasformare l'energia elettrica in energia chimica, comportandosi cioè da celle elettrolitiche; il primo processo avviene durante la cosiddetta fase di scarica mentre il secondo durante la fase di carica. Per cella elettrolitica si intende un dispositivo in cui avviene il fenomeno dell'elettrolisi² ed è generalmente formata da l'immersione di due elettrodi, anodo e catodo in una soluzione elettrolitica (vedi figura 1.1).

¹*Ponte salino*: apparecchio che permette di collegare due semicelle mantenendo l'elettroneutralità, nella pila di Daniell è formato da una soluzione di nitrato di potassio.

²*Elettrolisi*: un insieme di fenomeni, che grazie al passaggio di corrente continua in una soluzione elettrolitica, trasformano l'energia da elettrica a chimica.

L'elettrolità è un conduttore di seconda specie, (o conduttore ionico), in cui la corrente è dovuta a un duplice passaggio di ioni positivi e negativi, e avviene quindi con un trasporto di materia, inoltre il rapporto tensione-corrente secondo la legge di Ohm è valido solo dopo un determinato valore di differenza di potenziale chiamato *potenziale di decomposizione*, il quale varia in base al tipo di elettrolita.

Per arrivare al fenomeno dell'elettrolisi, e quindi il processo di carica, è necessario fornire alla cella una tensione superiore alla forza controelettromotrice creata dalla polarizzazione chimica³. È importante sottolineare come l'elettrolita non possa essere un conduttore di elettroni altrimenti ci sarebbe un effetto di autoscarica della cella. I particolari di questi fenomeni sono trattati in modo più approfondito dal mio collega.

Ad ogni modo il processo di scarica avviene secondo lo stesso procedimento che avveniva nella pila di Daniell, infatti il Catodo, cioè l'elettrodo positivo, durante la scarica inizia il processo catodico ossia la riduzione dell'ossido (quello che nella pila di Daniell avveniva nel rame), mentre l'Anodo, che è l'elettrodo negativo, a sua volta inizia il processo anodico (zinco nella pila di Daniell) ovvero l'ossidazione (trattandosi solitamente di metallo o leghe).

Esistono tuttavia svariati tipi di accumulatori, anche di natura non elettrochimica come ad esempio i Supercapacitori⁴, e di natura elettrochimica, ovvero quelli qui trattati, che si dividono in prima battuta per il tipo di elettrolita utilizzato: acido od alcalino.

Elettrolita acido	Elettrolita Alcalino
<i>piombo</i>	<i>nichel-cadmio</i>
	<i>nichel-metalloidruro</i>
	<i>ferro-nichel</i>
	<i>zinco-argento</i>
	<i>cadmio-argento</i>
	<i>ioni di litio</i>
	<i>nichel idrogeno</i>
	<i>sodio-zolfo</i>
	<i>sodio-cloruri metallici</i>

Tra i quali quelli più importanti da un punto di vista industriale sono l'accumulatore al piombo, l'accumulatore agli ioni di litio, e quelli al ferro-nichel e cadmio-nichel che saranno analizzati più avanti.

Infine tra gli accumulatori elettrochimici esistono anche le celle a combustibile, ovvero dispositivi i quali consumano appunto del combustibile per avere una reazione di ossidoriduzione e produrre così energia elettrica.[2, 5]

1.2 Caratteristiche e parametri fondamentali

Esistono molteplici parametri per confrontare gli accumulatori, e prima di iniziare a confrontarli è opportuno descriverli.

Quando si pensa ad un accumulatore, o ancora più in generale ad una batteria, come prima cosa si desidera sapere quanta energia possiede, questo dato è espresso in un certo modo dalla sua *capacità*.

Si inizierà quindi la descrizione a partire da tale parametro.

³Polarizzazione chimica: fenomeno di trasformazione di natura chimica agli elettrodi di una cella elettrolitica.

⁴Supercapacitore: è un condensatore con una capacità di molto superiore ai condensatori comuni.

Capacità

Si è detto che la capacità definisce in un certo senso la quantità di energia che è possibile immagazzinare in un accumulatore, questo perchè con essa non si intende direttamente l'energia espressa in *Joule*, ma bensì la quantità di *Ah* che una cella può fornire ad una determinata temperatura (solitamente temperatura ambiente).

Inizialmente questo può portare a grossi fraintendimenti se non vengono date indicazioni più precise. Infatti, come prima cosa, è necessario indicare qual'è la tensione *nominale* ai morsetti dell'accumulatore, e in conseguenza a questa qual'è la tensione di *cut-off* in cui la batteria viene considerata scarica. Ciò perchè la batteria durante la fase di scarica abbassa tipicamente il suo valore di tensione, e questo è considerato quindi il riferimento principale per capire se è carica o scarica. La tensione di cut-off è di norma intorno ai 2/3 della tensione di *piena carica*.

Oltre a questi parametri per definire la capacità di una batteria è necessario indicare anche il tempo in cui questa riesce a fornire una certa quantità di *Ah*, viene quindi introdotta la **capacità nominale** relativa ad un periodo di scarica fissato (tale valore è deciso dalle normative europee in merito), potendo così confrontare batterie con la stessa tensione nominale ma di dimensioni diverse.

Questo valore viene indicato in *Ah* con C_x ove x indica il tempo in ore, generalmente per le batterie al piombo la capacità nominale è indicata come C_{10} mentre ad esempio per gli accumulatori al Nichel-Cadmio in C_5 . Si può calcolare tale valore per qualsiasi tempo di scarica secondo la seguente:

$$C_t = \int_0^t I(t)dt \quad [Ah] \quad (1.1)$$

Ne segue che la capacità espressa in *Wh*, secondo la stessa dicitura diventa:

$$C_t = \int_0^t E(t)I(t)dt \quad [Wh] \quad (1.2)$$

Queste relazioni mettono in evidenza la pesante influenza con la corrente di scarica, che è solitamente indicata con la notazione di C_r , in cui r è strettamente legata alla corrente di scarica con cui viene indicata la *capacità nominale*. Per fissare le idee si prenda ad esempio una batteria con una *capacità nominale* $C_{10} = 100Ah$ ottenuta con una corrente di scarica costante $I_s = 10A$, si avrà quindi che $C_r = 0.1$. In formule, relative alla capacità nominale:

$$C_r = \frac{I}{C_{nominale}} \left[\frac{A}{Ah} \right], \quad [h^{-1}] \quad (1.3)$$

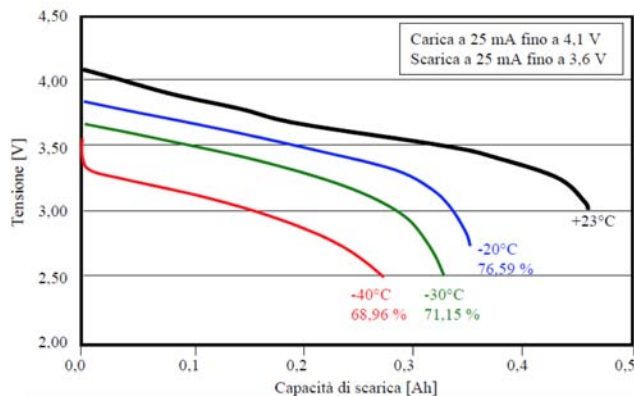


Figura 1.2: C vs T in una batteria al litio

problema sull'ambiente in cui andrà utilizzata la batteria, in particolare in un ipotetico scenario di stoccaggio di energia da fotovoltaico, le batterie soggette al naturale cambiamento

Bisogna fare particolarmente attenzione all'utilizzo di questo valore, in quanto non è sempre riferito alla capacità nominale (si vedrà nel seguito questa considerazione). Non si deve nemmeno sottovalutare la temperatura indicata nell'indicazione della capacità, infatti a temperature molto basse l'elettrolita può gelarsi minando le prestazioni della batteria, mentre al contrario, innalzando la temperatura le prestazioni aumentano, ma come ci si può aspettare ad alte temperature l'accumulatore può incendiarsi o detonare. Questo pone quindi un

climatico potrebbero risentirne pesantemente in inverno sia a causa del minor introito di energia da parte dello stesso impianto fotovoltaico sia a causa della riduzione delle sue prestazioni con il diminuire della temperatura. Un esempio di variazione della capacità al variare della temperatura è illustrato nella figura 1.2.

È di fondamentale importanza anche la capacità specifica, ossia la capacità dell'accumulatore per unità di massa, Ah/kg , o per unità di volume, Ah/dm^3 , fattore determinate per la scelta nell'applicazione specifica. [5, 25]

Tensione di Scarica

Si è detto che la tensione ai capi di un accumulatore tendenzialmente scende quando la batteria si scarica, ma questo non è sempre vero. Infatti la tensione ai capi della batteria è dovuta, come già detto, alle reazioni elettrochimiche delle semicelle e se queste reazioni avvengono in una distinta e differente sostanza chimica, la tensione rimane praticamente costante durante la scarica, come avviene ad esempio nella batteria di tipo Zn-Hg. Altrimenti l'accumulatore presenterà una curva di scarica tipica rispetto ai materiali con cui è formata. Avolte può anche capitare che l'elettrodo attivo interagisca con l'elettrolita creando uno strato passivo che aumenta la resistenza interna della batteria e di conseguenza aumenta la caduta di tensione; se però la corrente di scarica è sufficientemente elevata tale strato viene eliminato e la tensione si ripristina, questo è quello che viene chiamato *colpo di frusta* nelle batterie al piombo acido. [3, 4, 5]

Energia specifica e densità di energia

L'energia specifica indica quanta energia l'accumulatore può erogare per unità di massa, quindi in Wh/kg , mentre la densità specifica ne indica il rapporto per unità di volume, ovvero Wh/dm^3 .

Ad ogni modo la capacità di un accumulatore è influenzata da diversi fattori. Si osserva che mentre la *capacità specifica* non permette il confronto tra batterie con differente tensione nominale, l'energia specifica al contrario lo permette e può essere anche un valido parametro di confronto tra tecnologie diverse. [5]

Potenza specifica e densità di potenza

In questo caso essendo la *potenza erogabile* dall'accumulatore data da:

$$P_{erogabile} = V_m I \quad [W] \quad (1.4)$$

con V_m = Tensione media in scarica, si possono esprimere la potenza specifica per unità di massa e la densità di potenza rispetto al volume, rispettivamente con W/Kg e W/dm^3 . Queste informazioni possono sembrare ridondanti con quelle fornite dall'energia, ma non è sempre così, infatti questi parametri possono essere tra loro vincolati, ad esempio dalle dimensioni geometriche della cella, o indipendenti come accade nelle batterie redox al vanadio⁵. [5]

Rendimenti

Esistono tre tipi di rendimento per un accumulatore: il rendimento in tensione, in corrente ed energetico. Quello più utilizzato è il rendimento in corrente, che esprime il rapporto tra la capacità contenuta nella batteria, relativa ad esempio ad una precedente carica e quella che

⁵*Batterie redox al vanadio*: sono uno speciale tipo di batteria in cui la capacità può essere aumentata aumentando semplicemente le dimensioni della batteria; questo non influisce però sulla tensione nominale

effettivamente si riesce ad utilizzare. Questo comporta quindi delle precisazioni su come viene ottenuto, ovvero devono innanzitutto essere stabiliti i livelli di tensione di quando si inizia la carica e quando la si termina, questi valori devono rispettivamente coincidere con i valori di tensione di fine scarica e inizio scarica. Inoltre devono essere indicati i valori di temperatura e le correnti utilizzate nella carica e nella scarica.

In questo modo si può univocamente ottenere il rendimento in corrente tramite:

$$\eta_i = \frac{\int_0^{t_s} I_{scarica}(t)dt}{\int_0^{t_c} I_{carica}(t)dt} \quad (1.5)$$

Il rendimento in tensione è dato invece dal rapporto tra la tensione media in scarica e quella media in carica:

$$\eta_v = \frac{V_{mediaScarica}}{V_{mediaCarica}} \quad (1.6)$$

Questo rendimento può essere utile nel verificare lo stato della batteria.

Nonostante il rendimento in corrente sia quello più diffuso, in quanto è il più semplice da determinare, quello che fornisce maggiori informazioni è ovviamente il rendimento energetico il quale è dato:

$$\eta_e = \frac{\int_0^{t_s} I_{scarica}(t)V_{scarica}(t)dt}{\int_0^{t_c} I_{carica}(t)V_{carica}(t)dt} \quad (1.7)$$

Tuttavia non è facile ottenere con precisione questi valori, il motivo sta principalmente nel fatto che è difficile determinare la tensione di inizio scarica e di fine scarica; questo perchè esse dipendono dalla corrente di scarica dell'accumulatore. [5]

Stato di carica *SoC* e stato di salute *SoH*

Quando si utilizza una batteria si è naturalmente interessati a sapere qual'è la percentuale di carica della batteria in un determinato istante. Questa informazione è rappresentata dal **SoC** (State of Charge) ed è data dal rapporto della capacità rimanente alla batteria rispetto alla capacità nominale:

$$SoC = \frac{Ah_{rimanenti}}{Ah_{nominali}} \quad (1.8)$$

Per ricavare tale valore ci sono svariati metodi e quello più facile da applicare è il conteggio degli *Ah* (o *Wh*) sottratti durante la scarica misurando solo il tempo trascorso, facendo poi una sottrazione si ottiene la capacità residua. Questo metodo può essere applicato in modo semplice solamente nel caso in cui la corrente di scarica rimanga costante, altrimenti nel caso ad esempio di una scarica a tensione costante bisogna monitorare costantemente la corrente. Tuttavia per poter effettuare tali misure bisogna essere a conoscenza a posteriori di un precedente stato di carica, questo lo si può ottenere scaricando in parte la batteria fino ad un valore che si possa considerare noto (introducendo però un errore). Ma non solo, come si è detto, la capacità risente della corrente con cui viene scaricata la batteria. Essendo infatti il loro legame non lineare, risulta non banale stabilire quanta capacità resta effettivamente a disposizione con scariche a correnti miste.

Un metodo indipendente dalla corrente di scarica per la determinazione di tale valore è la misurazione della tensione a vuoto, ma anche questo non è privo di problematiche, legate ad una accurata conoscenza dell'accumulatore utilizzato. In determinati accumulatori è possibile creare un confronto anche tra *SoC* e peso della batteria a causa del consumo di elettrolita in scarica.

Spesso viene indicata anche la profondità di scarica **DoD**, che è data da:

$$DoD = 1 - SoC \quad (1.9)$$

Lo *State of Health*, **SoH** indica invece lo stato di vita della batteria, e viene indicato con il rapporto tra la capacità rimanente quando è carica e quella nominale:

$$SoH = \frac{C_{attuale}}{C_{nominale}} \quad (1.10)$$

Anche per la determinazione di questo parametro ci sono molteplici strategie, alcune di queste saranno analizzate nei test di laboratorio effettuati. Comunque sia ovviamente questo valore è influenzato dall'età della batteria nonché dai cicli di carica e scarica effettuati. Viene introdotto quindi anche il concetto di *vita utile* di una batteria, cioè il numero di cicli che una batteria può fornire prima che la sua capacità sia diminuita del 80% rispetto a quella nominale. [5]

Effetto memoria

Con l'*effetto memoria* si intende quel fenomeno in cui certe batterie, come ad esempio quelle al Ni-Cd, dopo venir ripetutamente caricate in seguito ad una parziale scarica, tendono a sostituire il valore della propria capacità con quello relativo alla scarica parziale, alterando così le sue prestazioni. Tale caratteristica è legata ad una alterazione dei materiali interni. Fortunatamente questa alterazione può in alcuni casi essere ricompensata tramite una serie di cicli di scarica e carica completi. [3, 4, 5]

Autoscarica

Le batterie se lasciate inutilizzate perdono con l'andare del tempo la loro carica immagazzinata, tale fenomeno prende il nome di *autoscarica* (o anche ritenzione di carica). Tale valore viene indicato anche come il tasso di capacità persa per unità di tempo, solitamente mesi o anni. L'effetto può inoltre non essere lineare, né rispetto al tempo trascorso né rispetto alla capacità immagazzinata nel momento in cui viene lasciata inerte. L'autoscarica può essere dovuta principalmente a diversi fattori:

- Effetti di corrosione tra il contatto di elettrodo ed elettrolita;
- Impurezze negli elettroliti o nell'elettrolita;
- Difetti di isolamento tra anodo e catodo;
- Alta resistenza interna;

Tra i fenomeni che invece tendono a peggiorare il fenomeno di autoscarica ci sono in particolare:

- Ricariche troppo veloci;
- Basso livello di carica nel momento in cui viene lasciata inutilizzata.

Chiaramente questo fenomeno deve essere contrastato, questo lo si fa mantenendo l'accumulatore costantemente sotto carica con una bassa corrente, sufficiente quindi a mantenere il livello di carica costante. [3, 4, 5]

Processo di carica

Si è precedentemente accennato alle ricariche veloci, e ciò merita una precisazione, infatti le batterie hanno dei *metodi* e delle determinate *modalità di ricarica*; queste non sono necessariamente troppo vincolanti ma è bene seguirne le linee guida per non avere perdita di prestazioni. Inizialmente i metodi di ricarica si distinguono in due tipi: a *corrente costante* o a *tensione*

costante. Ognuno di questi due metodi possiede a sua volta diverse categorie, per esempio la carica a corrente costante può essere fatta con una corrente ritenuta bassa cioè $0.1C^6$, alta, ovvero $0.5C$, o mista. Con carica a tensione costante si intende invece una carica in cui, a seconda della batteria, viene impostato un alimentatore ad una determinata tensione e si lascia alla batteria la gestione di quanta corrente assorbire, entro ovviamente determinati limiti impostati, fino al raggiungimento della carica.

Anche se può cambiare a seconda della tecnologia utilizzata, generalmente sono previste tre fasi, come illustrato in figura 1.3 nel seguente ordine:

1. Carica a corrente costante fino al raggiungimento dell'80% circa della carica totale, la cosiddetta **bulk charge**.
2. Progressivo diminuire della corrente fino al raggiungimento della piena carica, **tapper charge**
3. Carica a bassa corrente per compensare l'autoscarica, **trickle charge**

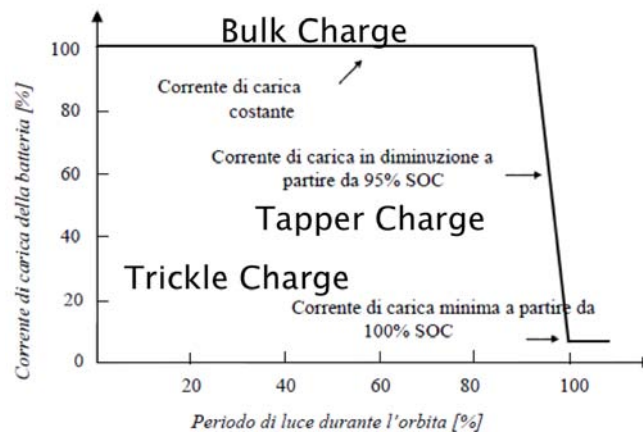


Figura 1.3: Fasi di carica

Ad ogni modo solitamente un processo di carica viene classificato in prima battuta con la sua velocità. Con carica troppo veloce si intende quindi quando viene effettuata una *bulk charge* prolungata a discapito della *tapper charge* in un modo non propriamente bilanciato. [3, 4, 5]

Sicurezza

Oltre a quanto elencato esistono altre caratteristiche degli accumulatori tra cui la loro sicurezza. Si intende cioè la emissività dei gas, sia in funzionamento standard sia quando la batteria è danneggiata, il suo comportamento in caso di incendio e la pericolosità dei materiali impiegati.⁷

Esistono infatti diversi tipi di batterie anche appartenenti alla stessa famiglia tecnologia che si differenziano proprio per alcuni di questi fattori. [5]

⁶ *C: con questa dicitura si intende che la corrente utilizzata vale $I = 0.1 * C_{nominale} / (1h)$. Esempio: $C_{nominale} = 100Ah$, $I = 10A$ allora la corrente vale $0.1C$.

⁷ Sicurezza: Tale caratteristiche sono notevolmente importanti nell'uso militare in cui le batterie testate vengono sottoposti a forti stress, ad esempio le batterie al piombo acido vengono volutamente sovraccaricate fino, ed oltre, al loro danneggiamento per valutarne il comportamento.

Smaltimento

Infine bisogna tenere in considerazione il fattore ambientale, in europa le normative oltre a vietare⁸ pile o batterie contenente un determinato livello di mercurio o cadmio, impongono dei precisi metodi di smaltimento.

Attualmente tale normativa ha superato i propri obiettivi imposti alla sua nascita, è stato ottenuto infatti nel 2011 un recupero del 95% di accumulatori industriali e di trazione, contro il 65% imposto.

1.3 Principali tipi di accumulatori

Verranno ora illustrati i principali tipi di accumulatori cercando di evidenziarne le differenze e soffermandosi in modo particolare su quelle utilizzate nelle applicazioni terrestri in particolare le batterie al piombo acido.

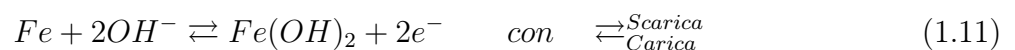
1.3.1 Accumulatori al ferro-nichel

Per iniziare si analizza l'accumulatore al ferro nichel (di cui si vede un esempio in figura 1.4) ideato da Thomas Edison e composto da un elettrodo positivo costituito da ossidi di nichel e un elettrodo negativo composto da ferro in polvere.

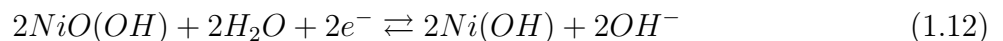
Entrambi i materiali sono pressati all'interno di una griglia di acciaio, mentre l'elettrolita è costituito da una soluzione acquosa di idrossido di potassio.

Questa tipologia di accumulatori deve essere sigillata ermeticamente altrimenti la conducibilità dell'elettrolita diminuisce a causa di una reazione di carbonatazione tra l'elettrolita e l'aria.

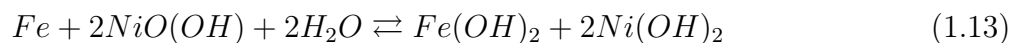
Le reazioni elettrochimiche sono all'anodo:



e al catodo:



La reazione completa è quindi data da:



Si nota che l'elettrolita non viene consumato durante la scarica, infatti il suo unico scopo è quello di rendere conduttrice la soluzione, mentre la tensione nominale fornita dalla cella è di 1.3V circa e scende fino ad 1.2V durante la fase di scarica. Non essendoci consumo dell'elettrolita il suo peso specifico non cambia con il variare della quantità di carica contenuta.

Caratteristica principale degli accumulatori al Fe-Ni è di avere un basso impatto ambientale, ma non solo, infatti promette anche una lunga durata di vita, un basso tasso di autoscarica e buone performance in termini di corrente di scarica. Possiede poi anche buone caratteristiche costruttive come peso e dimensioni non eccessivi a causa del mancato consumo dell'elettrolita rispetto ad altri tipi di accumulatori.



Figura 1.4: Accumulatore Fe-Ni

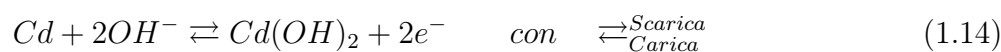
⁸norma europea sullo smaltimento: sono escluse dal divieto particolari tipi di batterie come quelle per uso militare o per applicazioni spaziali.

Tuttavia parte di questi vantaggi sono anche causa dei loro svantaggi, infatti a causa della lenta formazioni di cristalli di ferro negli elettrodi, che ne garantisce una buona durata di vita, ne risentono le prestazioni in carica, le quali sono lente. Ma la problematica maggiore relativa a queste batterie è il loro elevato costo. [2, 3]

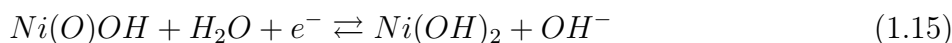
1.3.2 Accumulatori al nichel-cadmio

Le batterie al nichel-cadmio sono state sviluppate dallo svedese Waldemar Jungner, inizialmente utilizzate come batterie da trazione nella seconda guerra mondiale sono oggi tra gli accumulatori più utilizzati. Sfruttati sia nelle applicazioni domestiche di piccola potenza sia nelle applicazioni industriali o come batterie da trazione in cui è necessario un grosso quantitativo di potenza.

L'elettrodo negativo è composto dal cadmio $Cd(OH)_2$ mentre quello positivo dal nichel $Ni(OH)_2$ mentre l'elettrolita è composto da una soluzione acquosa dal 20 al 32% di idrossido di potassio e fino al 2% da idrossido di litio. Le reazioni all'anodo sono date da:



mentre al catodo:



La reazione totale è data da:



queste reazioni portano ad una tensione nominale della cella di circa 1.3V come per l'Fe-Ni. Le

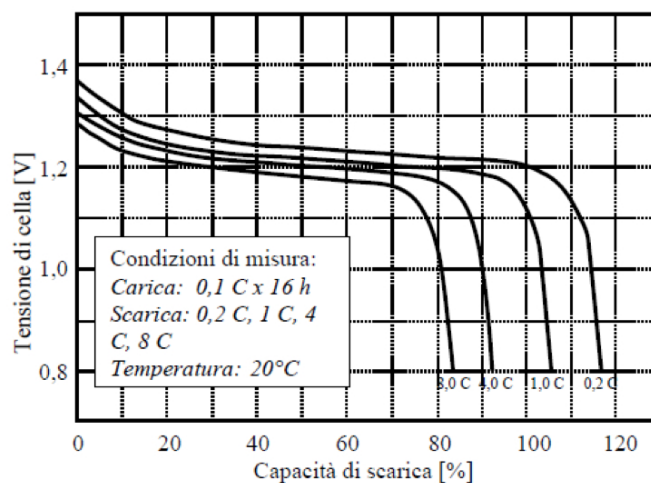


Figura 1.5: Curve di scarica batterie Ni-Cd

reazioni elettrochimiche date dalla decomposizione dell'acqua nell'elettrolita causano un'eccessiva pressione interna se viene caricata oltre una certa capacità, per risolvere questo problema viene posto un eccesso di materiale nell'elettrodo negativo chiamato anche riserva di carica. In questo modo se la batteria viene sovracaricata l'eccesso nell'elettrodo negativo permette la formazione di cadmio impedendo la produzione di idrogeno.

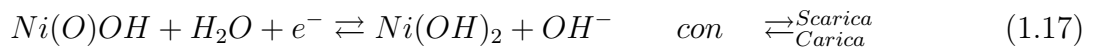
Bisogna sottolineare che durante la scarica (soprattutto per basse correnti) l'andamento della tensione rispetto allo stato di carica presenta un profilo molto piatto nel centro, come si vede in figura 1.5, rendendo difficoltoso l'utilizzo della tensione come riferimento per il SoC.

Tuttavia presenta delle caratteristiche positive, ad esempio rispetto all'accumulatore Fe-Ni presentano un livello di autoscarica più basso (tra il 5 e il 20% della carica al mese), questo perchè

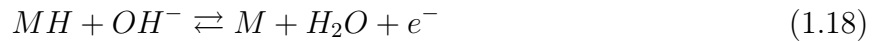
il Cadmio è attaccato meno del Ferro dall'elettrolita alcalino. Questo ha portato l'accumulatore al cadmio a sostituire quello al ferro nel corso del tempo. I suoi principali difetti sono due : il noto effetto memoria e la presenza del cadmio come materiale tossico. [1, 3, 4, 5]

1.3.3 Accumulatori al nichel-metalloidruro

La batteria NiMH, considerata anche la *green battery*, per l'assenza di materiali tossici, è nata nel 1985 dalla Philips Company e fu effettivamente introdotta nel mercato nel 1990. L'elettrodo positivo è formato da idrossido di nichel mentre l'elettrodo negativo è formato da un idruro di metallo il quale viene utilizzato come una sorgente solida di idrogeno che viene ridotto. Un tipo con una sua struttura cilindrica è rappresentato in figura 1.6. Le reazioni elettrochimiche all'elettrodo positivo sono:



mentre a quello negativo:



che in totale danno:



Dove M rappresenta l'idrogeno contenuto nella lega, mentre l' MH è l'idruro formato quando gli atomi di idrogeno tramite l'elettrolisi con l'acqua sono assorbiti dalla lega. Durante la scarica invece gli atomi di idrogeno vengono rilasciati e riconvertiti in acqua, quindi quest'ultima a differenza di quando accadeva nelle batterie al cadmio non viene consumata.

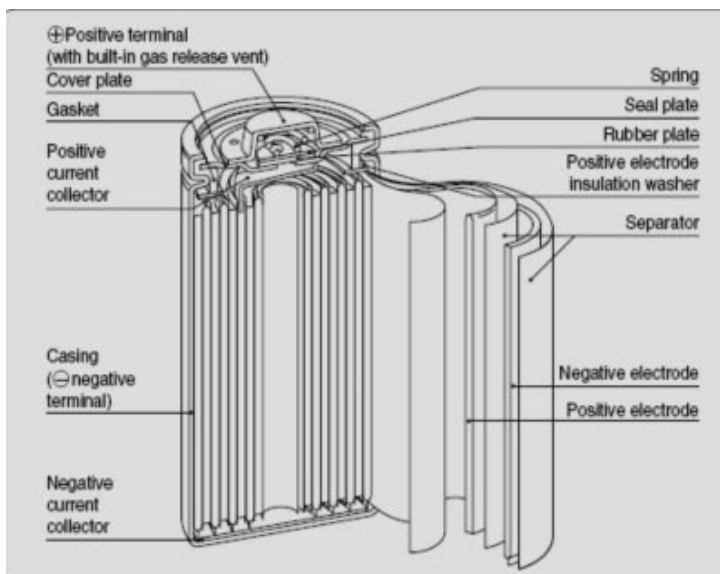


Figura 1.6: Schema accumulatore Ni-MH

presenta un andamento piatto al centro ma è molto meno accentuato rispetto alla cella Ni-Cd. Sempre rispetto a quest'ultime le celle al NiMH non riescono a produrre lo stesso quantitativo di potenza ma in compenso hanno una grande densità di energia (dai 23 ai 92 Wh/kg).

Al giorno d'oggi le batterie al NiMH riescono a fornire una buona parte della loro carica anche a temperature di $-30^\circ C$ e più del 90% a $70^\circ C$; la capacità che riescono a dare inoltre variano, a seconda della tecnologia costruttiva usata, da 30mAh a 250Ah. Tuttavia il loro livello di auto-scarica non è dei migliori infatti varia dal 15 al 25% della capacità al mese e soffrono anch'esse dell'effetto memoria (anche se in minor modo rispetto alle Ni-Cd). [1, 3, 4, 5]

Anche in questo caso vengono attuate delle misure per prevenire la sovraccarica inserendo un eccesso di materiale nell'elettrodo negativo. Esiste però anche un problema durante la scarica, infatti se la batteria viene scaricata oltre la capacità dell'elettrodo positivo viene a formarsi dell'idrogeno e il potenziale dell'elettrodo negativo potrebbe diventare maggiore di quello positivo, viene così a crearsi il fenomeno di *inversione*.

Ad ogni modo le normali reazioni elettrochimiche portano ad una tensione nominale della cella a 1.2V, anche in questo caso il profilo di scarica della tensione rispetto al SoC

1.3.4 Batterie agli ioni di litio

Le batterie agli ioni di litio furono messe in commercio dalla Sony nel 1991 e da allora lo sviluppo è in continua accelerazione, nella loro struttura più convenzionale nell'elettrodo negativo viene utilizzato un materiale carbonioso, mentre in quello positivo un contenitore di litio composto, come ad esempio il $LiCoO_2$. Gli ioni di litio vengono estratti elettrochimicamente durante la scarica dalla lega (anodo) migrando attraverso l'elettrolita nella struttura dell'ospite. Il litio reagisce violentemente con l'acqua e l'elettrolita è quindi composto da polimeri con sali non acquosi di litio agendo puramente come conduttore ionico.

Nel circuito esterno, sempre durante la scarica, gli elettroni che ci circolano entrano nel catodo bilanciando la reazione elettrochimica. Il processo è completamente reversibile durante la fase di carica.

La struttura degli elettrodi deve quindi essere cristallina aperta per consentire l'inserimento e l'estrazione degli ioni di litio, e allo stesso tempo deve permettere l'accettazione di elettroni di compensazione.

Per quanto riguarda l'elettrodo positivo esso è fatto principalmente con:

- Litio-ossido di cobalto, $LiCoO_2$
- Litio-ossido di metalli misti, tipicamente nickel e cobalto, esempio: $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$
- Litio-ossido di manganese, $LiMn_2O_4$
- Litio-fosfato di ferro, $LiFePO_4$



Figura 1.7: Batteria agli ioni di litio

Esistono inoltre principalmente due strutture per la costruzione di batterie agli ioni di litio: cilindrica o piatta.

Il meccanismo elettrochimico che governa le celle agli ioni di litio si chiama *intercalation*, dove gli ioni sono inseriti nella struttura molecolare del materiale di cui è formato l'elettrodo. Durante la carica quindi, quando l'anodo viene ridotto elettrochimicamente gli ioni di litio vengono inseriti negli strati di grafite dando luogo alla seguente semireazione:



Dove C_6 è una singola unità di carbonio, mentre x è la quantità di litio intercalato per unità di carbonio, solitamente tale quantità varia da 0 a 1.

All'anodo invece si ha:



I potenziali dell'elettrodo di carbonio, alla fine della carica, possono scendere di decine di millivolt quanto vengono intercalati con gli ioni di litio e la tensione di cella nominale ottenibile è circa di 3,6V. Tuttavia tale valore può variare a seconda delle dimensioni e della tecnologia utilizzata da 2.5V a 4.2V.

Le batterie agli ioni di litio possono essere utilizzate in moltissime applicazioni, in figura 1.7 è illustrata ad esempio una batteria per lo stoccaggio dell'energia. Infatti questa tecnologia offre batterie con capacità che vanno da 100mAh a 200Ah.

Tra le loro caratteristiche più rinomate ci sono:

- Un basso tasso di autoscarica, tipicamente tra il 2 e l'8% della propria carica al mese;

- Vita utile lunga, può supportare più di 1000 cicli di carica e scarica;
- Vasta gamma di temperature di utilizzo, che permettono una ricarica anche tra i 20–40°C, e una scarica tra i 40 – 65°C;
- Alto tasso di utilizzo in scarica: può supportare scariche a correnti continua di 5C e impulsiva fino a 25C.

Sono queste caratteristiche insieme a una struttura ermetica redditizia che le hanno rese protagoniste nel mercato. Tuttavia hanno ovviamente degli svantaggi tra cui:

- Si degradano se scaricate al di sotto di una tensione di 2V;
- Perdono permanentemente la propria capacità sopra a temperature di 65°;
- Alto pericolo di sicurezza quando vengono sovraccaricate, o sono sottoposte a temperature troppo elevate.

Queste problematiche pongono in dovere di adottare dei circuiti di protezione. [1, 2, 3, 4, 5]

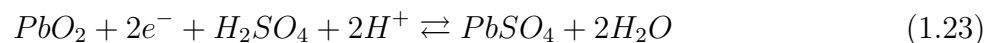
1.3.5 Accumulatori al Piombo acido

Gli accumulatori al piombo acido sono stati il primo tipo di batterie secondarie, inventate dal fisico francese Gaston Planté nel 1859. In 150 anni hanno subito un incredibile sviluppo ed oggi sono utilizzate in numerose applicazioni tra cui come batterie per telecomunicazioni, da trazione, da avviamento e di stoccaggio di energia. Occupando circa il 70% del mercato mondiale relativo agli accumulatori. Inoltre la recente e rapida introduzione nel mercato delle batterie agli ioni di litio sta facendo entrare nelle industrie relative alle batterie al piombo acido un ulteriore sviluppo tecnologico e un miglior processo di fabbricazione.

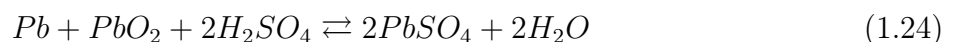
L'elettrodo positivo è formato da perossido di piombo PbO_2 , quello negativo da piombo Pb , e l'elettrolita da acido solforico H_2SO_4 . Durante la scarica l'anodo subisce una reazione di ossidazione del metallo di piombo in Pb^{2+} , che combinandosi con gli ioni della soluzione elettrolitica diventa $PbSO_4$ come si vede dalla seguente semireazione:



Mentre all'elettrodo positivo avviene la riduzione del perossido di piombo con il piombo nello stato Pb^{4++} il quale precipita come $PbSO_4$ all'elettrodo positivo, la reazione è la seguente:



La reazione totale è:



La scarica produce sia all'elettrodo positivo che a quello negativo $PbSO_4$, la reazione di carica crea quindi l'opposto, trasformando quest'ultimo in Pb nell'elettrodo negativo e in PbO_2 . Si nota inoltre che durante la scarica si ha un consumo dell'elettrolita, questo può portare ad una riduzione della sua densità. Gli elettrodi rischiano quindi di essere attaccati da uno strato di solfato di piombo di piccole dimensioni, se però il periodo di scarica si prolunga troppo le dimensioni aumentano le particelle di $PbSO_4$ non reagiscono più diminuendo le prestazioni dell'accumulatore: *sofatazione*.

La tensione nominale di cella generata dalla normale reazione elettrochimica sopra descritta è di circa 2.2V. Normalmente si usano batterie composte da 3 o 6 celle in serie arrivando a una tensione di 6v o 12V rispettivamente. La tensione in scarica può invece scendere anche fino a

1.6V per cella e durante la carica può salire oltre i 2.4V per cella. Quest'ultima operazione va fatta con attenzione poichè sopra i 2.2V avviene l'elettrolisi dell'acqua con sviluppo indesiderato di idrogeno e di ossigeno.

Un esempio della struttura interna della batteria può essere osservata in figura 1.8.

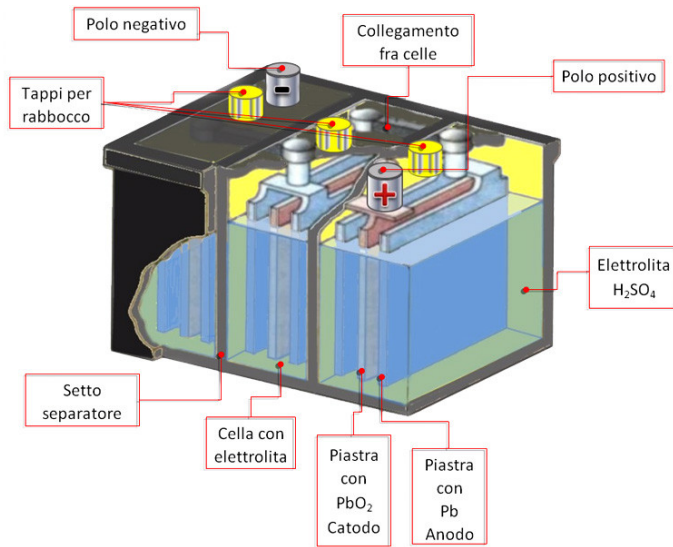


Figura 1.8: Batteria al piombo acido

per il suo smaltimento sono molto buoni.

Tuttavia come detto sono gli accumulatori più utilizzati, i principali motivi dipendono da:

- Buona efficienza energetica, oltre il 70%;
- Buone performance se utilizzate con alti livelli di scarica;
- Ampia gamma nelle temperature di utilizzo: dai -40°C ai 60°C ;
- Tensione di cella singola sufficientemente elevata;
- Diverse possibilità per l'indicazione dello stato di carica;
- Facile produzione in grandi volumi;
- Esistono tipologie con ridotto o assente bisogno di manutenzione;
- Riciclabilità;
- **Basso costo.**

Gli *svantaggi* di questo tipo di accumulatore sono invece:

- Vita utile relativamente breve, in genere circa 500 cicli;
- Bassa energia specifica, tipicamente 30-40 Wh/kg ;
- Rischio di danneggiamento irreversibile a causa della solfatazione;
- Le batterie oltre all'acido contengono arsenico ed antimonio, molto pericolosi per la salute;
- Grosse difficoltà nella produzione di batterie di piccola capacità;

La curva di scarica della batteria al piombo acido rispetto al suo stato di scarica è ben inclinata per cui la valutazione del SoC rispetto alla sua tensione diventa un'operazione possibile. Ovviamente le caratteristiche di tale andamento dipendono sia dalla batteria sia dal carico utilizzato in scarica.

Una prima problematica relativa alle batterie al piombo acido riguarda proprio il piombo, infatti questo è un materiale tossico. Questo ha portato tutto il mondo ad apportare dei regolamenti relativi proprio a questa tecnologia, data la sua diffusione e ad oggi i traguardi raggiunti

- Alte correnti di corto circuito che possono danneggiare irrimediabilmente la batteria.

Non è stata fatta alcuna nota sul livello di autoscarica questo perchè tale valore può variare molto in base al *tipo* di batteria al piombo acido utilizzata. Queste tipologie si dividono principalmente in: batterie da trazione, batterie SLI, batterie stazionarie e batterie VRLA.

Batterie da trazione:

Questo tipo di batteria viene utilizzato ad esempio nelle auto elettriche i loro requisiti sono di poter gestire cicli di scarica profondi e di aver un buon rapporto di energia specifica. Il livello di autoscarica varia dal 4% al 6% della propria carica al mese.

Batterie SLI:

Lo scopo di questo tipo di batterie è di fornire un grosso quantitativo di corrente in un breve tempo; quello che serve cioè per far partire il motore di un'automobile. In queste batterie il livello di autoscarica varia dal 20% al 30% della loro capacità al mese.

Batterie stazionarie:

Sono le batterie progettate per avere una lunga vita utile e sono solitamente mantenute costantemente da una *trickle charge*. Il loro livello di autoscarica varia dal 1% al 3% della propria carica al mese.

Tra le applicazioni risultano i vari sistemi UPS, impianti di telecomunicazioni e l'energy storage.

Batterie VRLA:

Il termine VRLA sta per 'valve regulated lead acid' e sono le batterie per le quali non è prevista nessuna manutenzione. Infatti, normalmente, le batterie al piombo acido devono essere costantemente tenute sotto controllo, ad esempio può essere necessario il rabbocco dell'acqua. Di queste esistono diverse varianti differenziate nella loro costruzione, inoltre sono anche le batterie utilizzate nei test di laboratorio.

Tale tipologia può quindi essere applicata a tutte le categorie sopra enunciate ma principalmente si applica nelle batterie destinate ad un uso industriale e stazionario. Il livello di autoscarica varia dal 2% al 3% della propria carica al mese. [1, 2, 3, 4, 5, 24, 25]

1.4 Sistemi di accumulo nelle smart-grids

Da come si evince nell'elenco delle diverse tipologie di batterie al piombo-acido ogni settore di applicazione richiede delle precise specifiche. Nelle applicazioni terrestri i requisiti principali sono tre: alta affidabilità nell'utilizzo di sistemi in cui sono in gioco energie di *MWh* con tensioni superiori ai 2000V, alte densità di energia e alta capacità specifica, ma soprattutto la disponibilità di accumulatori a *basso costo*.

L'impiego di batterie nelle applicazioni terrestri, tra cui rientrano anche le smart-grids, permette di migliorare inizialmente il *peak shaving*, ovvero il rapporto di energia (anche economico) tra quanta acquistata da un ente di distribuzione e quanta prodotta da una fonte di energia rinnovabile. Infatti introduce nel rapporto produzione/consumo (vendita/acquisto) di energia un terzo fattore: l'accumulo. Gli utenti, di piccola e media taglia possono quindi beneficiare degli accumulatori per diversi motivi, ad esempio basta ricordare la situazione dell'acquazzone estivo illustrata nell'introduzione. Ma non solo infatti è possibile ottenere anche un guadagno (o al più un risparmio) per due motivi: la quantità di energia comprata dall'ente distributore è inferiore avendo a disposizione energia accumulata attraverso fonti rinnovabili, ed è possibile vendere energia quando questa è in eccesso al sistema di accumulo e non viene utilizzata. Inoltre anche la qualità stessa dell'energia migliora, infatti utilizzando l'energia accumulata si riducono i problemi relativi alla variazione di frequenza, di tensione e le distorsioni armoniche. Quest'ultime caratteristiche permettono, al contempo, un vantaggio anche agli stessi enti di produzione dell'energia, infatti diminuendo le problematiche relative ai picchi di consumo diminuiscono anche le operazioni di gestione per queste, permettendo così un efficiente utilizzo

delle energie rinnovabili. Quest'ultime soluzioni per la produzione di energia presentano infatti diversi problemi ai gestori delle reti elettriche, in particolare una rete elettrica normale non permette l'accumulo di energia e questa viene prodotta in base alla domanda; mentre è molto difficile gestire la produzione di energia dalle fonti rinnovabili ed è questo che spinge i gestori alla creazione delle smart grids che dotate di sistemi di accumulo, di comunicazione e di controllo permettono una corretta gestione dell'energia prodotta. I possibili scenari dove implementare i sistemi di accumulo sono sostanzialmente: direttamente nell'abitazione o in una ditta con produzione propria di energia, presso un impianto di produzione di energia da fonti rinnovabili o in cabine elettriche secondarie. Un errata scelta del sistema di accumulo farebbe quindi perdere l'efficienza e il risparmio economico prodotto dalle fonti rinnovabili. Le principali soluzioni adottate per questi sistemi di accumulo elettrochimici ricadono negli accumulatori al piombo acido e in quelli agli ioni di litio, con i vantaggi e svantaggi sopra indicati. [3, 4, 5, 28, 32]

Capitolo 2

Modellistica

2.1 Introduzione alla modellistica

Nel capitolo precedente si è visto quali sono i parametri degli accumulatori e da quanti fattori essi sono influenzati. Accennando a fenomeni non lineari, si è discusso in parte da cosa sono causati e come si verificano. Tuttavia si è detto che per aver un *buon* controllo dell'accumulatore è necessario conoscerne a fondo le caratteristiche operative facendo riferimento ai vari tipi di modelli che descrivono matematicamente le batterie.

Questi modelli si differenziano per complessità e accuratezza. La complessità tuttavia non è solo matematica, infatti può capitare che un modello sia difficilmente utilizzabile a causa di un'immpossibilità pratica di reperire un determinato parametro. Tali tipi di modello sono comunque utili poiché possono permettere l'individuazione di problematiche o limiti non evidenziati da modelli più approssimativi. Queste caratteristiche e differenze tra i vari modelli risultano particolarmente evidenti nelle batterie, dove nonostante la maturità del modello non si è ancora giunti a una conclusione univoca ed è ancora presente una notevole evoluzione.

Qui si inizierà l'analisi dei modelli generali delle batterie per poi passare ad uno studio focalizzato sulle batterie al piombo acido.

2.2 Modelli generici delle batterie

Esistono diverse tipologie di modelli per una batteria, che si differenziano anzitutto per la tipologia di approccio con cui vengono realizzati. Questi modelli si dividono principalmente in 3 categorie:

- Modelli elettrochimici, i quali descrivono la batteria a partire dal processo elettrochimico e quindi con un grandissimo grado di dettaglio; essi risultano tuttavia molto complessi e difficili da utilizzare;
- Modelli circuitali, che rappresentano la batteria con componenti elettrici e sono utilizzabili con dei simulatori, avendo per contro un livello di precisione non ottimale;
- Modelli matematici e anche stocastici su base comportamentale i quali riescono a garantire una buona precisione su specifiche tipologie di batterie.

Nel seguito verranno trattati principalmente i modelli circuitali.

2.2.1 Modello base

Il primo modello che rappresenta elettricamente una batterie è quello ideale costituito da un generatore di tensione E e una resistenza interna ESR (come mostrato in figura 2.1, dove

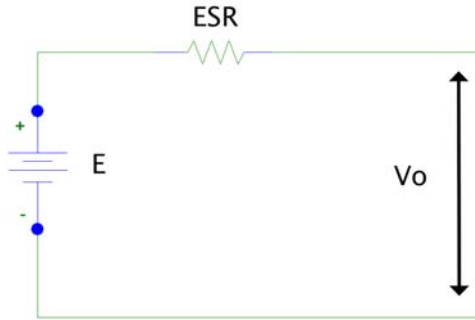


Figura 2.1: Modello base

è rappresentata la tensione ai morsetti V_0). Il valore E può facilmente essere determinato misurando la tensione a circuito aperto, mentre la misura della resistenza interna richiede un'ulteriore misura sotto carico a batteria carica. Risulta immediato capire che questo modello ha una scarsa utilità, per svariati motivi, tra cui il fatto che la tensione E è costante, come la resistenza interna. Inoltre con questa rappresentazione l'accumulatore ha una capacità infinita e non vi è alcun modo per risalire allo stato di carica (una problematica comune in realtà a molti modelli).

Questi deficit rendono praticamente inutilizzabile questo modello nonostante sia banale ricavarlo ed estremamente semplice matematicamente. Viene per questo motivo eseguita una modifica del modello: ESR viene considerata variabile secondo lo stato di carica:

$$ESR = \frac{R_0}{S^r} \quad (2.1)$$

Dove R_0 è il valore di ESR misurata quando la batteria è completamente carica; mentre S è dato da:

$$S = 1 - \frac{C_t}{C_{nominale}} \quad (2.2)$$

che rappresenta quindi lo stato di carica in funzione della quantità di carica C_t tolta in Ah rispetto alla capacità nominale. Mentre r all'esponente è un coefficiente legato al tasso di scarica (quindi alla corrente) della batteria, determinabili dai dati forniti dal costruttore.

Si vede che già in questo modo il modello risulta intricato, infatti il valore da attribuire a r non è sempre facile reperirlo, tuttavia una prima approssimazione può essere ottenuta attribuendogli un valore unitario. Ad ogni modo questo modello risulta ancora lontano dall'essere preciso, (come si vedrà meglio nelle batterie al piombo acido la variazione della resistenza interna è tutt'altro che lineare), ma presenta una sua utilità. [9, 12]

2.2.2 Modelli matematici

Prima di proseguire con i modelli elettrici più dettagliati si andranno a descrivere dei modelli matematici che risulteranno utili a seguire. Lo scopo è sostanzialmente comune a quello di tutti i modelli, ovvero definire la tensione della batteria in funzione, principalmente, dello stato di carica e della corrente (ed eventualmente di altri parametri). Ad ogni modo anche questi modelli devono essere confrontati con dei test. Quelli qui illustrati sono stati validati con batterie al litio e/o al piombo acido.

Modello di Sheperd

Questo modello, qui semplificato, esprime, in un certo senso, quanto è espresso dal modello base circuitale, infatti l'equazione di Sheperd è data da:

$$y_k = E_o - Ri_k - \frac{\mu}{SoC_k} \quad (2.3)$$

dove k è un indice che fa riferimento alle misure eseguite in determinati campioni temporali, y è la tensione, E_o è la tensione dell'accumulatore a vuoto (equivalente ad E nel modello base), i è la corrente di scarica o carica, rispettivamente positiva e negativa, R è la resistenza interna, e μ è una costante usata per ricreare la curva. Quindi la tensione y che può essere rappresentata da V_o nel precedente modello circuitale è legata ad una costante E_o , quindi il generatore nel modello base, dalla caduta di tensione sulla resistenza e da un rapporto sullo stato di carica. A differenza di quanto visto nel precedente modello base, si considera costante la resistenza interna e si pone esternamente un rapporto sullo stato di carica. Resta quindi il problema di ricavare la terna $x = (E_o, R, \mu)$, per farlo si esprime la relazione in modo matriciale considerando il vettore $Y = (y_1, \dots, y_N)$, e H la matrice formata da N colonne del tipo $h_j = (1, i_j, 1/SoC_j)$ con $j = 1$ a N . Quindi:

$$x = (H^T H)^{-1} H^T Y \quad (2.4)$$

Ovviamente i valori di y_k vanno ricavati in modo sperimentale. In alternativa si possono usare i riferimenti, non sempre precisi, dati dal costruttore.

In realtà il modello di Sheperd originale è un pò più complesso, ed è il seguente:

$$y = E_o - Ri - K \left[\frac{Q}{Q - \int_0^t idt} \right] i \quad (2.5)$$

Dove compaiono K , cioè il coefficiente della resistenza di polarizzazione (in Ω), e Q , ovvero la capacità della batteria (in Ah), mentre scompare l'indice temporale k (per le misure) dando luogo a una funzione continua nel tempo. Mostrando la stessa in funzione dello stato di carica si ottiene:

$$y = E_o - Ri - \frac{K}{SoC} i \quad (2.6)$$

Queste però necessitano la conoscenza della perdita dovuta ai fenomeni interni di polarizzazione, e richiede quindi una conoscenza chimica più profonda rispetto a dei test effettuati su determinati stati di carica come in precedenza.

In figura 2.2 è rappresentato un esempio di comparazione tra il modello di Sheperd e il comportamento di una reale batteria al piombo acido (realizzato da Shuhui Li e Bao Ke in [16]). [12, 16]

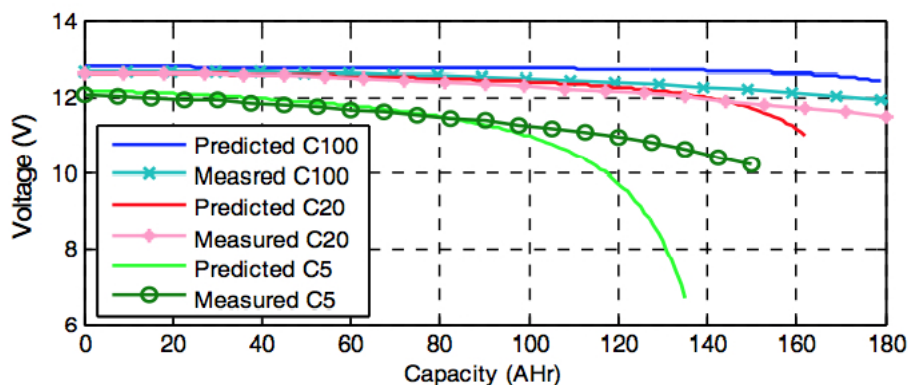


Figura 2.2: Comparazione tra modello teorico e funzionamento reale.

Modello universale di Unnewehr

L'unica differenza tra questo modello e quello di Sheperd è che la funzione con lo stato di carica è espressa nella seguente forma:

$$y_k = E_o - Ri_k - \mu SoC_k \quad (2.7)$$

Con gli stessi significati di prima e stessa rappresentazione matriciale, eccetto ovviamente per μSoC_k . [12]

Modello di Nernst

Questo modello aggiunge della precisione alle precedenti equazioni, rendendole più vicine alla realtà:

$$y_k = E_o - Ri_k + \mu_1 \ln(SoC_k) + \mu_2 \ln(1 - SoC_k) \quad (2.8)$$

con gli stessi significati delle precedenti equazioni per y_k , E_o , R , i_k , con μ_1 , μ_2 costanti per la formazione della curva. Ovviamente anche in questo caso i valori di $x = (E_o, R, \mu_1, \mu_2)$ si trovano con il metodo dei minimi quadrati attraverso la solita relazione matriciale ove però cambiano x (come precisato) e H dove le colonne diventano $h_j = (1, i_j, \ln(SoC_j), \ln(1 - Soc_j))$. [12]

2.2.3 Modello RC e modello equivalente di Thevenin

Un reale avanzamento rispetto al modello base è il modello RC illustrato in figura 2.3 in cui V_0 ha lo stesso significato del modello base, mentre R_i è la resistenza interna, R rappresenta la resistenza agli elettrodi e C la capacità agli elettrodi. In questo caso è VOC , la tensione della batteria, ad essere in funzione dello stato di carica. L'equazione della tensione ai morsetti è quindi data da:

$$V_0 = VOC(SoC) + R_i i + V_c e^{\frac{-t}{RC}} \quad (2.9)$$

Dove i rappresenta la corrente di scarica o carica (rispettivamente negativa o positiva), mentre t rappresenta il tempo di transizione dal passaggio di stato dalla batteria a riposto verso uno stato in carica o in scarica e viceversa. Si notano quindi molte differenze rispetto al modello base, prima tra tutte una dipendenza della tensione della batteria dallo stato di carica nel modello RC rispetto a far ricadere tutto sulla resistenza interna.

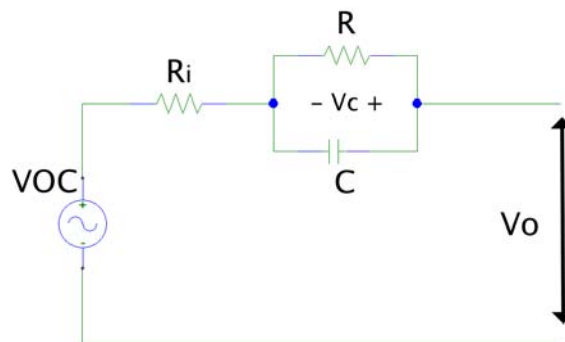


Figura 2.3: Modello RC

Il valore della costante di tempo $\tau = RC$ può essere ricavata tramite dei test impulsivi di scarica e/o carica.

Questo modello fa intuire che è possibile ricreare anche il modello base inserendo la dipendenza dello stato di carica nel generatore anzichè nella resistenza interna. Inoltre è possibile inserire anche qui una dipendenza dallo stato di carica nella resistenza interna, in alternativa viene anche proposta una versione con due soli valori diversi di resistenza interna, differenziati dallo stato della batteria come in carica o in scarica (realizzabile schematicamente aggiungendo due diodi ideali). Il vantaggio di questo modello è che possono essere fatte delle previsioni dei transitori e delle curve di scarica a corrente non continua.

Tuttavia quello che rende efficace è anche quello che lo rende complicato: la dipendenza della tensione dallo stato di carica, la quale per essere determinata richiede un attento studio preliminare della batteria stessa. Nel modello equivalente di Thevenin viene invece fatta un'ulteriore precisazione, il modello è quello illustrato in figura 2.4:

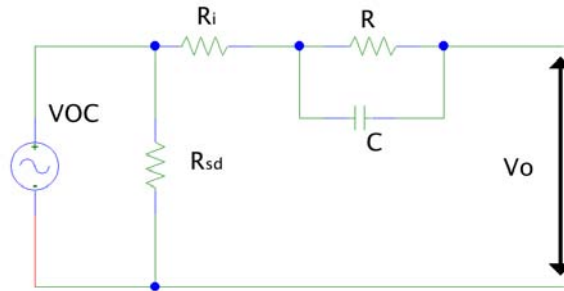


Figura 2.4: Schema equivalente di Thevenin

si aggiunge infatti una resistenza R_{sd} rappresentante la resistenza di autoscarica della batteria. Ma anche questo modello non permette di valutare l'effetto del valore della corrente sulla capacità, se non in modo lineare. Inoltre come per il modello RC, anche questo non permette comunque di riflettere in modo appropriato le conseguenze della corrente sulla capacità della batteria.

Per migliorare ulteriormente questo tipo di modello è possibile aggiungere più serie di circuiti RC per meglio rappresentare la resistenza e la capacità degli elettrodi e cambiarne quindi i transitori. [9, 12, 13, 16]

2.2.4 Modello con impedenza

Il modello, illustrato in figura 2.5, riporta una R_i ed una L che rappresentano la resistenza interna della batteria e la sua induttanza, inoltre viene messo in evidenza un'impedenza Z_{ac} che rappresenta le caratteristiche elettrochimiche della batteria.

Trovare tale valore è molto complicato infatti si ricava a partire da una spettroscopia di impedenza elettrochimica per ottenere un modello di impedenza equivalente nel dominio della frequenza e da questo si ricostruisce la rete elettrica equivalente.

Oltre a tali complicazioni il valore ricavato varia con lo stato di carica e con la temperatura. Questo modello è quindi un esempio di quanto detto all'inizio di questo capitolo, ovvero nonostante la semplicità circuitale del modello risulta il più difficile da mettere in pratica. [13, 16]

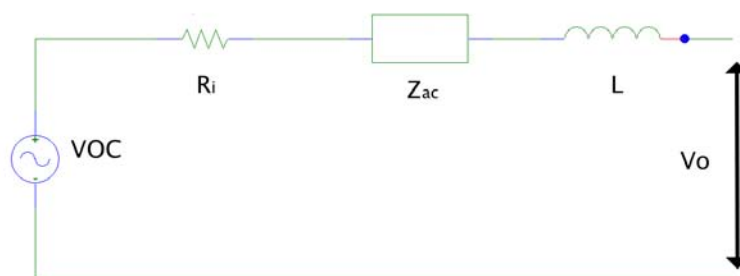


Figura 2.5: Modello con impedenza

2.2.5 Modelli runtime

Esistono diversi tipi di modelli runtime, differenziati ovviamente dal livello di complessità e dettaglio proposto, un primo esempio piuttosto completo è offerto nello schema in figura 2.6, ed è diviso in 3 parti:

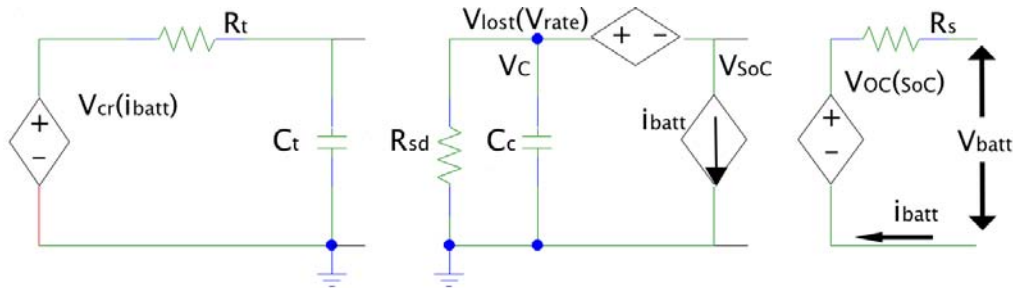


Figura 2.6: Primo schema di modello runtime

Il primo circuito di sinistra con R_t e C_t rappresenta le caratteristiche transitorie della batteria in cui la tensione nella rete è data da un generatore controllato in corrente e rappresenta la tensione ad un determinato tasso di scarica.

Il circuito centrale mette in evidenza ciò che nei precedenti modelli non veniva mostrato, ovvero la capacità della batteria tramite C_c , inoltre tramite V_{lost} e R_{sd} vengono modellizzate le perdite di autoscarica della batteria. Mentre attraverso i_{batt} viene rappresentata la corrente nella batteria.

Infine nel circuito di destra viene fornita la tensione della batteria ad un determinato stato di carica (mostrando quindi quest'ultimo) e tramite ad R_s , ovvero una serie di resistenze, si indica la resistenza interna. Tuttavia per rappresentare in modo completo sia le caratteristiche di esecuzione, e quindi le informazioni sulla capacità della batteria, sia le caratteristiche tensione-corrente si può utilizzare lo schema in figura 2.7.

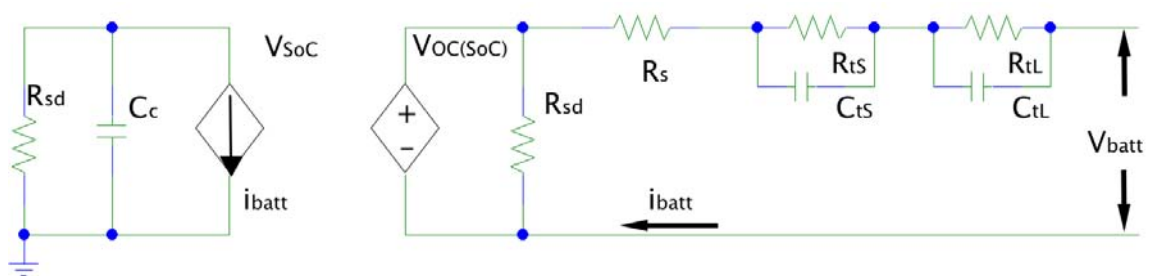


Figura 2.7: Modello runtime con caratterizzazione I-V

In tale schema si vede che la prima parte rappresenta, come per lo schema precedente, le caratteristiche relative alla capacità della batteria, tramite C_c , e gli effetti di autoscarica attraverso la resistenza R_{sd} . Infine vengono poste le informazioni sulla corrente della batteria e la tensione per lo stato di carica della stessa.

Nel secondo circuito di destra invece, oltre alla resistenza di autoscarica R_{sd} e quella interna R_s , ci sono delle reti RC che servono per simulare la risposta ai transitori. Mentre il generatore offre la solita funzione di fornire un riferimento di tensione al variare dello stato di carica.

Tuttavia questo modello non è in grado di predire risposte a transitori di durata inferiore a 1 secondo, situazioni che sono comuni negli usi su veicoli elettrici; a questo proposito viene introdotto un nuovo parametro relativo al fattore di tasso di utilizzo che complica ulteriormente il circuito ma lo rende ancora più efficace. [13, 16]

2.2.6 Modellazione adattiva

Nei modelli visti finora non si è data molta importanza allo stato di salute della batteria (*SoH*). Questo parametro è ottenibile secondo il filtro di Kalman¹ e si può rappresentare circuitualmente con il modello di Randles, un esempio applicativo è mostrato in figura 2.8:

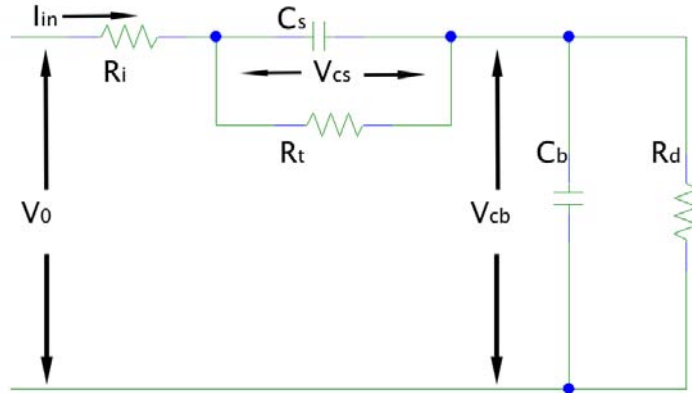


Figura 2.8: Modello adattivo

dove R_d è la resistenza di autoscarica, C_b rappresenta la capacità della batteria (e quindi in un certo senso il suo stato di carica), C_s e R_t rappresentano la capacità e la resistenza ai transistori, mentre R_i raffigura la resistenza della batteria ai terminali. La determinazione del *SoH* avviene quindi osservando le variazioni della capacità C_b nel tempo [13, 17]. Le equazioni che governano tale modello sono ^[17]:

$$\frac{dV_{CB}}{dt} = \frac{I_{in}R_d - V_{CB}}{C_bR_d} \quad (2.10)$$

$$\frac{dV_{CS}}{dt} = \frac{I_{in}R_t - V_{CS}}{C_sR_t} \quad (2.11)$$

$$V_0 = V_{CS} + V_{CB} + I_{in}R_i \quad (2.12)$$

2.2.7 Altri modelli, e come ottenerli

Nell'introduzione si è parlato di vari tipi di modelli, tra cui i modelli elettrochimici che si basano sui principi di funzionamento esposti nel primo capitolo assieme alla spiegazione dettagliata di tutti i fenomeni interni come ad esempio i flussi di corrente e di polarizzazione. Si è poi accennato ai modelli stocastici, questi si basano su uno studio eseguito principalmente su test ottenendo un gran numero di dati e sfruttando le catene di Markov, un esempio di quest'ultime è in figura 2.9.

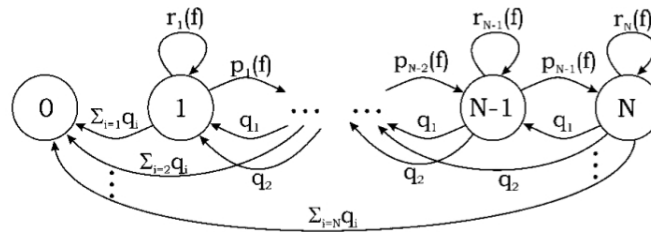


Figura 2.9: Catena di markov del modello di Chasserini e Rao

¹Filtro di Kalman: è un filtro ricorsivo che valuta lo stato di un sistema dinamico partendo da delle misure.

Il modello va ovviamente scelto in base all'utilizzo che se ne deve fare e quindi alla precisione richiesta, tuttavia i migliori modelli sono quelli ottenuti per via analitica i quali possono essere parecchio complessi come per esempio i modelli di diffusione di Rakmathov e Vrudhula. Esistono infine anche dei metodi dettagliati su *come* ottenere il modello ad esempio:

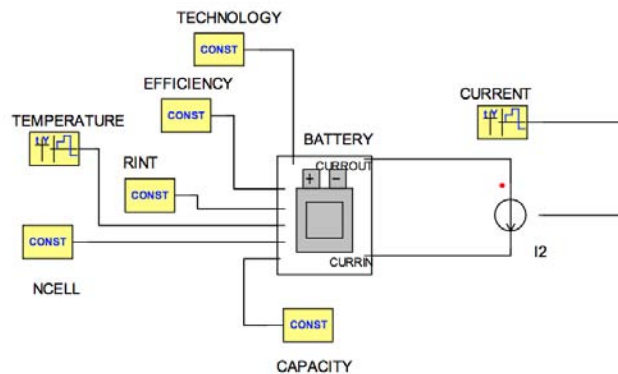


Figura 2.10: Parametri di ingresso per un modello

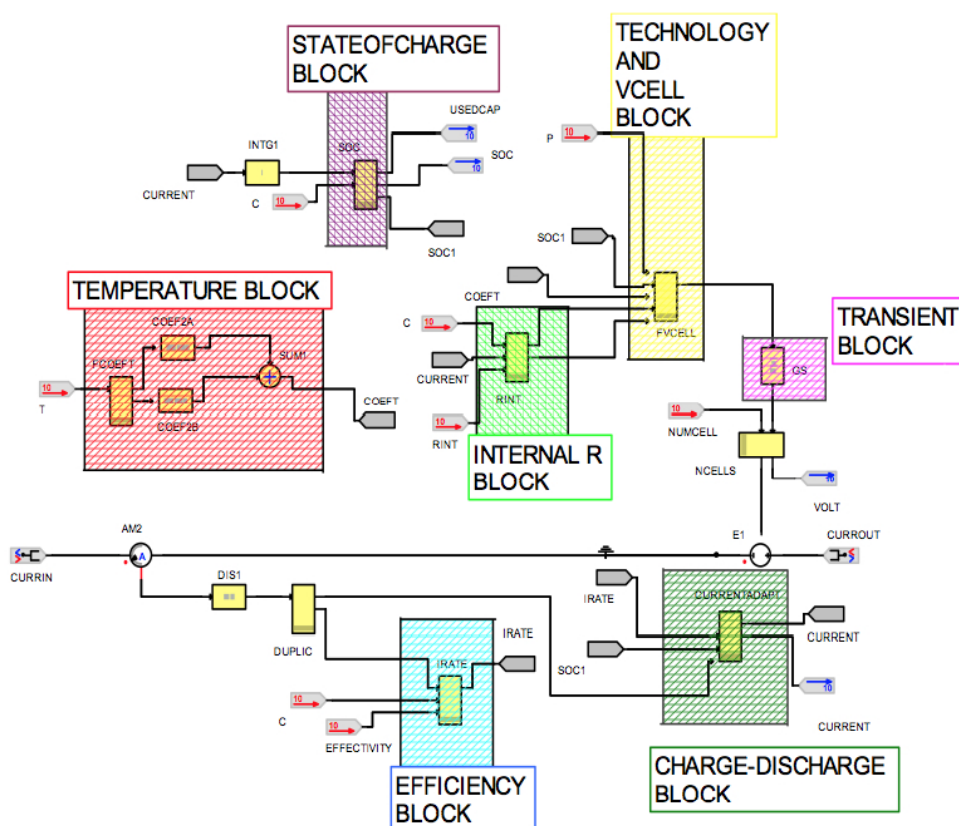


Figura 2.11: Parametri di ingresso per un modello

dove la figura 2.10 mostra quali sono i parametri all'ingresso che influenzano un modello e la 2.11 mostra i vari blocchi con cui realizzarlo: temperatura, SoC, i transistori, efficienza, stato della batteria (se in carica o scarica), tecnologia, resistenza interna. [6, 10]

2.3 Modelli delle batterie al piombo acido

Si andranno ora ad esaminare dei modelli specifici per gli accumulatori al piombo acido, indicando anche, dove opportuno, come ricavare i parametri richiesti.

2.3.1 Modello di Sheperd nelle batteria al piombo acido

Il modello matematico di Sheperd (2.5) pone le basi per le seguenti relazioni rappresentate le tensioni di scarica e di carica delle batterie al piombo acido:

$$V_{scarica} = E_0 - K_{dr} \left[\frac{Q}{Q - \int_0^t i dt} \right] i^* - R_0 i - K_{dv} \left[\frac{Q}{Q - \int_0^t i t} \right] \int_0^t i dt + Exp(t) \quad (2.13)$$

$$V_{carica} = E_0 - K_{cr} \left[\frac{Q}{\int_0^t i dt + \lambda Q} \right] i^* - R_0 i - K_{cv} \left[\frac{Q}{Q - \int_0^t i t} \right] \int_0^t i dt + Exp(t) \quad (2.14)$$

dove k_{dr} e K_{dv} rappresentano rispettivamente il coefficiente di resistenza di polarizzazione in Ω e il coefficiente di sovratensione di polarizzazione in V/Ah .

Queste equazioni rappresentano quindi la caduta di tensione che causa l'effetto di polarizzazione ohmico, tra la scarica e la carica. Il valore di tale caduta di tensione è inoltre influenzato dalla corrente i^* che serve per simulare la bassa velocità della batteria in una risposta al gradino. Il termine λ serve per tener conto dell'effetto di salto che si ha nella resistenza di polarizzazione durante la carica. Si tiene poi conto del effetto di sovratensione tramite K_{dv} e K_{cv} che insieme ad E_0 possono rappresentare in modo abbastanza preciso la relazione tra la tensione della batteria a circuito aperto e il suo stato di carica. Si fa notare che anche la resistenza interna R_0 varia se si sta caricando o scaricando la batteria. Il termine esponenziale $Exp(t)$ è una tensione dinamica di forma esponenziale per porre enfasi nell'effetto di non linearità nella carica e nella scarica ed è dato da:

$$Exp(t)' = B \cdot i \cdot (Exp(t) + A \cdot u(t)) \quad (2.15)$$

Dove il valore $u(t)$ vale 0 se la batteria è scarica e 1 quando la batteria è carica.

Le limitazioni di tali relazioni sono date dal fatto che la capacità della batteria, ancora una volta, non varia con il variare della corrente, inoltre non vengono considerati gli effetti della temperatura, delle perdite di auto scarica e la vita della batteria passata.

Ora, come fatto nella precedente sezione, si possono esprimere le equazioni in funzione dello stato di carica, per esempio per la tensione di scarica vale:

$$V_{scarica} = E_0 - K_{dr} \left[\frac{1}{SoC} \right] i^* - R_0 i - K_{dv} \left[\frac{1}{SoC} - 1 \right] + Exp(t) \quad (2.16)$$

Qui si nota che diminuendo lo stato di carica, la caduta di tensione dovuta alla polarizzazione ohmica aumenta, mentre l'effetto di polarizzazione di sovratensione non incide quando la batteria è pienamente carica ma diventa significativo quando lo stato di carica cala molto. [16]

2.3.2 Legge di Puckert

Un'altra importante relazione matematica per le batterie al piombo acido è la *legge di Puckert*, la quale definisce la capacità della batteria in base al tasso di scarica e quindi la corrente utilizzata:

$$C_p = I^k t \quad (2.17)$$

dove C_p è la capacità della batteria scaricata ad $1A$ (ed è quindi anche la corrente I) mentre t è il tempo con cui la batteria si scarica. Infine k è la costante di Puckert (adimensionale) che

dipende dalla batteria. Più spesso l'equazione viene proposta nel seguente modo:

$$t = H \left(\frac{C}{IH} \right)^k \quad (2.18)$$

in cui H è il tempo di scarica (in ore) di una determinata capacità C . Ovviamente la problematica più grande di questa relazione è la determinazione della costante k che quasi mai viene fornita dal costruttore. Ad ogni modo dei valori tipici sono ad esempio per le batterie VRLA:

- da 1.05 a 1.15 per le batterie VRLA AGM;
- da 1.1 a 1.25 per le batterie VRLA al GEL.

Tuttavia anche tale legge soffre i problemi del modello di Sheperd, ovvero non sono presenti dipendenze dalla temperatura, dalla vita della batteria e dagli effetti di autoscarica. [6, 26, 27]

2.3.3 Modello runtime per la tecnologia al piombo acido

Questo modello, più semplice rispetto a quello generale e sempre divisibile in due parti, rappresenta la risposta in tensione continua e i parametri di esecuzione della batteria (principalmente la capacità) ed è illustrato in figura 2.12:

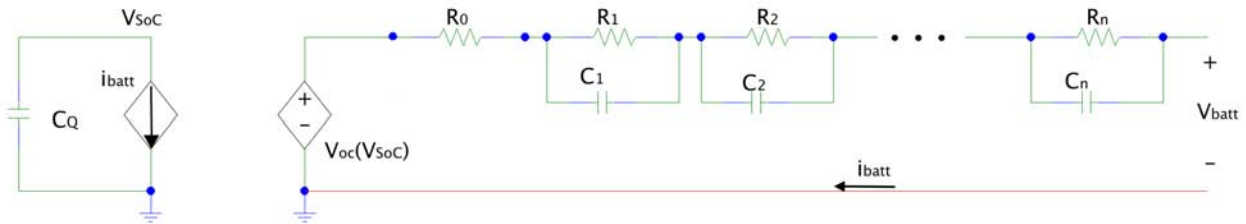


Figura 2.12: Modello runtime piombo acido

Il circuito di sinistra è composto da un condensatore C_Q rappresentante la capacità della batteria e un generatore controllato in corrente continua; questi mostrano come lo stato di carica rappresentato da V_{SoC} varia al variare della corrente a cui è sottoposta la batteria (i_{batt}).

A sinistra invece la serie di resistenze e condensatori in parallelo è simile a quelle viste nei modelli RC (o di Thevenin), e rappresentano le relazioni tra la corrente i_{batt} e la tensione ai terminali V_{batt} .

Si analizza ora cosa rappresentano le varie parti di quest'ultimo circuito, che come si vedrà ha stretti legami con il modello matematico di Sheperd:

- Il termine R_0 rappresenta banalmente la resistenza interna;
- Le reti RC combinate assieme formano in modo equivalente un filtro passa-basso; infatti considerando la tensione v_i quella applicata alla i -esima rete RC la relazione tra essa e la corrente che passa attraverso quest'ultima rete, nel dominio di Laplace è data da:

$$v_i(s) = R_i \frac{\frac{1}{R_i C_i}}{s + \frac{1}{R_i C_i}} i_{batt}(s) \quad (2.19)$$

dove la frequenza di taglio f_t è quindi data dal termine $\frac{1}{R_i C_i}$.

Si può interpretare ora la corrente che attraversa tale filtro come la corrente i^* in (2.16), mentre la caduta di tensione è equivalente al termine $K_{dr} i^* / SoC$ in (2.16), il che implica che anche R_i e C_i sono in funzione dello stato di carica.

- La tensione V_{OC} mostra la relazione tra la tensione della batteria a circuito aperto e lo stato di carica. Tale caratteristica confrontata con la relazione in (2.16) potrebbe essere equivalente al termine $E_0 - K_{dv}[\frac{1}{SoC} - 1]$ che conferma come tale tensione sia in funzione del SoC.

Tuttavia anche questo modello non pone relazioni con la temperatura, con la vita passata della batteria e con i diversi regimi di scarica e purtroppo tali fattori sono molto importanti quanto complessi da inserirli in un modello. [16]

2.3.4 Modello della sovracorrente

Il modello, illustrato schematicamente in figura 2.13, consiste in un generatore di corrente variabile G_b , dove il suo valore viene definito dalla seguente relazione di *Puekert*:

$$C = A_6 I^{A_7} \quad (2.20)$$

dove I è la corrente della batteria e C la sua capacità, mentre A_6 ed A_7 sono delle costanti come le successive A_{1-7} .

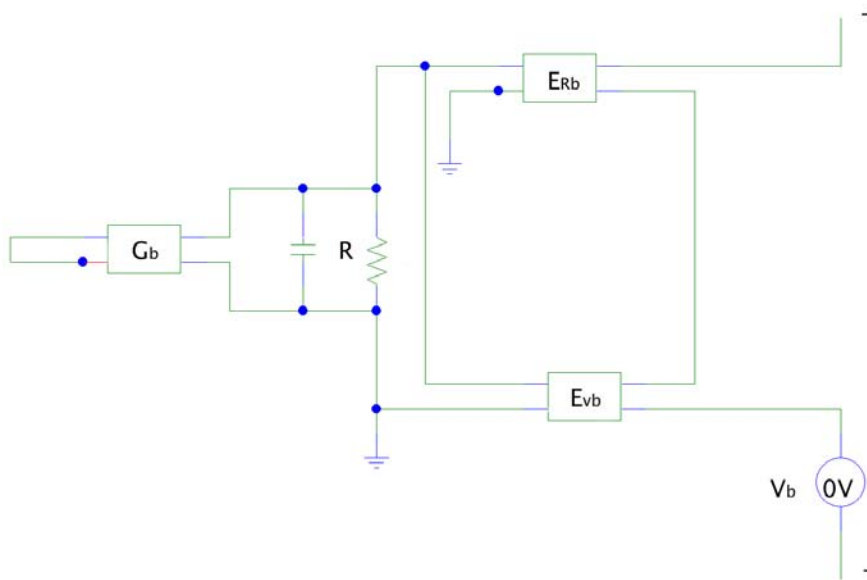


Figura 2.13: Modello della sovracorrente

E_{rb} serve per modellare le cadute di tensione dovute alle perdite; quest'ultime sono invece rappresentate dalla resistenza interna R , che include diverse resistenze R_1, R_2, R_3 . R_1 rappresenta la resistenza dovuta alla struttura interna, R_2 è la resistenza dell'elettrolita (data da A_2/C), mentre R_3 rappresenta la resistenza di solfatazione ($A_3(1 - C)$). E_{vb} viene usato per modellare la tensione ai terminali della batteria, e tale valore è definito dalla relazione di Nernst² come:

$$V_{OC} = A_4 + A_5 + \log(C) \quad (2.21)$$

Infine C_b rappresenta la capacità, e la tensione ai suoi capi rappresenta il livello dello stato di carica (0V quando SoC = 0), e un rilevatore di zero rappresentato da V_b . [13]

²Relazione di Nernst: è un'equazione che mette in relazione le reazioni chimiche delle celle con i valori dei potenziali agli elettrodi.

2.3.5 Modello del terzo ordine

Un buon modello che combina una complessità non troppo elevata e una buona precisione è illustrato in figura 2.14, e consiste di due parti: un ramo principale che approssima la dinamica della batteria secondo diverse condizioni, e un ramo parassitario che rappresenta il comportamento della batteria nella fase di carica (specialmente al termine di essa).

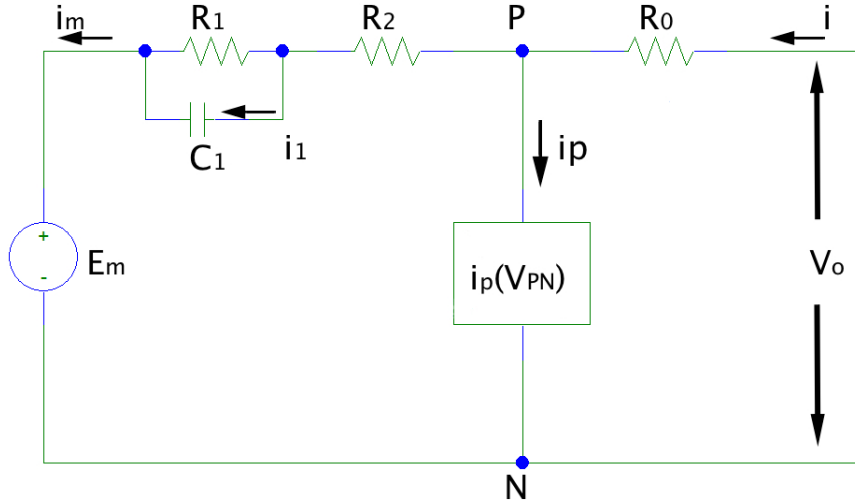


Figura 2.14: Modello del terzo ordine

Nella figura E_m è la forza elettromotrice del ramo principale, R_1 , R_2 , C_1 sono rispettivamente le resistenze e la capacità del ramo principale, $i_p(V_{PN})$ è la corrente del ramo parassitario, mentre R_0 è la resistenza terminale.

Si andranno ora ad analizzare le varie componenti:

- La tensione del ramo principale è data da:

$$E_m = E_{m0} - K_E(273 + \theta)(1 - SoC) \quad (2.22)$$

in cui E_m e E_{m0} sono la tensione a circuito aperto e la stessa quando la batteria è completamente carica, K_E è una costante (in $V/^\circ C$), θ è la temperatura dell'elettrolita (in $^\circ C$). A quest'ultimo proposito la temperatura nell'elettrolita di una batteria al piombo acido è data da:

$$\theta(t) = \theta_{init} + \int_0^t \frac{P_s - \frac{\theta - \theta_a}{R_\theta}}{C_\theta} d\tau \quad (2.23)$$

dove θ_a e θ_{init} sono la temperatura ambiente e la temperatura della batteria iniziale, che sono supposte uguali; P_0 è la potenza dissipata su R_0 ed R_2 ; C_θ e R_θ sono la capacità e la resistenza termica della batteria.

Si vede quindi in questo modello, rispetto a quelli fin ora forniti, una dipendenza dalla temperatura per la tensione. Tuttavia è necessario determinare il valore della costante K_E che si vedrà in seguito come ottenerlo. Per quanto riguarda invece i parametri legati alla temperatura essi si possono ottenere o tramite i dati forniti dal costruttore o anch'essi tramite dei test, si può evidenziare però come la resistenza termica sia dipendente dal posto dove è situata la batteria.

- Resistenza R_1 :

$$R_1 = -R_{10} \ln(DoC) \quad (2.24)$$

dove R_{10} è una costante (in Ω), mentre DoC è la profondità di scarica data da:

$$DoC = 1 - \frac{Q_e}{C(I_{avg}, \theta)} \quad (2.25)$$

in cui $C(I_{avg}, \theta)$ è la capacità in funzione della corrente di scarica ($I_{avg} = \frac{I_m}{\tau_1 s + 1}$) e la temperatura (θ). Mentre Q_e è la quantità di carica estratta.

Anche in questo caso resta da determinare il valore R_{10} .

- La capacità del ramo principale C_1 :

$$C_1 = \frac{\tau_1}{R_1} \quad (2.26)$$

dove τ_1 è una costante di tempo del ramo principale, da ricavare sperimentalmente.

- La resistenza R_2 :

$$R_2 = R_{20} \frac{\exp[A_{21}(1 - SoC)]}{1 + \exp(A_{22} \frac{I_m}{I^*})} \quad (2.27)$$

dove R_{20} , A_{20} , A_{22} sono delle costanti, I_m è la corrente del ramo principale e I^* è la corrente della batteria relativa alla scarica della capacità nominale.

- La resistenza ai terminali R_0 :

$$R_0 = R_{00}[1 + A_0(1 - SoC)] \quad (2.28)$$

dove R_{00} è il valore di R_0 con la batteria completamente carica, mentre A_0 è una costante.

- La corrente del ramo parassitario i_p :

$$i_p = V_{PN} \cdot G_{P0} \cdot \exp\left[\frac{V_{PN}}{V_{P0}(\tau_p s + 1)} + A_p\left(1 - \frac{\theta}{\theta_f}\right)\right] \quad (2.29)$$

in cui V_{PN} è la tensione del ramo parassitario, G_{P0} , V_{P0} , A_p sono delle costanti (rispettivamente in Ω , V, adimensionale), τ_p è una costante di tempo del ramo parassitario mentre θ_f è la temperatura di congelamento dell'elettrolita.

Giunti a questo punto e visto il numero di costanti, è il caso di discutere come si possono ricavare tali valori.

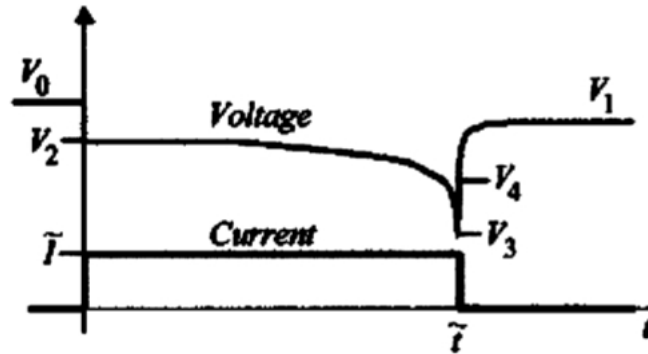


Figura 2.15: Esempio per ricavare i parametri.

Per determinare i parametri del ramo principale occorre eseguire una scarica a corrente costante, misurando gli andamenti di tensione; per identificare E_{m0} e K_E sono necessarie due

equazioni ottenute misurando la tensione a vuoto della batteria quando la batteria è completamente carica (SoC=1) e quando invece è scarica (SoC=0). Per determinare il valore della resistenza R_{10} è invece necessaria un'equazione che tenga conto del tempo di assestamento (si vedrà meglio questo fenomeno nei test effettuati) dove si nota la differenza di tensione una volta scaricata la batteria e il suo valore a vuoto a riposo. Tale differenza è influenzata appunto dal valore R_1 .

I parametri R_{00} e A_0 possono essere determinati attraverso la misura del veloce salto di tensione che si verifica appena si smette di scaricare la batteria (misurato a SoC=0). Le curva di scarica di cui si parla è quella tipica di una batteria al piombo acido e una sua analisi per questo modello è stata fatta in [11] ed è visibile in figura 2.15.

Per identificare la capacità C_1 è necessario utilizzare quattro equazioni e per ricavarle si possono utilizzare o i dati forniti dal costruttore o più verosimilmente attraverso dei test sperimentali. Bisogna poi ricavare i valori relativi al ramo parassitario, ovvero i parametri G_{p0} , V_{p0} e A_p , che sono ottenuti tramite dei test con l'accumulatore completamente carico dove il valore di I_m si può trascurare; mentre per quanto riguarda la temperatura dell'elettrolita essa si può stimare tramite il valore della temperatura esterna. [8, 11]

2.3.6 Stima del SoC tramite la resistenza interna

Come si era detto la resistenza interna di una batteria al piombo è tutt'altro che lineare, tuttavia essa viene utilizzata per compiere delle stime sullo stato di carica, infatti viene usata come già visto nel modello base generale. Tale stima nelle batterie al piombo viene utilizzata tramite una rappresentazione del *modello RC* (vedi figura 2.16, dove però i componenti assumo un significato più specifico.

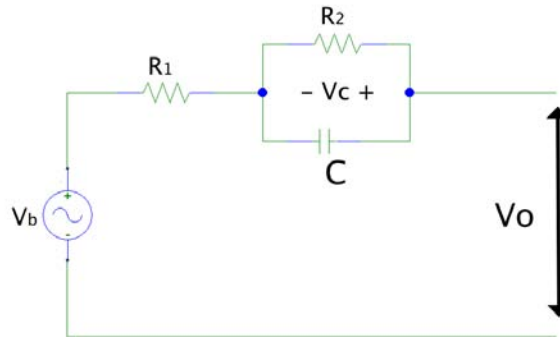


Figura 2.16: Modello per stimare SoC tramite la resistenza interna

Infatti R_1 è la resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi, R_2 è la resistenza del trasferimento della carica tra elettrolita ed elettrodi, mentre C è la capacità formata tra gli elettrodi e la soluzione elettrolitica. La tensione V_0 vale quindi:

$$V_0(t) = V_B - I(R_1 + R_2) + R_2 I e^{-\frac{t}{R_1 C}} - V_C e^{-\frac{t}{R_2 C}} \quad (2.30)$$

I valori delle resistenze sono ottenuti studiando la risposta a un gradino di corrente nella batteria. Lo stato stabile è dato da:

$$V_0(t) = V_B - I(R_1 + R_2) \quad (2.31)$$

Per cui la resistenza interna vale:

$$R_1 + R_2 = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2.32)$$

dove ΔV è il salto in tensione dovuto all'ampiezza del gradino di corrente ΔI dato. Il valore di ΔV inoltre varia al variare dello stato di carica e di conseguenza varia anche il valore della resistenza interna. Tuttavia tale valore oltre ad avere significative variazioni dipende anche dalla temperatura ed inoltre quanto la batteria si trova in uno stato di carica elevato la variazione della resistenza è scarsa, per questo si parla di stima. [14]

2.3.7 Altri modelli

Esistono infine dei modelli specifici per il campo di utilizzo, ad esempio le macchine elettriche, o la tecnologia utilizzata come può essere una batteria VRLA AGM. Questi modelli sono molto approfonditi poichè si devono adattare soltanto ad una tipologia (o poche) di accumulatori.

Alcuni ad esempio si spingono fino a descrivere la geometria della griglia utilizzata all'interno della batteria. Ad ogni modo risultano molto utili poichè sono ben dettagliati i metodi con cui ricavare sperimentalmente i parametri e/o come interfacciarli all'applicazione di utilizzo. Altre propongono di realizzare un modello solo a partire dai dati forniti dal costruttore, ma ad ogni modo si rifanno principalmente a quanto visto qui sopra oppure migliorano il modello aggiungendo reti RC creando quindi modelli del quarto o del quinto ordine.

Capitolo 3

Banco di lavoro

3.1 Laboratorio

Prima di illustrare i test di laboratorio è importante evidenziare come sono stati effettuati. A tale scopo verranno illustrati i principali strumenti impiegati per l'allestimento del set up, e il software utilizzato. Verranno altresì trattate le problematiche relative alla precisione e i limiti imposti dagli strumenti.

3.2 Set up di misura

3.2.1 Accumulatori

Prima di discutere della strumentazione è necessario indicare con che tipologie di batterie, e i loro parametri di targa, si andranno ad eseguire i successivi test; la strumentazione va infatti adattata, per quanto possibile, alle batterie in analisi. Gli accumulatori sotto test sono quattro e di due tipi (due batterie per tipo), entrambe sono batterie al piombo acido *VRLA*, e oltre che per il diverso costruttore si dividono principalmente per il numero di celle utilizzate: 3 e 6 con una tensione nominale quindi di 6 e 12V rispettivamente. Di seguito vengono riportati i dati:

Batterie Enersys

Modello: *Datasafe 12HX360FR+*

Tensione nominale: *12V (2V per cella)*

Capacità nominale C_{10} : *88Ah fino a 1.80V per cella finali a 25°C*

Capacità C_8 : *89Ah fino a 1.75V per cella finali a 20°C*

Tensione di mantenimento: *2.28V per cella a 20°C - 2.25V per cella a 25°C*

Batterie Fiamm

Modello: *Monolite 6 SLA 160*

Tensione nominale: *6V (2V per cella)*

Capacità nominale C_{10} : *160Ah fino a 1.80V per cella finali a 25°C*

Capacità C_8 : *160Ah fino a 1.75V per cella finali a 20°C*

Tensione di mantenimento: *2.270V per cella a 20°C - 2.256V per cella a 25°C*

Tuttavia è opportuno sottolineare che i dati nominali della capacità non indicano le effettive prestazioni della batteria, infatti queste possono fornire la loro energia anche in tempi molto brevi (10-15 minuti). Una diretta conseguenza di queste scariche è un'alta corrente che supera le centinaia di A (può arrivare anche sopra i mille in corto circuito) ponendo il dovere di operare con cautela nell'utilizzo della strumentazione che si divide in: alimentatori, carichi, multimetri e cablaggi. [18, 19, 20, 21]

3.2.2 Alimentatori

Come descritto nel primo capitolo la ricarica di una batteria va eseguita secondo determinate regole in particolar modo osservando un limite in corrente. Soprattutto nel caso di ricariche veloci, che per le batterie al piombo acido (e in particolare per quelle sotto analisi) sono considerate quando la corrente assume un valore di $0.1C$ o superiore e quindi $8.8A$ e $16A$ rispettivamente per le batterie della *Energys* e della *Fiamm*. Infatti questo tipo di ricarica oltre ad essere dannosa per la vita della batteria può essere pericolosa anche per l'ambiente e le persone che la praticano è quindi opportuno rimanere al di sotto di tale soglia, per cui vengono utilizzati i seguenti alimentatori:

- GW Instek GPS 3030 DDS

Alimentatore ad un'uscita in grado di fornire una tensione continua fino a 30V e una corrente massima di 3A. Le indicazioni di corrente e tensione vengono lette nel suo display e mentre la corrente viene indicata con una risoluzione di $0.01A$, la risoluzione in tensione è limitata a variazioni di $0.1V$. Per aver quindi maggior precisione in tensione è stato utilizzato un multimetro per verificare il valore in uscita. Questo alimentatore è stato utilizzato per le cariche a bassa corrente o quando era necessario mantenere la batteria nella fase di *tapper charge* (inferiore a 3A). [30]

- GW Instek SPD 3606 (S)

Alimentatore dotato di 3 uscite, in grado di fornire al massimo, rispettivamente 30V-6A, 60V-3A, 5V-3A. È possibile usare le due uscite a tensione più elevata in parallelo o in serie fornendo quindi: 30V-12A e 60V-6A oppure 60V-6A e 120V-3A. La sua risoluzione è di 10mA per la corrente e 100mV per la tensione ed è quindi sufficiente a prestare una adeguata lettura per i test effettuati. L'alimentatore è stato tipicamente utilizzato in parallelo per caricare la batteria o nella fase di *bulk charge* per le *Energys* o per la *tapper charge* per le *Fiamm*. [30]

- Lambda Genesis 760

Alimentatore in grado di fornire in un uscita una tensione fino a 40V e 19A con una precisione nella regolazione fino alla seconda cifra decimale. Data la possibilità dell'alta corrente in uscita questo è stato usato per le fasi di *bulk charge* sia per le *Fiamm* che per le *Energys* e anche per la *tapper charge* per le *Fiamm*. [29]

3.2.3 Carichi

Durante i test sono state effettuate diverse fasi di carica e scarica in diversi modi e con diverse intensità, questo richiedeva ovviamente l'utilizzo di un carico attivo su cui far scaricare l'energia della batteria.

- Array 3711A

Carico attivo in grado di assorbire in ingresso una potenza massima di 300W mentre i suoi limiti in corrente e tensione sono 30A e 360V. La sua risoluzione è di 1mA per le correnti e 1mV per

le tensioni. Sono inoltre disponibili diverse modalità, ovvero è possibile utilizzarlo in modo da simulare un carico che assorbe corrente o potenza in modo costante oppure come carico resistivo. Quindi è stato in grado di sopperire a tutte le richieste di scarica necessarie per i test di entrambe le batterie. Come si vede essendo il limite in scarica a 30A non è stato possibile eseguire le scariche rapide delle batterie. [36]

3.2.4 Multimetri

Le misure sono state effettuate, a seconda degli scopi, con i seguenti multimetri:

- Agilent U1241B

Multimetro portatile con un range di utilizzo: da 1000.0mV a 1000.0V per le tensioni e da 1000.0μ a 10.000A per le correnti. Tuttavia non è sempre utilizzabile per le correnti essendo esse superiori ai 10A, ma in questi casi è possibile ottenere l'informazione di corrente tramite l'indicazione data dal carico attivo. Inoltre la sua precisione cambia a seconda di quale batteria viene posta sotto test; infatti la precisione tra 10V-100v è di 0.01V mentre tra 1V-10V è di 0.001V ed avendo le *Energys* una tensione nominale di 12V ricade sulla prima fascia indicata rispetto alle *Fiamm*. Ad ogni modo comunque la precisione è sufficiente in entrambi i casi per i test eseguiti. [22]

- HP 3478A

Multimetro da banco, richiede l'alimentazione di rete e offre molte più funzioni e precisione. Infatti per la fascia di utilizzo in tensione (cioè tra i 4V-14V) si riesce a ricadere entro la sua fascia tra i 3V-30V in cui la precisione varia da 10μV a 1mV a seconda che questo utilizzi una risoluzione (autoregolata) tra 5 cifre e mezza a 3 cifre e mezza. Per contro il suo limite in corrente è di soli 3A e quindi non risulta molto utile a tale scopo nei test eseguiti in cui tale valore di corrente è raggiunto solo durante una fase della *tapper charge*. Tuttavia possiede una serie di funzioni che lo rendono necessario per determinati test, in quanto può essere controllato tramite pc per eseguire dei test in modo programmato, si ritornerà su questo strumento quando si parlerà della strumentazione software. [23]

3.2.5 Cablaggi, misura della temperatura e sicurezza

Per il completamento del set up e l'allestimento del sistema di misura è stato necessario in determinate occasioni realizzare dei cavi appositi e dei connettori adatti alle correnti utilizzate. Sono stati inoltre apportati degli accorgimenti per la sicurezza tramite dei pannelli in plexiglass posti davanti alle batterie in grado di proteggere da eventuali fiamme o esplosioni. Inerente alla sicurezza rientra anche l'utilizzo di ventole esterne per raffreddare gli alimentatori, in particolare il *GW GPS*.

Infine nonostante i multimetri disponessero di un termometro questi davano risultati discordanti tra loro, ed è stata quindi fatta la scelta di utilizzare un termometro indipendente indicante anche il livello di umidità nell'aria.

Set up

Verranno ora illustrate le disposizioni degli strumenti per effettuare i test, distinguendo tra fase di scarica e carica.

In questi risulta necessario porre degli accorgimenti, infatti è opportuno che i terminali del cavo che vanno al multimetro, dal lato della batteria, siano direttamente a contatto con i morsetti di questa. Infatti già ponendo una boccia tra i contatti e il morsetto del cavo del DMM

si inserisce una imprecisione dovuta a una caduta di tensione che sotto determinate correnti può raggiungere anche un decimo di volt. Inserendo invece i terminali direttamente a contatto o del carico o dell'alimentatore si otterrebbero dei dati ancor più sfalsati, dovuti alla significativa (per la precisione) caduta di tensione sui cavi.

Il multimetro viene quindi utilizzato per il *rilevamento della tensione*, il valore di corrente può infatti essere letto direttamente o dall'indicatore dell'alimentatore o del carico.

Bisogna infine fare attenzione alle boccole a cui si connettono il carico o l'alimentatore infatti esse sotto certe correnti (evidente sopra i 10A) iniziano a corrodersi (specialmente al morsetto positivo della batteria) arrivando anche alla rottura. Il setup della fase di scarica è illustrato in figura 3.1:

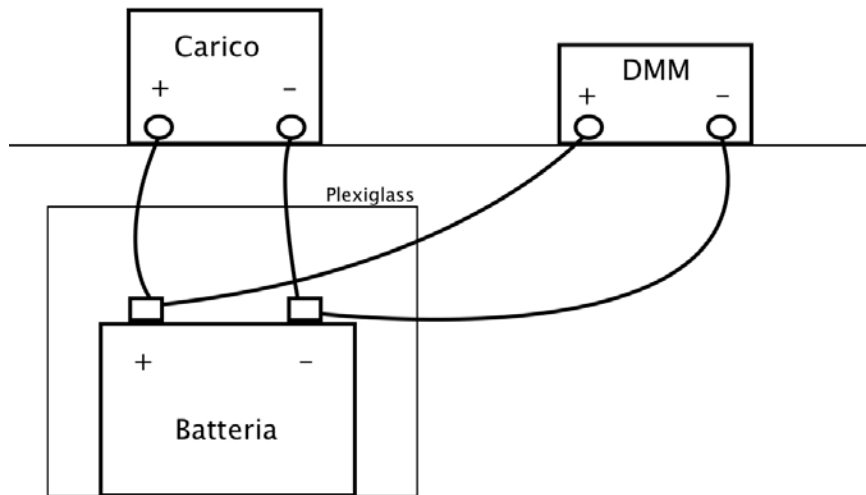


Figura 3.1: Set up relativo alla fase di scarica

mentre il setup (analogo della fase di carica) è illustrato in figura 3.2:

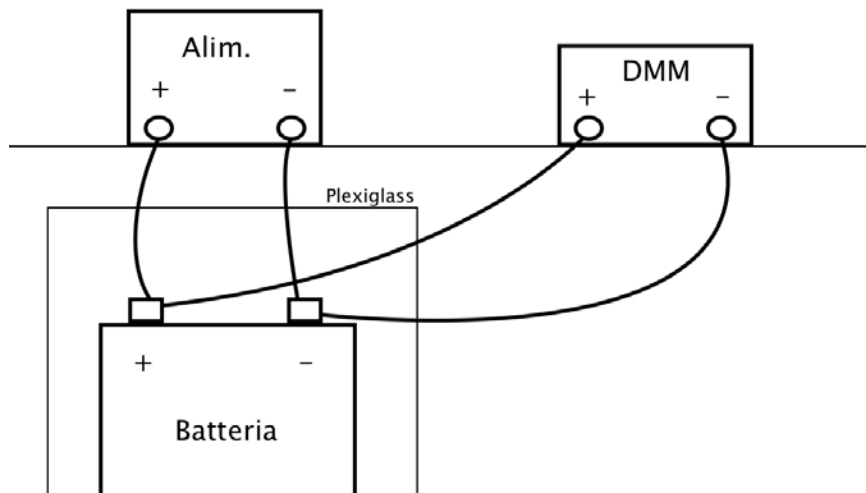


Figura 3.2: Set up relativo alla fase di carica

3.3 Sistema di acquisizione dati

Allo scopo di acquisire i dati di tensione e corrente in modo regolare e su lunghi intervalli, è stato sviluppato un apposito software in *labview*.

3.3.1 VI Labview

Il VI labview che si illustrerà serve per fare delle acquisizioni in modo automatico dal DMM *HP 3478A*, per farlo è necessario utilizzare un cavo che interfacci un pc con porta USB allo strumento con porta GPIB¹, questo viene fatto attraverso il controller *NI GPIB-USB-HS*. Quindi attraverso il software NI MAX della *National Instruments* si potrà eseguire la connessione tra pc e strumento.

Il VI fornisce in uscita il valore della misura, che può essere di corrente, tensione o resistenza, quindi il pannello frontale è quello illustrato in figura 3.3. In cui nella casella *data* viene mostrato il valore così come fornito dallo

strumento, mentre nella casella *valore* è indicata la misura effettuata. Più precisamente *data* è generato da un blocco String mentre *valore* è un blocco Numeric.

In figura 3.4 è invece illustrato il programma nel suo intero ovvero il diagramma a blocchi. La struttura più esterna è una *Flat Sequence Structure*, la quale esegue in sequenza i riquadri interni (da sinistra a destra) che in questo caso sono due, il primo esegue l'acquisizione del valore dallo strumento il secondo invece fa trascorrere un tempo indicato da una costante numerica in millisecondi che è l'ingresso del blocco *Wait* rappresentato dall'orologio. In questo modo quando si eseguirà il programma in modo continuo farà un'acquisizione poi attenderà un tempo prestabilito, trascorso il quale farà una nuova acquisizione e così via.

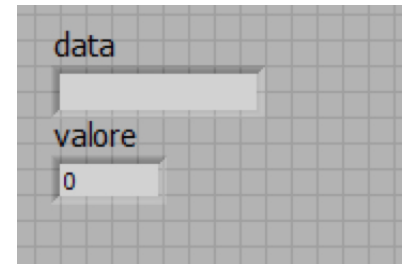


Figura 3.3: Pannello frontale

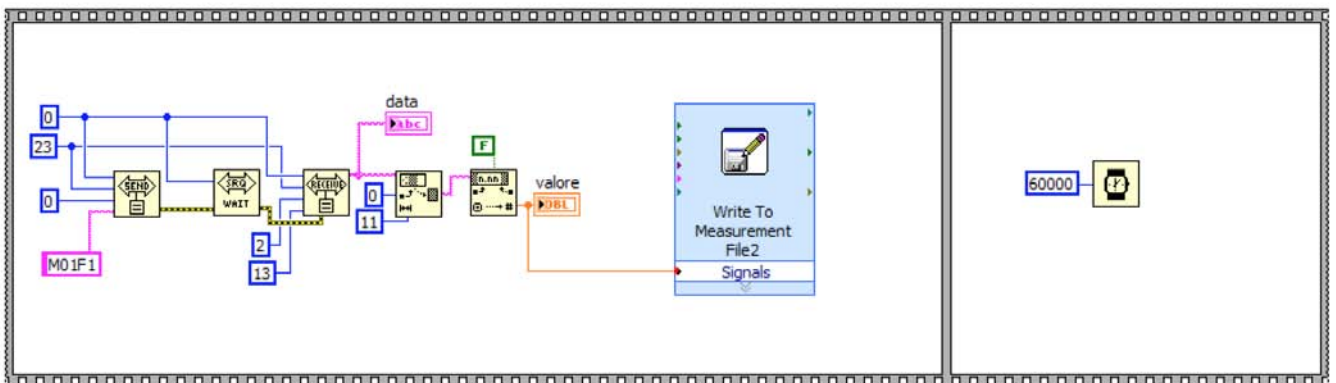


Figura 3.4: Set up relativo alla fase di carica

L'acquisizione richiede diversi accorgimenti per essere eseguita, e si divide principalmente in due fasi, una di acquisizione e una di elaborazione del dato ricevuto.

La fase di acquisizione ha inizio con il blocco *send* con cui si riesce ad inviare secondo lo standard GPIB un'istruzione o comando allo strumento. Il blocco possiede quattro ingressi, rispettivamente dall'alto verso il basso: *bus*, *address*, *mode*, *data string*. Attraverso l'ingresso *bus* viene selezionato il numero del bus GPIB che in questo caso è 0, mentre con *address* si indica a che indirizzo sul bus rivolgersi e quindi a quale strumento; per ricavare tale valore è necessario guardare sul data sheet relativo al DMM usato, in questo caso il suo valore predefinito è 23. Attraverso *mode* è possibile indicare delle azioni da eseguire alla fine della trasmissione, impostando tale valore a 0 si indica di non compiere nulla.

¹*GPIB*: General Purpose Interface Bus (IEEE 488) è un bus standard per controllare la strumentazione elettronica.

Una volta impostati i criteri con cui comunicare con lo strumento resta da impostare cosa trasmettere, questo lo si fa attraverso l'ingresso *data string*. La stringa da trasmettere va decisa in base a cosa si vuole fare e secondo i metodi esplicitati nel data sheet del DMM [23]. In questo caso viene trasmessa la stringa **M01F1** che ha un significato preciso ed è scomponibile in due: *M01* e *F1*. Con *M01* si imposta la maschera del SRQ (Require Service Message, ovvero una routine di servizio di interrupt sui dispositivi GPIB), attraverso la quale si decide cosa deve fare l'interuzione, ovvero se si vuole eseguire una lettura di un dato, dire che una procedura di calibrazione è fallita o altro. La maschera prevede l'impostazione di 6 bit dello status register, ed è per default impostata a *00*, se invece la si vuole impostare manualmente è necessario inviare *Mxx* dove *xx* sono i due numeri che fanno da maschera (con rappresentazione ottale dei bit) inviando quindi *M01* si imposta lo status register con la maschera che rappresenta *01* in ottale ovvero *000 001* come si può vedere in figura 3.5 comunicando allo strumento di voler quindi eseguire una lettura dei dati.

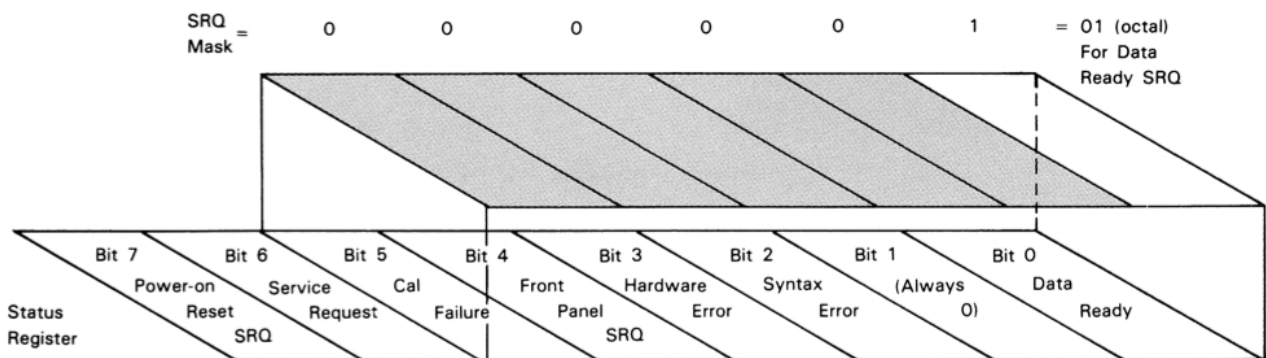


Figura 3.5: Rappresentazione dell'istruzione M01 sullo status register del DMM

Attraverso *F1* si indica invece allo strumento che lettura fare, o meglio che tipo di misura effettuare su cui leggere i dati. Anche qui il valore da impostare si decide tramite il manuale del DMM, e con il valore qui indicato si seleziona una misura di tensione.

Ovviamente sono disponibili molte altre funzioni, ma per lo scopo dei test effettuati, la stringa che si intende inviare è sufficiente.

Del blocco *send* interessa qui solo l'uscita relativa agli eventuali errori che farà da ingresso al secondo blocco (da sinistra a destra) *wait sqr*, il quale attende che lo strumento asserisca alla richiesta inviata. L'altro ingresso di questo blocco indica il bus su cui lavorare, ancora una volta impostato al valore 0. Anche in questo caso l'uscita di interesse è l'eventuale errore generato.

Una volta che l'istruzione è stata eseguita è necessario eseguire l'operazione di acquisizione vera e propria effettuata attraverso il blocco *recieve* il quale utilizza cinque ingressi (dall'alto verso il basso): *bus*, *address*, *mode*, *count*, *errorin*. Di questi *errorin* si prende in carico di gestire eventuali errori restituiti dal precedente blocco mentre *bus* e *address* sono equivalenti a quanto visto nel blocco *send*. Per quanto riguarda l'ingresso *mode* esso stabilisce che la ricezione termina quando viene letto il valore 2 nel codice ASCII. Mentre *count* imposta quanti caratteri ricevere dallo strumento, e in accordo con il data sheet è necessario leggere 13 caratteri per acquisire l'intera risposta.

All'uscita, *data string*, si può quindi ottenere e leggere la stringa di 13 caratteri acquisita che corrisponde nel pannello frontale all'indicatore *data*.

La parte di elaborazione dei dati inizia quindi a partire da tale valore, infatti la stringa è usata come ingresso per un blocco *String subset Function* il quale attraverso gli altri due ingressi, *offset* e *length* è possibile ottenere una stringa di lunghezza pari ai valori dati a questi due ingressi

secondo *length-offset* e a partire dal valore dato a *offset*. All'uscita si ottiene quindi, con i valori associati agli ingressi, una sottostringa di quella fornita dallo strumento di 11 caratteri di lunghezza, togliendo cioè gli ultimi due caratteri che non rappresentano l'informazione numerica voluta. Questa è utilizzata come ingresso per il blocco *Fract/Exp String to Number Function* il quale si occupa di trasformare la stringa in numero, e si fa notare come l'altro ingresso sia un booleano con valore *False* il quale dice al blocco che il separatore decimale non è quello di sistema. L'uscita, ovvero il formato numerico della misurazione è inviata a un indicatore sul pannello frontale, *data*, e ad un altro blocco *Write to Measurement File*, attraverso il quale è possibile indicare un file di testo esterno su cui scrivere in sequenza i valori delle acquisizioni insieme ad altre informazioni. In figura 3.6 viene illustrata la modifica apportata al banco per l'utilizzo del programma descritto.

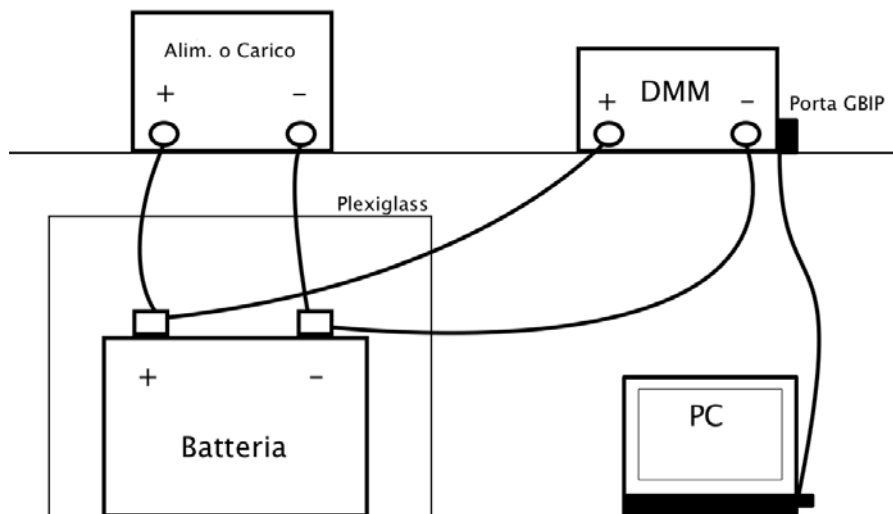


Figura 3.6: Set up relativo all'uso di labview per le acquisizioni

Infine in figura 3.7 si può osservare la reale implementazione del banco di lavoro.



Figura 3.7: Foto implementazione set up di laboratorio

Capitolo 4

Test effettuati

4.1 Introduzione ai test di laboratorio

Verranno ora illustrati i test eseguiti sulle batterie presentate nel capitolo precedente. Queste prove andranno a toccare diversi aspetti delle batterie: il comportamento in un uso ripetuto nel *test giornaliero*, degli aspetti relativi al funzionamento della batteria nelle fasi di riposo misurando i suoi *tempi di assestamento*, e infine verrà presentata l'applicazione del *two-pulse method* alle batterie sotto analisi. Altri tipi di test effettuati riguardo a rendimenti e andamenti di carica-scarica sono illustrati nella tesi del mio collega.

Mentre i set up sono quelli mostrati nel precedente capitolo va detto che i test non sono stati effettuati su tutte le batterie a disposizione, alcuni sono stati effettuati solo per i modelli della *Fiamm* e altri per i modelli della *Enersys*. Questo a causa principalmente del tempo e della strumentazione a disposizione che ha reso obbligatorio eseguire diversi test in contemporanea e ripartendo quindi in modo adeguato la strumentazione.

4.2 Test Giornaliero

Il test giornaliero, eseguito sulle batterie della *Enersys*, viene svolto per analizzare il comportamento della batteria in un ipotetico utilizzo ripetuto giornaliero seguendo le statistiche di quello che può essere il consumo in una abitazione dotata di impianto fotovoltaico. Lo scopo del test è quindi quello di osservare le differenze nel tempo in un test sempre identico a se stesso. Per realizzarlo si è quindi effettuato uno studio su i consumi tipici in ambiente domestico, prendendo come riferimento il grafico in figura 4.1. [15]

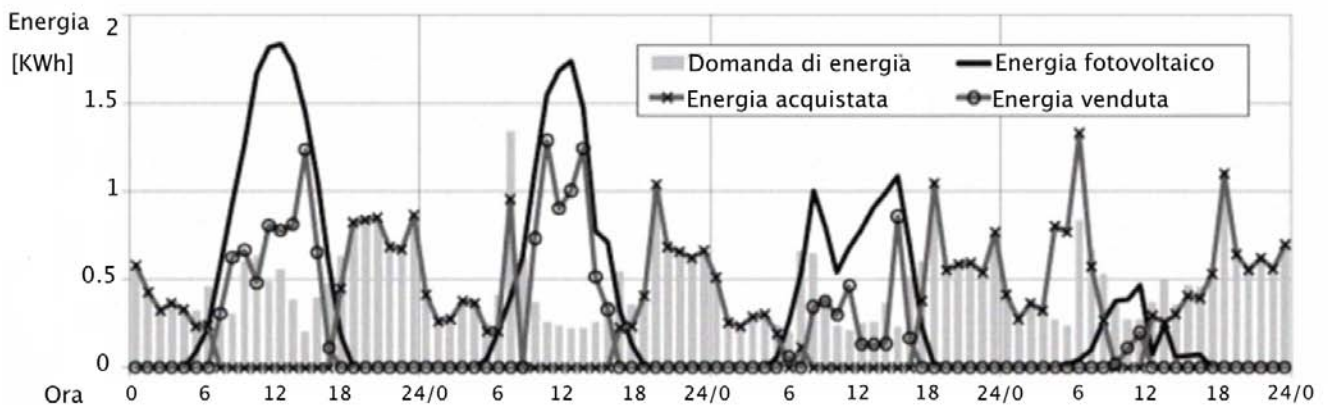


Figura 4.1: Consumo energetico in un ambiente domestico con fotovoltaico

In figura sono rappresentati i rapporti di energia prodotta e consumata, ai fini di analizzare il rapporto tra energia venduta e acquistata, in quattro diversi giorni. Dal grafico si evince che l'andamento del consumo presenta dei picchi in momenti della giornata ben precisi, mentre il guadagno di energia dato dal fotovoltaico è altamente variabile a seconda della giornata. Tuttavia nel test realizzato verrà posta l'ipotesi di trovarsi in una giornata di pieno sole. Infine per semplicità le batterie vengono denominate come *Energys 1* e *Energys 2*.

4.2.1 Descrizione del test

È necessario, per effettuare le misure, trasformare l'andamento dei consumi insieme ad una sorgente di energia (l'ipotetico impianto fotovoltaico), ad un andamento adattabile all'uso della batteria e congruente con le capacità degli strumenti a disposizione e realizzabile in un tempo relativamente breve (5 ore).

Queste motivazioni spiegano quindi il perché siano state scelte le batterie della *Energys*, infatti le loro caratteristiche permettono un escursione maggiore, in termini di stato di carica e a parità dei livelli di corrente utilizzati, rispetto alle batterie della *Fiamm*.

Il test viene effettuato ripetutamente per 5 giorni seguendo in ognuno di essi sempre gli stessi andamenti, alternando l'utilizzo del carico e di un alimentatore, e inserendo anche un periodo di riposo. Riferendosi alla figura 4.1 e all'ipotesi di trovarsi in una giornata di pieno sole viene costruito un ipotetico andamento illustrato in figura 4.2.

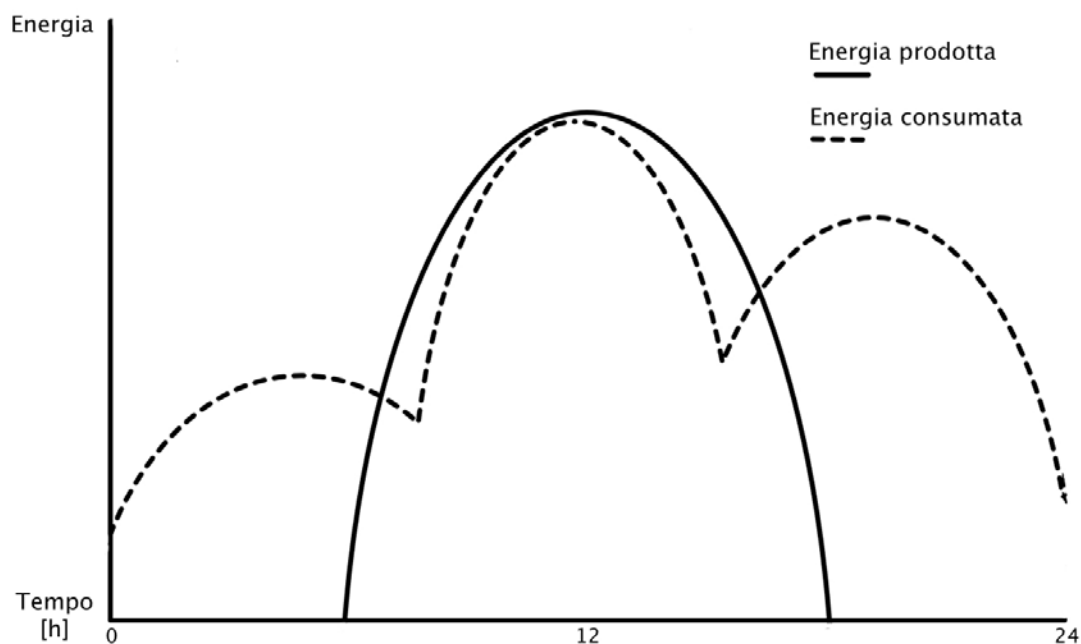


Figura 4.2: Ipotetico scenario di consumo per i test di laboratorio

Questo andamento viene ristretto a 5 ore, inoltre non potendo realizzare andamenti curvilinei, con la strumentazione utilizzata, si è creato un andamento a gradini di corrente.

Per realizzare quest'ultimo andamento è necessario porre molta attenzione, infatti non è possibile effettuare il test a partire da un qualsiasi stato di carica. Questo perché, ad esempio, se si effettuasse il test a partire da uno stato di carica troppo basso la batteria si scaricherebbe in anticipo rispetto ai tempi previsti, al contrario se la batteria fosse troppo carica non si riuscirebbe a caricarla ulteriormente. Bisogna quindi porsi in uno stadio intermedio tale da permettere un escursione dello stato di carica sia in scarica che in carica; quest'ultima fase è quella che crea le problematiche maggiori, infatti essendo l'intenzione del test imporre una *determinata* corrente

di carica se si raggiunge il SoC in cui la batteria entra nella *tapper charge* questo non risulta più possibile. In seguito ai vari test di carica-scarica analizzati dal mio collega viene determinato questo passaggio ad uno stato di carica di circa 80%.

Una volta determinato tale punto è necessario saper stimare, oltre che al rapporto Ah forniti su Ah erogati, anche il rapporto energetico. Per rendere più semplice questa operazione ci si è posti, dopo aver scelto l'escursione del SoC, (in base alle possibilità date dalla strumentazione e dai limiti della batteria) nello stato di carica più alto possibile dove quindi l'andamento della curva di tensione in scarica è più lineare.

In seguito a questi procedimenti si è ottenuto l'andamento in corrente mostrato in figura 4.3.

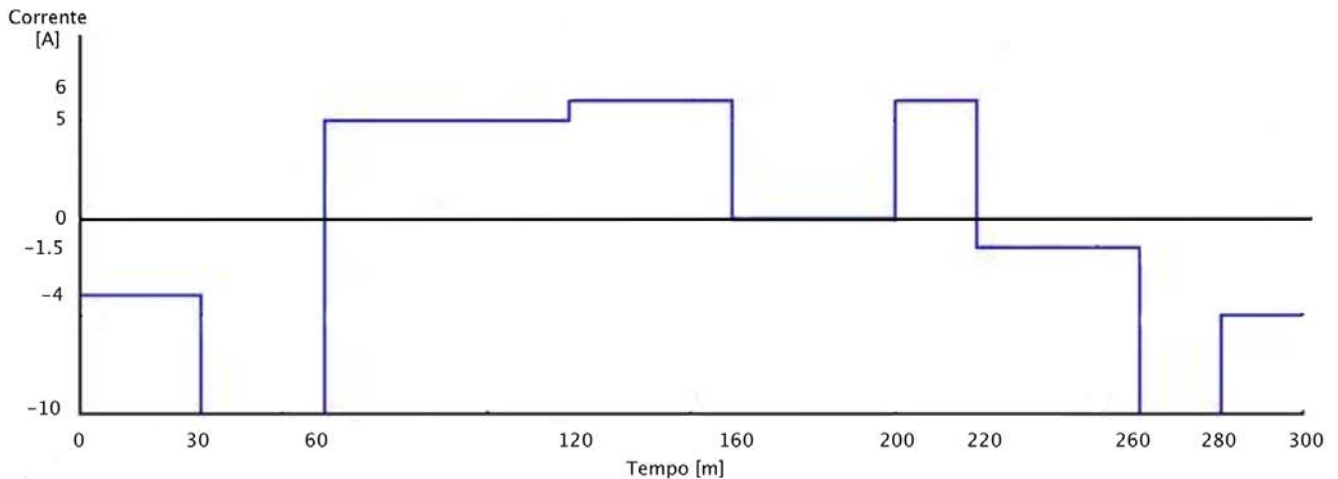


Figura 4.3: Andamento della corrente utilizzata per realizzare il test

Come si può vedere dal grafico il bilancio in corrente è sproorzionato in negativo infatti vengono forniti 11Ah e erogati 13Ah.

Tuttavia l'andamento proposto in figura 4.3 non è stata la prima soluzione, la quale prevedeva un bilancio in corrente unitario. Nel primo giorno del test infatti entrambe le batterie della *Energys* sono state portate ad una capacità di circa il 67% rispetto a quella nominale, ovvero fino a possedere una carica di 59Ah. In questo modo l'escursione prevista dello stato di carica era, al massimo, del 12,4% in scarica e di circa il 7% in carica (entrambi rispetto alla capacità nominale). Gli andamenti previsti erano gli stessi, con l'unica differenza di una corrente di scarica più bassa nella prima fase cioè di 2A e 8A al posto dei 4A e 10A di figura 4.3, con un totale di 11Ah in scarica e 11Ah in carica.

Con tutto ciò durante la fase di carica del test entrambe le batterie sono entrate nella fase della *Tapper Charge*, per risolvere l'inconveniente è stata alzata leggermente la tensione di carica in modo da prolungare la *Bulk charge* e mentre questo sembrava funzionare con la batteria *Energys 1*, la *Energys 2* si comportava in modo anomalo inseguendo quasi istantaneamente la nuova tensione impostata e rientrando nella *Tapper charge*. Questo ha provocato l'interruzione del test per la *Energys 2*, mentre (anche se quasi al limite) è stato possibile portarlo a termine per la *Energys 1*. Dall'analisi dei dati ricavati in questo primo test viene riscontrato uno sbilancio energetico in carica. Per risolvere il problema viene quindi creato un andamento sbilanciato in scarica in modo evidente in corrente, ma meno energeticamente. Ad ogni modo questo non sarebbe bastato per la *Energys 2* per la quale è stato scelto di abbassare ulteriormente lo stato di carica iniziale, portandolo al 59% ovvero con una carica residua di 51.5Ah.

Quindi vengono nuovamente ripetuti i test con l'andamento illustrato in figura 4.3 a partire da:

	Energys 1	Energys 2
SoC	67%	59%
Ah Rimanenti	59	51.5

4.2.2 Risultati e dati raccolti

Una volta eseguito il test con le impostazioni precedentemente illustrate è stato possibile concluderlo nel modo previsto, il primo giorno dei cinque ha riportato l'andamento in tensione di figura 4.4.

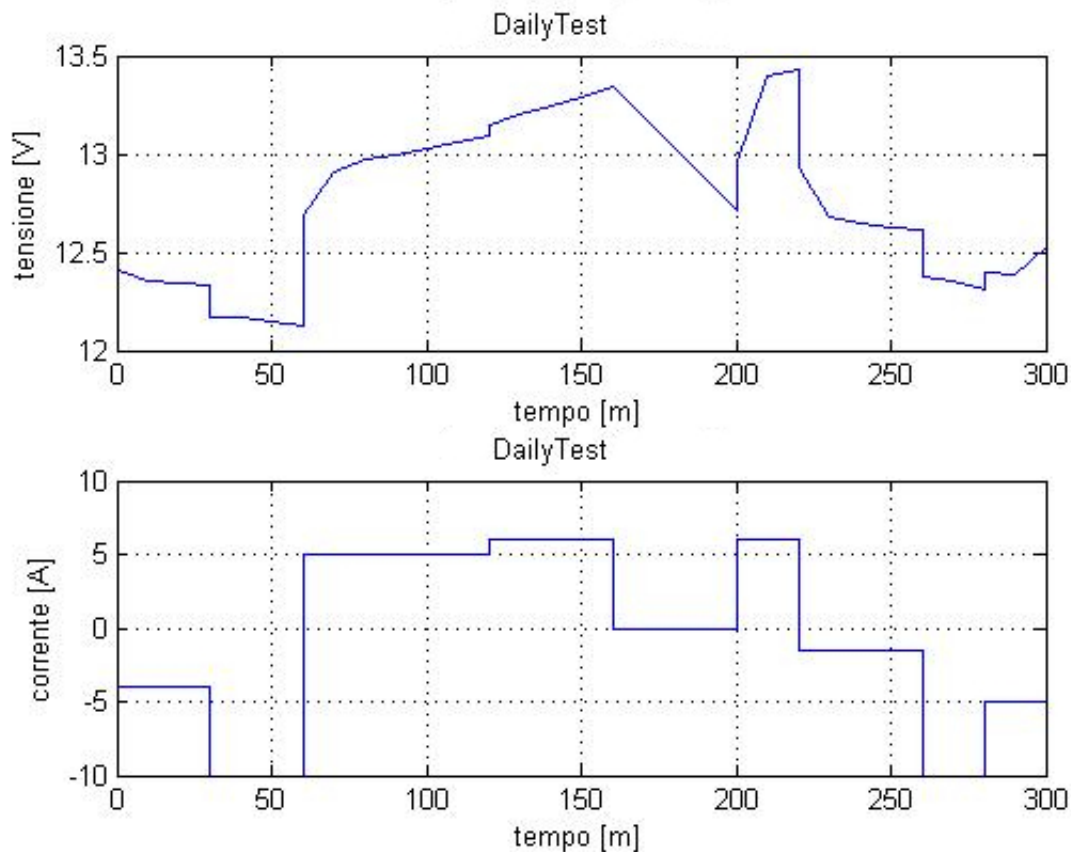


Figura 4.4: Andamento della tensione nel test giornaliero sulla *Energys 2*

L'andamento della batteria *Energys 1* si discosta soltanto per i valori di tensione leggermente più alti, dovuti essenzialmente al fatto che questa è in uno stato di carica più alto.

Entrambe le batterie abbassano il loro stato di carica di circa il 2.2% al giorno rispetto alla capacità nominale in *Ah*, mentre per quando riguarda il bilancio energetico, nella seguente tabella viene presentata l'energia in **Wh** relativa a quanta energia è stata tolta e quanta data nell'intero ciclo:

[Wh]	Batteria Energys 1	Batteria Energys 2
Giorno 1	-15.56	-15.65
Giorno 2	-16.02	-16.01
Giorno 3	-16.77	-14.98
Giorno 4	-17.11	-16.14
Giorno 5	-16.7	-16.17

Non si notano quindi grandi differenze tra un giorno e l'altro per quanto riguarda i bilanci energetici (e lo stesso vale per gli andamenti di tensione).

Ad ogni modo attraverso questi test è possibile osservare l'effetto della corrente sul livello della tensione della batteria, infatti è interessante osservare che nella parte finale del ciclo dove la corrente in scarica esegue un salto da 10A a 5A la tensione inizia a salire nonostante si trovi ancora in uno stato di scarica. Questo conferma che la tensione è fortemente influenzata dalla corrente, e di conseguenza anche la curva di scarica, dimostrando che in uno scenario di scariche a correnti miste sia impossibile fare delle valutazioni sullo stato della batteria rispetto alla tensione (se non a vuoto).

4.2.3 Considerazioni

Anche se non risultano particolari differenze nel comportamento, questo test pone degli avvertimenti. Infatti pensando all'utilizzo di queste batterie per l'accumulo energetico in un impianto fotovoltaico è naturale pensare che la batteria venga interamente (o in buona parte) scaricata, durante i periodi in cui l'energia non viene fornita dall'impianto, e di conseguenza questa deve essere ripristinata quando l'impianto fornisce sufficiente energia per farlo. Tuttavia il naturale ciclo giornaliero del sole potrebbe non essere sufficiente per ricaricare interamente la batteria, in quanto da un certo punto in poi viene raggiunta la fase di *Tapper Charge* e da quel momento la ricarica avviene con tempi molto lunghi. In più, come visto, questa fase può essere raggiunta già intorno al 75%, e rispettando infine i limiti di sicurezza e quindi considerando di non scendere oltre il 20% della capacità della batteria si ricava che essa potrebbe fornire solo il 55% della sua capacità totale.

4.3 Test dei tempi di assestamento

Con questo test si intende valutare il tempo necessario da attendere per far sì che la tensione a vuoto della batteria indichi lo stato effettivo di carica della batteria stessa. Attraverso la lettura della tensione a vuoto è appunto possibile stabilire, utilizzando i data sheet o una caratterizzazione in laboratorio, quale sia lo stato di carica. Tuttavia, come visto in precedenza, una volta terminato un'utilizzo della batteria, qualsiasi esso sia, occorre del tempo affinché l'accumulatore stabilizzi il suo valore di tensione a vuoto, eseguendo quindi una lettura di tale valore immediatamente dopo l'utilizzo si rischia di commettere un errore, in quanto la tensione si trova ancora in una fase di transizione. Diventa perciò necessario stabilire quali siano effettivamente i tempi entro cui l'errore commesso sia trascurabile, migliorando quindi la sola indicazione di 24 ore di attesa (per utilizzare la tensione a vuoto come riferimento del SoC) fornita dai costruttori. I test vengono eseguiti principalmente sulla batteria *Fiamm 2*, poichè le batterie della *Fiamm* offrono delle buone indicazioni nel data sheet con cui confrontare i dati di laboratorio; mentre nelle *Energys* verranno eseguiti dei test fini esclusivamente al confronto con le misure eseguite sulla batteria *Fiamm 2*.

4.3.1 Descrizione del test

Il test prevede la misura della tensione a vuoto della batteria per lunghi tempi, mentre questa è a riposo, secondo diversi stati di carica. La batteria viene quindi portata, attraverso una scarica o una carica (prevalentemente quest'ultima), allo stato di carica noto e successivamente attraverso il VI labview, il quale acquisisce dati a intervalli di 1 minuto, viene rilevata la tensione ai capi dell'accumulatore. In realtà poichè il test viene eseguito in contemporanea con il successivo *Two-pulse Test*, l'arrivo allo stato di carica noto non è raggiunto con una carica (o scarica) in modo diretto ma viene osservata la seguente procedura (relativa alla fase di carica):

1. Raggiungimento SoC noto;
2. Esecuzione *Two-pulse test*;
3. Scarica costante per 10 minuti a $I = 12A$;
4. Intervallo di riposo di 5 minuti (utili anche al cambio della strumentazione);
5. Carica costante per 10 minuti a $I = 12A$;
6. Esecuzione Test con batteria a riposo.

Gli stati di carica noti si riferiscono alla capacità nominale C_{10} indicata; vengono qui illustrati i passi in cui si eseguono i test:

0% 20% 40% 60% 80% 95% 100%

La differenza del passo alla fine è dovuta alla combinazione della riduzione della velocità di carica nella *tapper charge* e i tempi a disposizione per eseguire i test. Dovendo quindi interrompere la fase di carica si è deciso di eseguire in quel frangente un'ulteriore analisi.

4.3.2 Risultati e dati raccolti

Il test viene iniziato con una batteria della *Fiamm* ad uno stato di carica intermedio, da questo attraverso una scarica a corrente costante di $I = 20A$ si raggiunge il SoC 0% noto. Una volta raggiunto tale stato di carica, la scarica cessa e viene acquisita la tensione a riposo

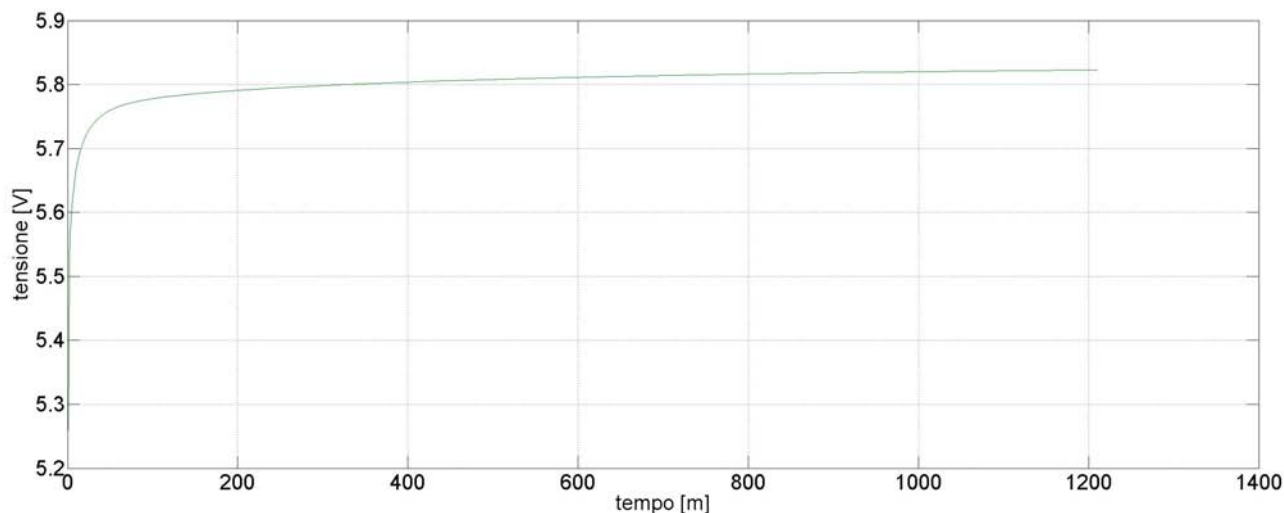


Figura 4.5: Andamento della tensione in fase di ripristino dal 0%

fornendo un andamento illustrato in figura 4.5 e in scala logaritmica in figura 4.6. Infatti osservando la scala lineare non si riesce a quantificare in modo corretto i tempi necessari per raggiungere un certo livello, ma è comunque utile per capire l'andamento che questa tensione presenta, che risulta essere coerente con i modelli che sfruttano filtri RC.

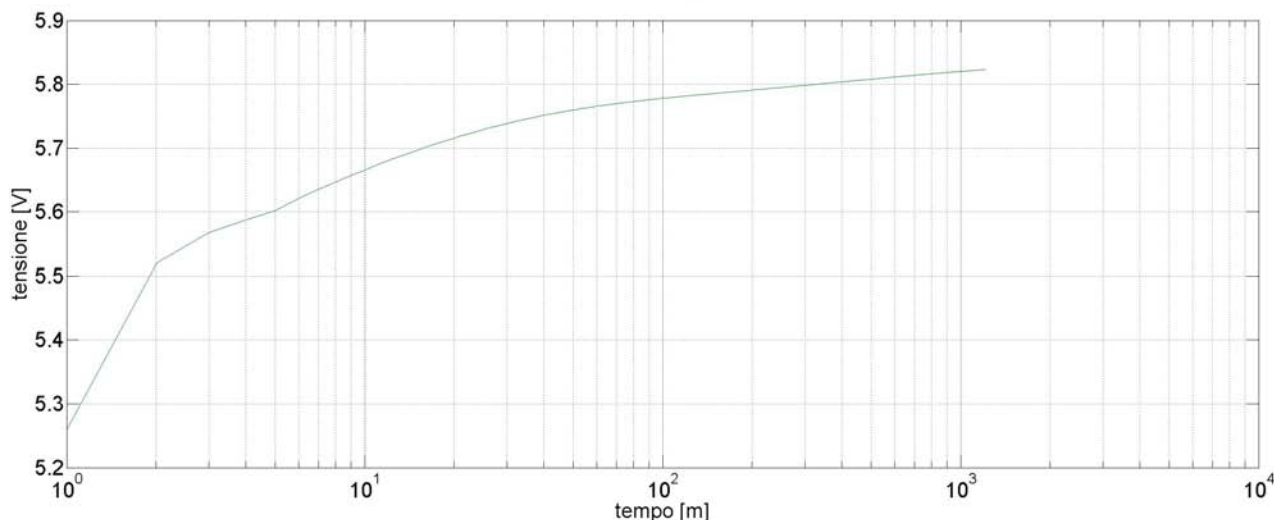


Figura 4.6: Andamento della tensione in fase di ripristino dal 0% in scala logaritmica

Dalla figura in scala logaritmica è invece possibile quantificare le tempistiche dove viene mostrato che nelle prime decine di minuti la tensione possiede il massimo della velocità, mentre dopo circa un ora e mezza la tensione rallenta in modo consistente.

Dai grafici si può inoltre notare che l'escursione massima è di $\Delta V_0 = 0.563V$, ovvero di $0.188V$ per cella. Questo significa che numericamente, essendo l'escursione *massima* (nel caso peggiore) della tensione rispetto allo stato di carica (da 0 – 100%) $\Delta V_{max} = 0.72$ (secondo i datasheet) a seconda di quando si esegue la misura si potrebbe commettere un errore massimo anche del 78% sulla lettura del SoC. In realtà in questo caso specifico questo non è possibile poichè l'errore farebbe cadere in uno stato di carica negativo e non passerebbe inosservato. Questo è stato l'unico dei test effettuati ad essere realizzato in seguito ad una fase di scarica gli altri infatti sono stati tutti realizzati successivamente a delle fasi di carica secondo quanto descritto precedentemente.

I risultati complessivi sono rappresentati in figura 4.7, dove le misure sono state effettuate per

un tempo di oltre 16 ore e mezza (fino a 21), ad eccezione dello stato di carica del 100% che è durato circa 3 ore. Queste misure sono sufficienti per determinare l'andamento della tensione e quando questa può essere considerata stabile.

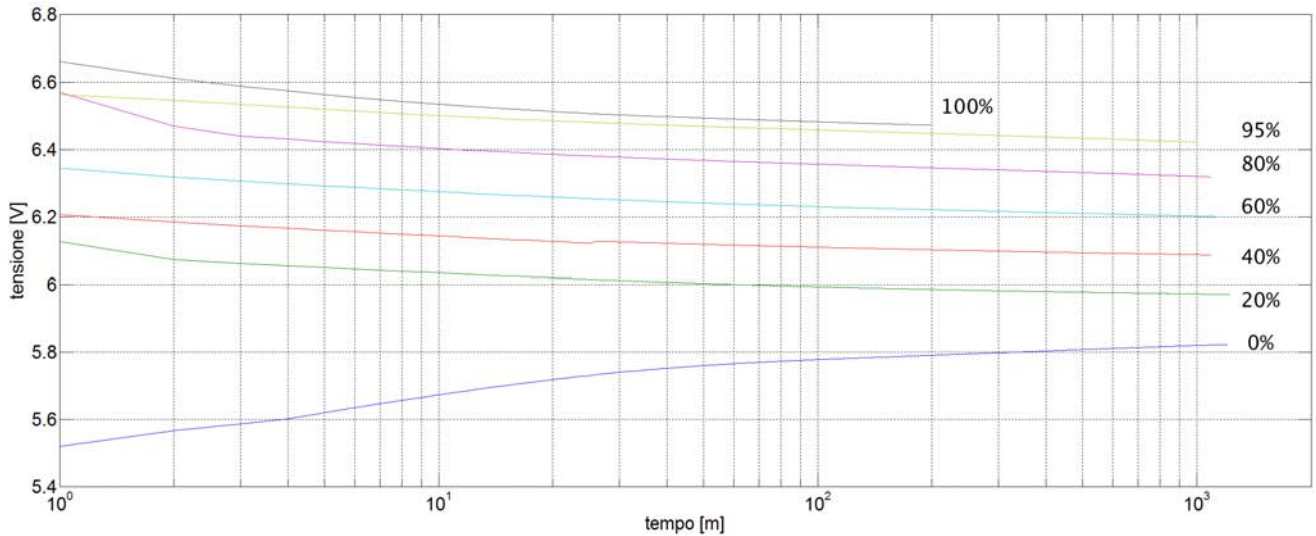


Figura 4.7: Tempi di assestamento per diversi stati di carica

Dal grafico è possibile constatare immediatamente che gli andamenti sono molto simili per ogni stato di carica, tuttavia è possibile osservare che nelle zone centrali del SoC l'assestamento avviene in modo più veloce. Questo fattore è, almeno per le zone inferiori del SoC, dovuto alla più ripida escursione della tensione (come si può vedere nelle curve di scarica nella tesi del mio collega) rendendo più marcato il fenomeno. Mentre nella zona del SoC più alta, l'assestamento sembra risentire delle tensioni più elevate di quella che avrebbe la cella a riposo quando completamente carica.

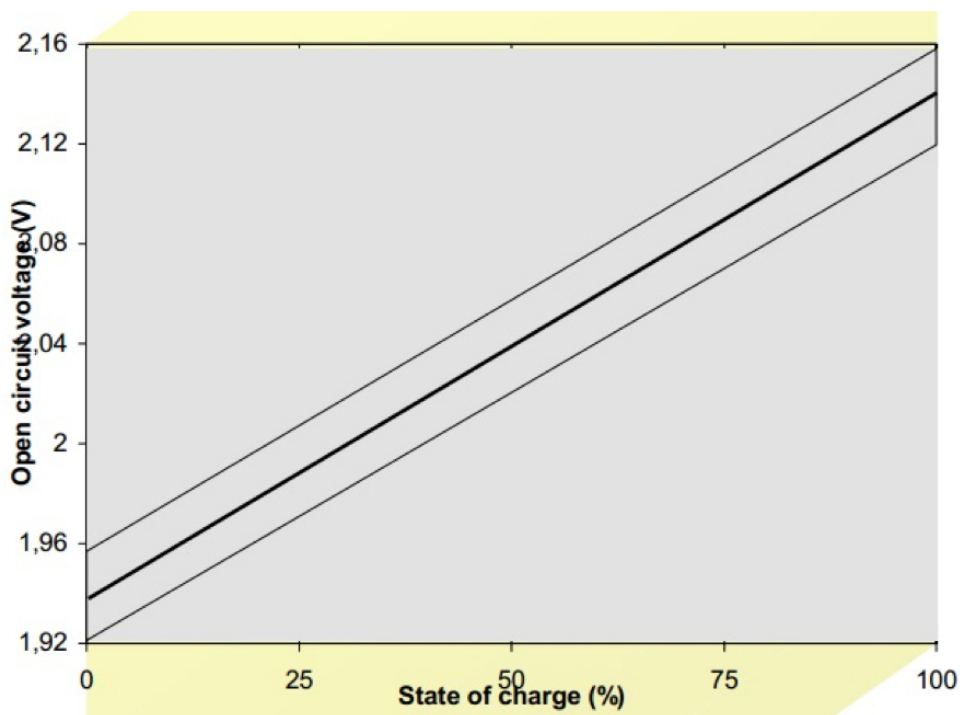


Figura 4.8: Tensione a vuoto (per cella) rispetto allo stato di carica. [20]

In seguito verrà preso come punto di riferimento il tempo di *990 minuti*, che con esclusione del test eseguito con il SoC al 100% rappresenta il tempo più breve. Questa scelta può essere effettuata senza creare problematiche nelle misure, infatti per i test durati più a lungo la variazione in quell'arco temporale è stata di 0,003V.

Riferendosi quindi al grafico dello stato di carica rispetto alla tensione a vuoto dato dal costruttore (visionabile in figura 4.8) si è scelto di valutare inizialmente l'errore commesso sulla valutazione del SoC rispetto alla massima variazione di tensione ($\Delta V_{max} = 0.72V$) e attribuito il valore esatto al valore che la tensione a vuoto assume dopo un assestamento di 990 minuti. Quindi l'errore è dato da:

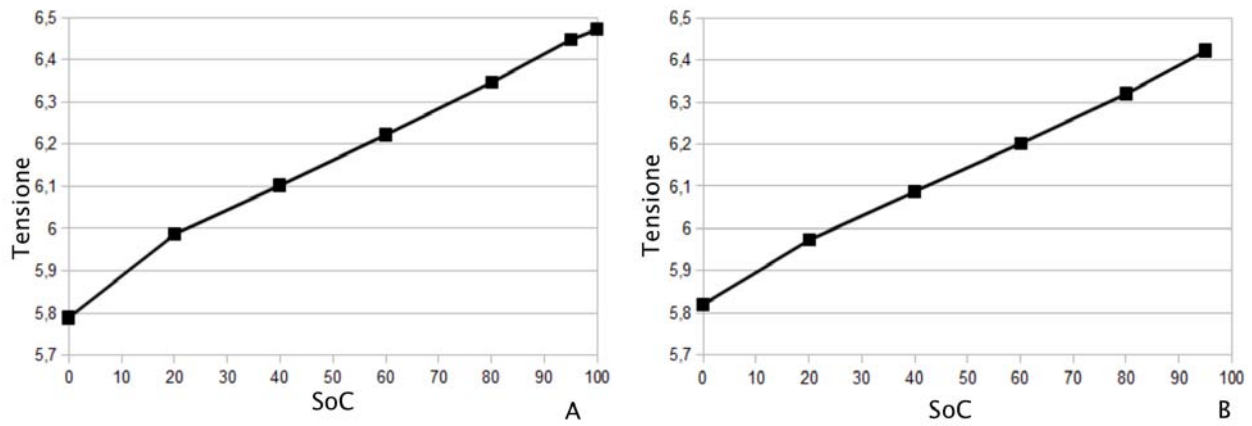
$$errore_{SoC} = \left| \frac{V_x - V_{990m}}{\Delta V_{max}} \right| \quad (4.1)$$

Dove $errore_{SoC}$ si riferisce all'errore valutato durante la misura del tempo di assestamento per un determinato SoC, V_x è la tensione al tempo x e V_{990m} è la tensione dopo 990 minuti (viene esclusa quindi la valutazione del SoC al 100%). Queste scelte hanno permesso di ricostruire la seguente tabella:

		Tempo [m]						
		1	10	30	60	180	300	600
SoC	95	19,6%	10,9%	7,6%	6,1%	3,8%	2,8%	1,3%
	80	34,6%	11,5%	7,9%	6,3%	3,8%	2,8%	1,3%
	60	19,7%	10,1%	6,8%	5%	2,9%	1,9%	0,8%
	40	16,5%	7,6%	5,3%	3,9%	2,1%	1,4%	0,6%
	20	21,3%	8,5%	5,4%	3,9%	1,9%	1,3%	0,6%
	0	77,8%	25,7%	11,1%	7,5%	4,3%	3,1%	1,3%

Confermando la precisione maggiore ottenuta negli stati di carica centrale.

Inoltre è possibile ricavare la curva sperimentale dello stato di carica per la batteria sotto test (ovvero la *Fiamm 2*) ottenendo i seguenti grafici:



Dove il grafico **A** rappresenta la curva dello stato di carica rispetto alla tensione a vuoto dopo 180 minuti di assestamento, mentre il grafico **B** mostra la curva dopo 990 minuti. I valori del grafico **B** rispettano perfettamente i valori imposti dal data sheet. Rendendo quindi realistico l'uso della precedente tabella.

Di seguito vengono riportati i grafici di esempio (in figura 4.9) relativo all'esecuzione dei test al 0% e al 100% sulla batteria *Energys 2*:

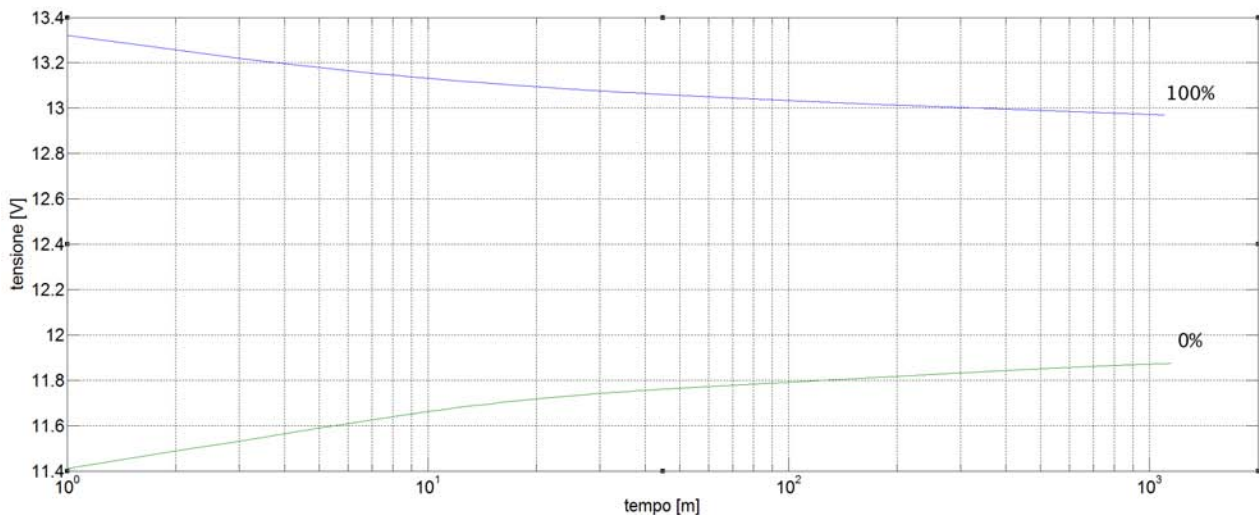


Figura 4.9: Test di assestamento su *Energys 2*

Dai grafici è possibile constatare una somiglianza con i test eseguiti sulla batteria *Fiamm 2* per quanto riguarda gli andamenti, ma una tendenza più lenta nell'assestamento, probabilmente dovuto al superiore numero di celle.

I valori di escursione sono però diversi, infatti ad esempio allo stato di carica dello 0% a cui si è arrivati con una scarica di $I = 16,6A$ si è ottenuta un escursione di $\Delta V_0 = 0,46V$, cioè $0,077V$ per cella che è inferiore a quanto ottenuto per le *Fiamm*. Questo in parte dipende anche dalle diverse correnti di scarica usate per arrivare al SoC del 0%. Infatti anche se il numero di celle è superiore, e le batterie sono di due produttori diversi (e quindi anche le singole celle possiedono caratteristiche che possono essere diverse), queste sono poste in serie e quindi attraversate dalla stessa corrente.

Anche nel SoC al 100%, si notano delle differenze con la batteria della *Fiamm*. Infatti oltre ad esserci un $\Delta V_{100} = 0,32V$, ovvero $0,053V$ per cella, cioè il doppio della *Fiamm*, si nota che l'andamento è più lento.

4.3.3 Considerazioni

Questi test mettono in evidenza che non è necessario attendere almeno 24 ore per poter valutare lo stato di carica, infatti anche se effettivamente la tensione a vuoto impegna un tempo molto lungo per stabilizzarsi è evidente che da un certo punto in poi le variazioni diventano molto piccole riducendo quindi fortemente l'errore sulla valutazione dello stato di carica. Inoltre le indicazioni del data sheet fornisco i riferimenti con un margine di errore anche di oltre il 10%, quindi se si considerassero tali valori un'attesa di un'ora sarebbe già sufficiente per rientrare in tale fascia di errore.

Inoltre i test per le batterie della *Fiamm* sono stati eseguiti con correnti di carica elevate, $0.75C$ e una corrente in scarica riferita alla capacità C_8 ($I = 20A$) per cui l'escursione in tensione rispetto al valore a vuoto è quasi nei limiti, al meno per quanto riguarda la carica, quindi i valori degli errori rientrano nei casi peggiori. Nel test precedente è stato infatti posto in evidenza come la corrente influenzi fortemente la tensione. Questo vale però solo per la valutazione dell'errore infatti per quanto riguarda i soli *tempi di assestamento* essi sono notevolmente più lenti agli estremi dello stato di carica, quest'ultimo fattore è probabilmente più importante della corrente, e risulta evidente negli stati di carica più elevati in cui l'assestamento si esegue uscendo dalla *tapper charge* in cui la corrente è a livelli più bassi.

4.4 Two-pulse test

Il *Two-Pulse Method* è una particolare tipologia di test proposta in una pubblicazione dell'*IEEE* [7] la quale descrive un metodo alternativo per caratterizzare una batteria al piombo acido attraverso dei test relativamente veloci e l'utilizzo di alcuni dati forniti dal costruttore. Lo scopo è quindi provare e verificare il funzionamento di questo metodo, ma prima di illustrare i test eseguiti è opportuno analizzarlo accuratamente.

4.4.1 Two-Pulse Method

Il Two-pulse method è un test con cui individuare i due parametri chiave di una batteria, ovvero lo stato di carica e lo stato di salute, che si pone come alternativa ad altri test in particolare tra: i cicli di carica e scarica completi, che richiedono tempi molto lunghi, oppure l'osservazione della resistenza interna, la quale fornisce solo delle indicazioni e non ha molta precisione.

La proposta, che si basa sul modello RC (riproposto qui in figura 4.10) della batteria, è quella di usare degli impulsi ripetuti (due impulsi consecutivi), distanziati da un tempo preciso, ed effettuare delle misure sulle risposte che la batteria dà in seguito a questi.

Si tratta di impulsi di scarica con cui si analizza: l'ampiezza della caduta di tensione quando viene applicato il primo impulso (ΔV_1), il picco in salita che raggiunge nel tempo di riposo dato tra il primo e il secondo impulso (V_{max}) e l'ampiezza della caduta di tensione durante il secondo impulso (ΔV_2) con il suo minimo (V_{min}), come rappresentato in figura 4.11.

Il tempo di ripristino seguito dal primo impulso di scarica è dato da C_{ct} e R_{ct} , il quale dipende dal SoC, dallo SoH e dalla temperatura. Analizzando quindi la risposta si può risalire indirettamente a quest'ultimi valori. Tuttavia anche R_{Ω} (cioè la resistenza interna) svolge un ruolo importante, infatti essa contribuisce nella caduta di tensione del secondo impulso ed è legata alla vita della batteria.

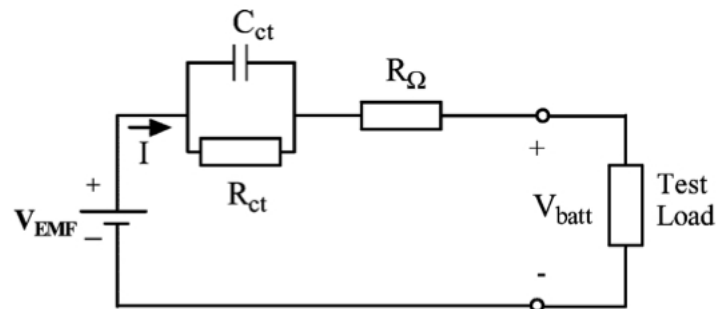


Figura 4.10: Modello RC

Il tempo di ripristino seguito dal primo impulso di scarica è dato da C_{ct} e R_{ct} , il quale dipende dal SoC, dallo SoH e dalla temperatura. Analizzando quindi la risposta si può risalire indirettamente a quest'ultimi valori. Tuttavia anche R_{Ω} (cioè la resistenza interna) svolge un ruolo importante, infatti essa contribuisce nella caduta di tensione del secondo impulso ed è legata alla vita della batteria.

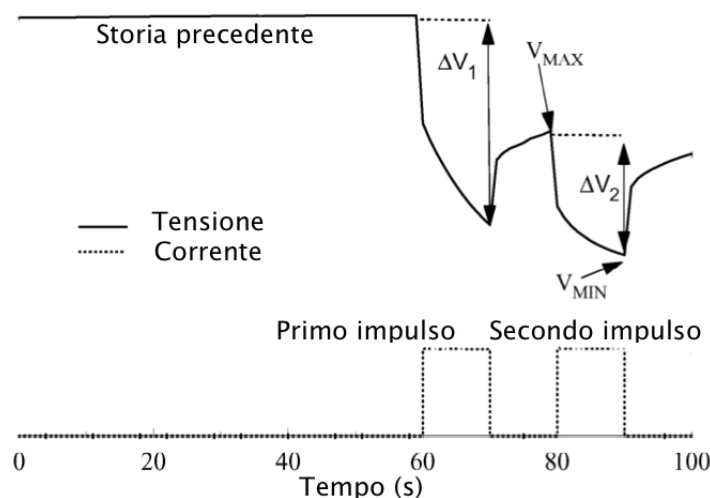


Figura 4.11: Metodo di analisi del two-pulse method

Per la valutazione dello stato di carica si sfrutta il suo legame con la tensione a vuoto della

batteria, infatti come visto nei precedenti test (e quelli svolti dal mio collega) al variare di essa è rappresentato un diverso stato di carica. Tuttavia qui insorge il primo problema di questo metodo, infatti la relazione non è proprio lineare e in particolare la si applica per valori del SoC superiori al 20%, questo sia per delle problematiche (analizzate in seguito) nel tratto tra 0-20% sia perchè i costruttori forniscono dati a partire da tale valore. Il problema può essere evitato pensando che in un uso reale si cerca di evitare di andare sotto al 20% dello stato di carica per non incidere troppo sulla salute della batteria.

Ad ogni modo anche se la curva *SoC-Tensione a vuoto* non è esattamente lineare viene proposta la seguente relazione:

$$SoC = \frac{V_{max} + \beta - EMF_{min}}{\alpha} \quad (4.2)$$

dove EMF_{min} è la tensione a vuoto relativa a quando l'accumulatore è completamente scarico mentre α e β sono due costanti relazionate dalle seguenti:

$$V_{EMF} = \alpha SoC + EMF_{min} \quad (4.3)$$

dove l'inclinazione della curva e quindi la costante α si ricava dai dati forniti dal costruttore (curva in figura 4.8).

$$V_{EMF} = V_{MAX} + \beta \quad (4.4)$$

in cui V_{EMF} rappresenta la tensione a vuoto. Ed è proprio quest'ultima relazione che lega realmente il metodo a due impulsi alla tensione a vuoto, infatti viene detto che quest'ultima è legata al valore V_{MAX} con l'aggiunta di una certa costante β , perdendo così della precisione. Infatti il metodo dice che in qualsiasi momento, ovvero in qualsiasi stato si trovasse precedentemente la batteria (con un tempo di riposo minimo), è sempre possibile ricavare lo stato di carica, ma come visto analizzando i tempi di assestaemntno con il passare del tempo la tensione a vuoto cambia ed è pressochè impossibile che il valore V_{MAX} nel tempo non vari mai (nello stesso stato di carica). Tuttavia questo effetto è in parte compensato dal primo impulso il quale ha proprio il compito di eliminare la memoria della batteria.

Il secondo impulso non viene preso in considerazione, in quanto è utilizzato nell'analisi dello stato di salute della batteria. Tramite il valore ΔV_2 viene stabilita infatti la seguente relazione:

$$C_R = \delta \Delta V_2 + \gamma \quad (4.5)$$

dove C_R è la corrente normalizzata per unità di capacità (come visto in 1.2 - Capacità) mentre δ e γ sono due costanti da ricavare sperimentalmente, vengono tuttavia indicati come valori caratteristici per le batterie VRLA $\delta = 1.868$ e $\gamma = -0.2505$. Ad ogni modo per ricavare tali valori è necessario effettuare delle misure con diverse correnti di scarica, quindi ripetere più volte il test allo stesso SoC ed è così possibile ricavare il valore dello stato di salute. Infatti la capacità rimanente nella batteria AHC è data da:

$$AHC = \frac{I}{C_R} \quad (4.6)$$

e di conseguenza lo stato di salute è:

$$SOH = \frac{AHC_{Aged}}{AHC_{Nom}} \quad (4.7)$$

dove AHC_{Aged} è appunto la capacità al momento del test della batteria, mentre AHC_{Nom} è quella nominale.

Altri dettagli relativi al two-pulse method verranno illustrati nella discussione dei test eseguiti in merito. Infatti esistono dei limiti e dei livelli di precisione che non si possono superare a seconda di quali siano lo stato di salute e lo stato di carica dell'accumulatore nel momento del test.

4.4.2 Descrizione del test

Il test è diviso in due parti, una dove viene valutato il metodo per il calcolo dello stato di carica e l'altra in cui viene valutato il calcolo dello stato di salute, rispettivamente eseguite la prima sulla batteria *Fiamm 2* e la seconda sulla *Fiamm 1*.

La prima parte viene svolta in contemporanea con il precedente test, infatti essendo necessarie delle valutazioni secondo diversi stati di carica noti viene sfruttato il ciclo di scarica - carica con gli annessi intervalli per la misurazione dei tempi di assestamento.

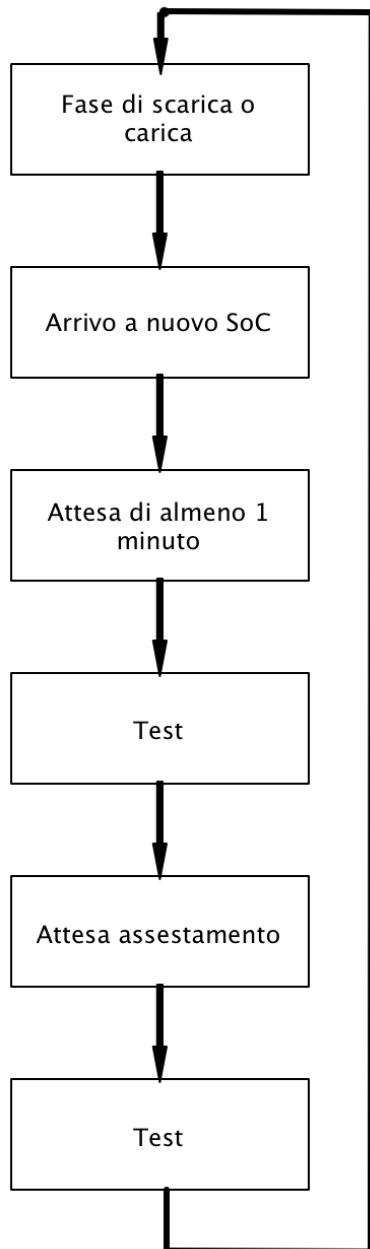


Figura 4.12: Sequenza operazioni del test per le valutazioni sul SoC

strumentazione (i dettagli verranno discussi nel seguito). Mentre la lettura della variazione della tensione ai capi della batteria è affidata a labview secondo il set up indicato nel precedente capitolo in figura 3.6.

In seguito i dati raccolti vengono elaborati attraverso l'utilizzo di matlab consentendo l'analisi dei picchi e dei salti di tensione.

Durante tali pause vengono dati alla batteria i due impulsi di scarica con corrente di $I_{tps} = 16A$ e tramite il VI di labview vengono acquisite le variazioni in tensione ai capi della batteria. Essendo i tempi di durata degli impulsi inferiori al minuto è necessario modificare il tempo con cui vengono acquisiti i dati da 1 minuto a $1s$ (non essendo possibile andare oltre). Il metodo prevede infatti che gli impulsi abbiano una durata superiore ad almeno 3 secondi in funzione della batteria utilizzata ma vengono indicati 10 secondi come tempo utile per dei risultati consistenti, ed è quest'ultimo il tempo che verrà dato alla durata degli impulsi nei test eseguiti.

Come visto nella descrizione del metodo i risultati dei test possono variare a seconda della storia precedente della batteria, quindi seguendo le indicazioni della pubblicazioni e *attenduto almeno un minuto* dall'ultima operazione svolta sulla batteria, vengono eseguite due prove nello stesso stato di carica: una immediatamente in seguito alla precedente fase di scarica o carica e una dopo aver atteso un tempo tale da permettere alla batteria di assestarsi. La motivazione sull'attesa di almeno un minuto è riscontrabile con i test eseguiti in precedenza, in cui si ricorda essere la fase più critica per le variazioni in tensione. La modalità è riassunta in figura 4.12.

Per quanto riguarda la valutazione dello stato di salute della batteria è necessario portarsi, secondo a quanto indicato dal metodo, ad uno stato di carica superiore al 80%. Questo perchè la tensione della batteria a tale stato di carica fino al 100% rappresenta un andamento più piatto (nella curva di scarica). Per rispettare tali indicazioni il test viene effettuato ad uno stato di carica del 100%.

Come visto nella descrizione del metodo la valutazione del SoH prevede l'utilizzo di più correnti da associare agli impulsi, per cui nei test effettuati gli impulsi, di durata uguale a quelli utilizzati per la valutazione del SoC, saranno dati con intensità crescente secondo i limiti della

4.4.3 Risultati e dati raccolti

-Calcolo del SoC:

Gli stati di carica in cui viene eseguito il *two pulse method* sono i seguenti :

0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%

Dove per ognuno di essi vengono svolte le operazioni riassunte in figura 4.12 mentre in figura 4.13 **a** e **b** sono rappresentati, a titolo di esempio, i risultati ottenuti rispettivamente dopo aver eseguito il test immediatamente dopo la fase di carica per l'arrivo dello stato di carica al 40%, e dopo che la tensione a vuoto si è stabilizzata.

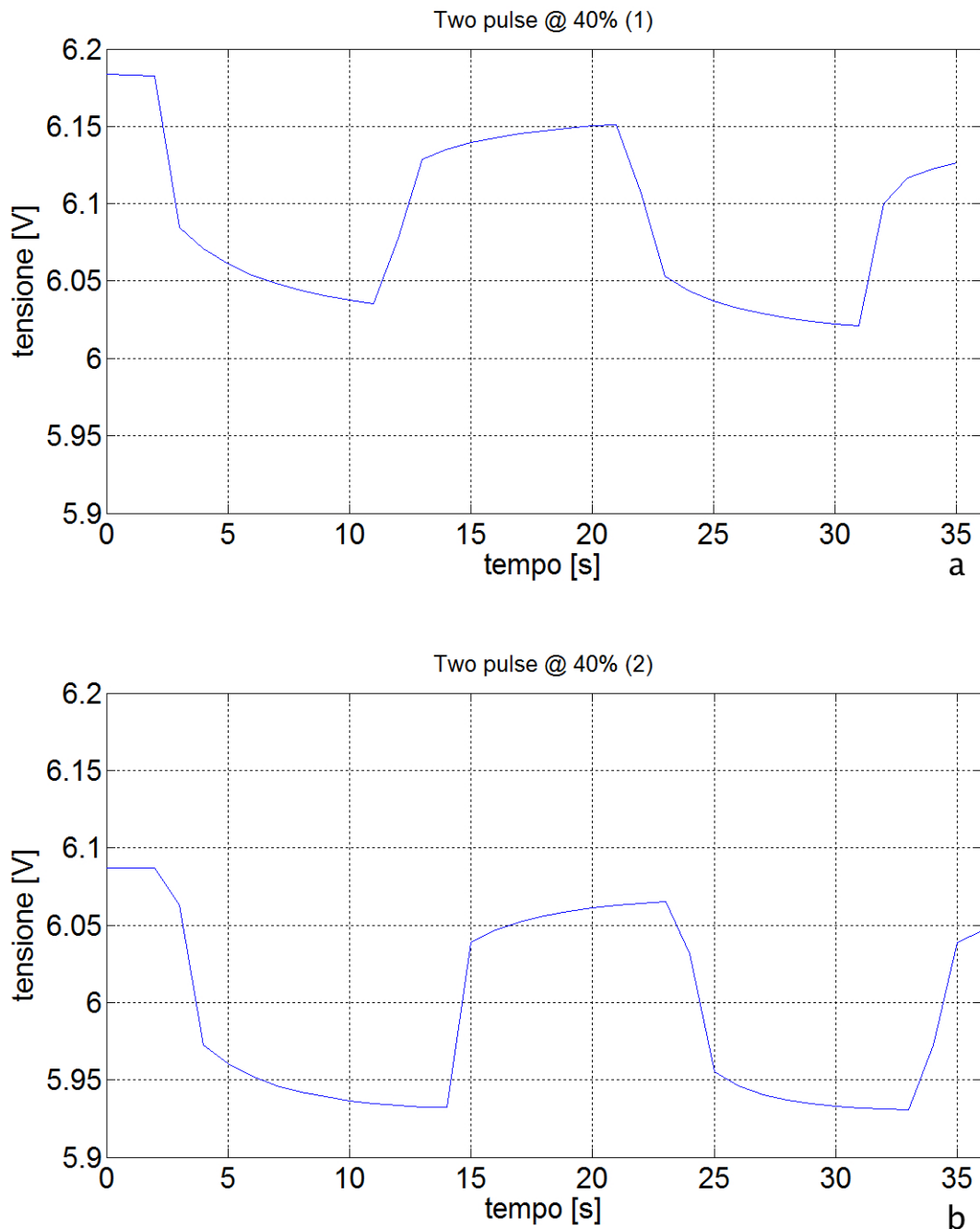


Figura 4.13: Two pulse test eseguito ad un SoC del 40%

In tali grafici è possibile osservare delle imprecisioni durante l'esecuzione dei test, infatti per realizzare le tempistiche degli impulsi si è utilizzato un cronometro. Per verificare che queste imprecisioni temperali non influenzassero troppo le misure è stata effettuata una doppia analisi nello stato di carica del 0% ovvero quello più sensibile a variazioni di tensione quando in scarica. La prova è stata eseguita inoltre dopo che la batteria aveva assestato la sua tensione a vuoto, con un distacco tra una prova e la successiva di un ora. I risultati dei valori ottenuti sono rappresentati nella seguente tabella:

	Tensione iniziale [V]	V_{max} [V]	V_{min} [V]	ΔV_1 [V]	ΔV_2 [V]
Prova 1	6.025	6.014	5.935	0.085	0.073
Prova 2	6.032	6.024	5.941	0.088	0.073
Differenze	+0.007	+0.01	+0.006	+0.003	0.000

Questa mostra che la precisione ottenibile con un cronometro è sufficiente allo scopo preposto, infatti le differenze sono minime e dovute per lo più alla differenza della tensione iniziale, infatti essendo trascorsa un'ora tra una prova e un'altra la batteria non si è completamente assestata, tuttavia tale differenza è trascurabile.

Seguendo la procedura indicata è possibile ricostruire una seconda tabella illustrante i valori della tensione V_{max} al variare dello stato di carica e dal momento di esecuzione del test. Dove **(1)** rappresenta la misura eseguita subito dopo l'utilizzo e **(2)** la misurazione dopo l'assestamento.

	0%		20%		40%		60%		80%		100%	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
$V_{iniz.}$ [V]	5.59	6.032	6.043	5.971	6.183	6.087	6.303	6.2	6.45	6.319	6.489	6.413
V_{max} [V]	5.585	6.014	6.024	5.957	6.151	6.065	6.264	6.166	6.39	6.265	6.396	6.332

Questa tabella conferma le precedenti affermazioni, infatti eseguendo il test da una storia della batteria precedente diversa, i risultati di V_{max} sono sensibilmente diversi, infatti anche ad esclusione dello stato di carica del 0% (che presenta una differenza di $\Delta V_{max(1),(2)} = 0.429V$) si ottiene una variazione che arriva anche a $\Delta V_{max(1),(2)} = 0.125$ (nello stato di carica del 60%). Tracciando il grafico di V_{max} rispetto ai valori indicati nel data sheet della tensione a vuoto, entrambi rispetto allo stato di carica si ottengono le curve in figura 4.14.

Da tale grafico risultano evidenti le motivazioni che escludono l'utilizzo del metodo per la valutazione di stati di carica inferiori al 20% ed è inoltre, come ci si poteva aspettare, poco preciso negli stati di carica superiori al 80% dove appunto le variazioni della tensione risultano minori.

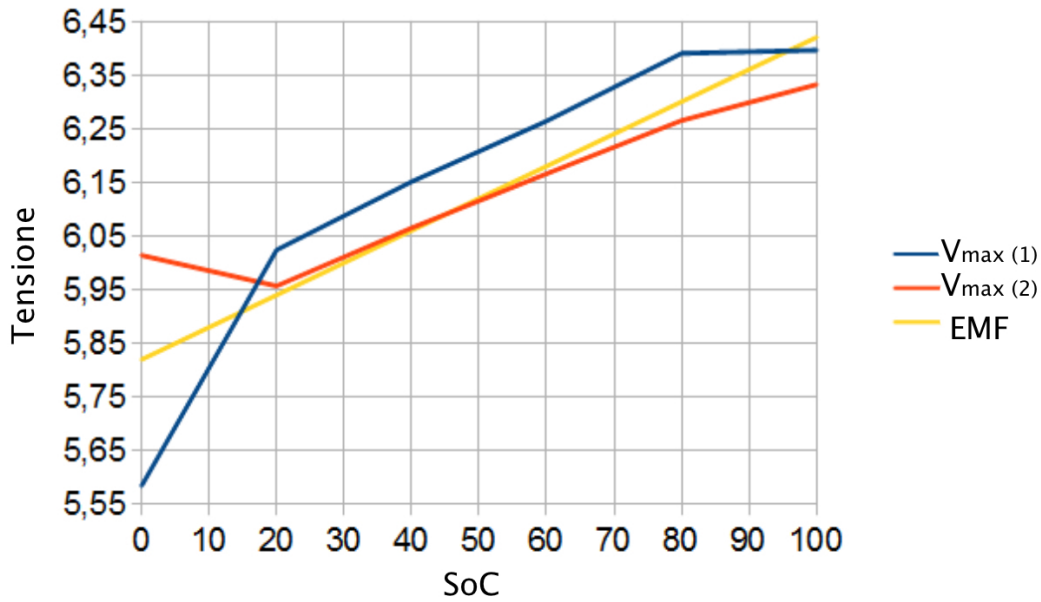


Figura 4.14: V_{max} e tensione a vuoto (EMF) rispetto allo stato di carica

Ora eseguendo le regressioni lineari delle curve di V_{max} si ottiene il grafico di figura 4.15 dove (1) e (2) rappresentano le regressioni ottenute dai punti delle due misure, tenendo in considerazione anche il punto a SoC 0%.

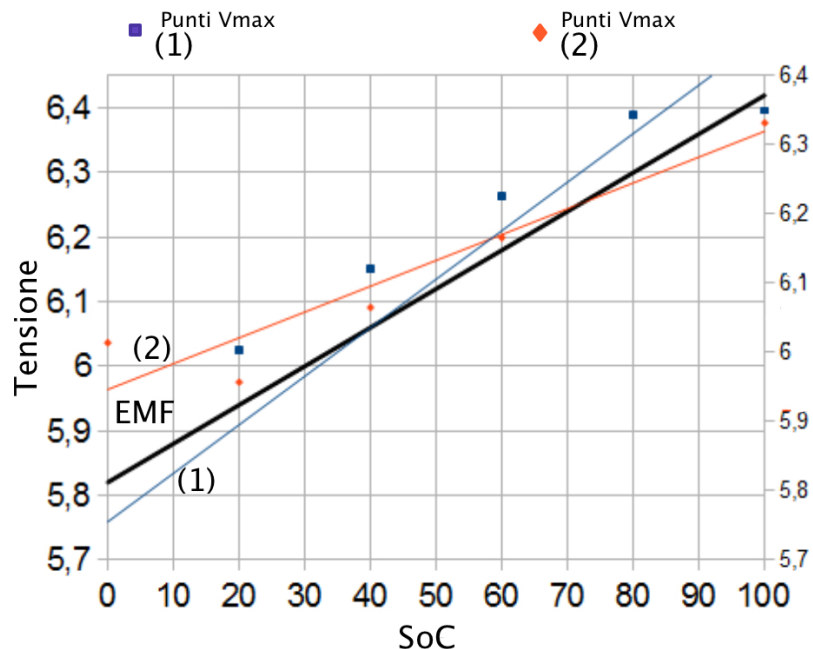


Figura 4.15: Regressione lineare di V_{max} e tensione a vuoto (EMF) rispetto allo stato di carica

Le curve di regressione che contengono lo stato allo 0% mostrano delle problematiche, infatti secondo la (4.4) l'unica differenza tra la tensione a vuoto EMF e V_{max} è una costante β , ed è indicata avere un valore positivo. Tuttavia dal grafico le differenze tra le curve di regressione e quella di EMF, è evidente che il valore che le lega puntualmente (a parità di SoC), è perlopiù negativo. Questo fattore è probabilmente dovuto in parte, almeno per la curva (1) al fatto che

i test sono stati eseguiti in seguito a fasi di carica della batteria e quindi la tensione V_{max} è più alta di quella a vuoto (a parità di SoC), mentre il metodo della pubblicazione è stato eseguito in una curva di scarica. Un altro fattore che influenza la costante è la temperatura, infatti le curva EMF è relativa a 20°C mentre le misure sono state eseguite ad una temperatura media di 25°C . Tuttavia il *two pulse method* si propone come in grado di essere adattato ad ogni storia precedente della batteria. Come già detto però i valori di V_{max} non sono insensibili alla precedente storia della batteria infatti la curva (2) mostra ampiamente la differenza con la (1). Ad ogni modo non è possibile legare, attraverso una costante, EMF con i valori delle curve (1) e (2), infatti l'inclinazione di tali curve è diversa dalla prima:

$$\alpha_{EMF} = 0.006, \quad \alpha_{(1)} = 0.0037, \quad \alpha_{(2)} = 0.0075$$

da tali valori è comunque evidente come la più vicina ad EMF in termini di inclinazione sia la curva (2).

Eliminando il punto relativo allo stato di carica del 0% e ricalcolando le curve di regressione si ottengono le curve di figura 4.16.

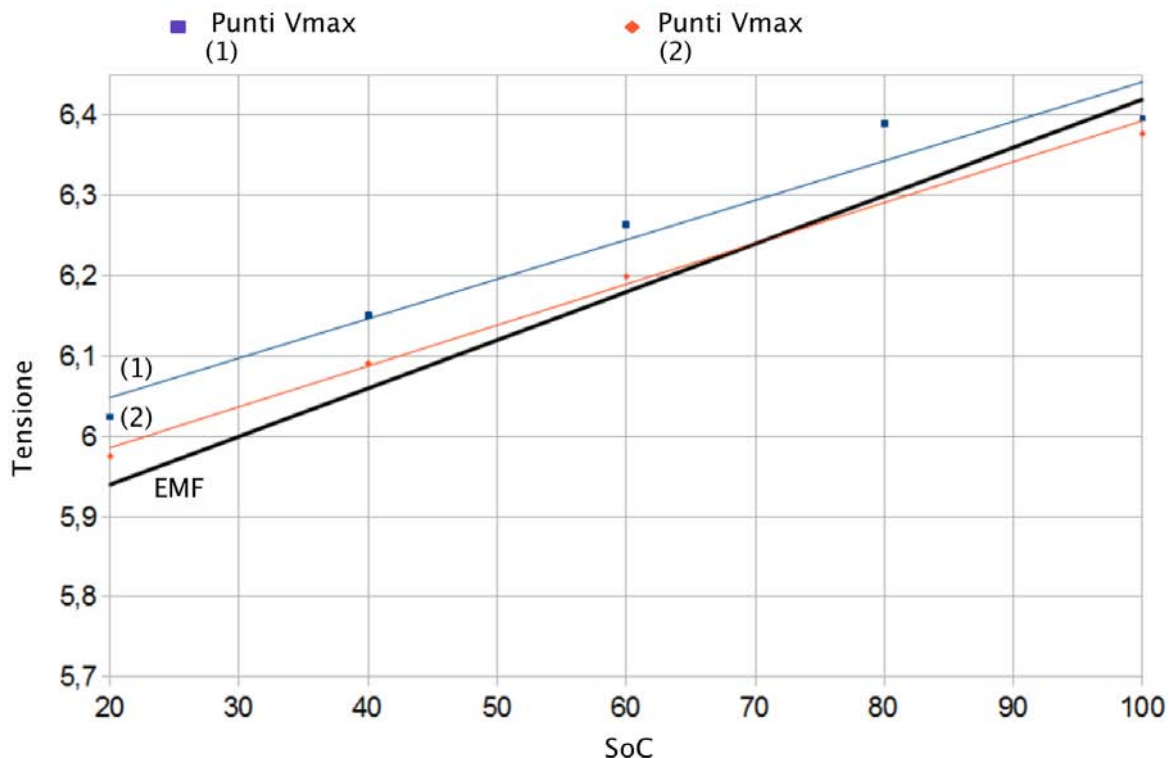


Figura 4.16: Regressione lineare di V_{max} e tensione a vuoto (EMF) rispetto allo stato di carica senza il SoC allo 0%

Risulta evidente che la situazione cambia sensibilmente, infatti le inclinazioni delle due curve di regressione ora sono:

$$\alpha'_1 = 0.0048, \quad \alpha'_2 = 0.0049$$

quasi identiche tra loro ma ancora leggermente diversa da α_{EMF} , tali differenze si possono attribuire facilmente all'errore stesso presente nella curva data dal costruttore osservabile in figura 4.8. Resta inoltre la problematica relativa al valore negativo della costante β che però, almeno nella curva (1) non cambia il suo segno rispetto al grafico di figura 4.15; per contro invece anche se la curva (2) presenta un cambio di segno nella differenza tra la curva EMF il

suo modulo è inferiore rispetto alla differenza tra (1) e EMF.

Volendo riscrivere quindi le equazioni che legano effettivamente le curve si ottiene:

$$V_{max} = q_x + \alpha_x SoC \quad (4.8)$$

$$EMF = q + \alpha SoC \quad (4.9)$$

per cui la precedente (4.4) cambia in:

$$EMF = \frac{V_{max} - q_x}{\alpha_x} \alpha + q \quad (4.10)$$

in cui x rappresenta o (1) o (2). Ad ogni modo essendo lo scopo del metodo quello di eseguire una stima del SoC, più precisa però rispetto ad altre soluzioni, la (4.4) con la scelta di un opportuna costante β e con la consapevolezza che l'errore può variare a seconda dei punti, resta una valida scelta. Infatti riferendosi ancora una volta alle curva in figura 4.8 è possibile vedere che le differenze cadaono nella imprecisione stessa dei dati forniti dal costruttore.

Infine i test eseguiti pongono in analisi anche le variazioni di ΔV_2 nel tempo, infatti anche se i valori V_{max} , V_{min} e ΔV_1 variano notevolmente rispetto alla storia precedente della batteria, il fenomeno è invece meno marcato rispetto a ΔV_2 ; ad eccezione del caso relativo al SoC del 100% nel quale il test è stato effettuato dopo un'attesa più lunga. In tabella i valori ricavati :

	0%		20%		40%		60%		80%		100%	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
ΔV_2 [V]	0.189 - 0.073		0.111 - 0.102		0.13 - 0.143		0.113 - 0.121		0.129 - 0.135		0.155 - 0.197	

Ad eccezione infatti del caso 100% la variazione in tensione di ΔV_2 rispetto a quella di V_{max} (tra le due misure) è mediamente inferiore al 15%. Questo in parte conferma il fatto che il primo impulso ha un certo effetto nel rendere indipendente il secondo dallo storia precedente; infatti le variazione dei valori di ΔV_1 (tra le due misurazione) sono anche del doppio rispetto a quelle di ΔV_2 .

-Calcolo del SoH:

La valutazione dello stato di salute viene eseguito sulla batteria *Fiamm 1*. Seguendo le indicazioni del metodo (SoC maggiore del 80%) il seguente test è stato effettuato con una batteria allo stato di carica del 100%.

Per eseguire la valutazione dello stato di salute si segue, come riferimento per i valori di correnti da applicare agli impulsi, i dati proposti dal metodo. Questi a seconda del tipo di batteria utilizzata indicano fino a che valore di C_R spingersi, il quale può arrivare anche a $C_R = 1.5$ per piccole batterie (7Ah) che nel caso specifico secondo la (4.6) equivarrebbe a una corrente di scarica di $I=240A$ (impensabili per la strumentazione a disposizione). Fortunatamente tale valore scende fino a $C_R = 0.25$ per batterie di taglio più grande, cioè 100Ah. Essendo la *Fiamm* una batteria da 160Ah le correnti utilizzate per eseguire il *two pulse method* sono le seguenti:

$$I_s = 4A, \quad 8A, \quad 12A, \quad 16A, \quad 20A, \quad 24A$$

arrivando quindi ad un $C_R = 0.15$. I test vengono eseguiti in sequenza con un attesa di 5 min l'uno da l'altro e per verificare che l'esecuzione dei test non compromettesse il successivo

(ad esempio che il test eseguito a 8A non comprometta quello successivo a 12A) si è ripetuto alla fine del ciclo il primo test a $I = 4A$, dove ΔV_2 ha subito una variazione di circa 0,004V confondibile con l'imprecisione di ripetibilità del test stesso.

Eseguendo i test con le correnti indicati si è riusciti a ricostruire il grafico in figura 4.17, in cui la curva **d** rappresenta quella eseguita con i dati sperimentali, mentre la **mq** è una sua regressione lineare.

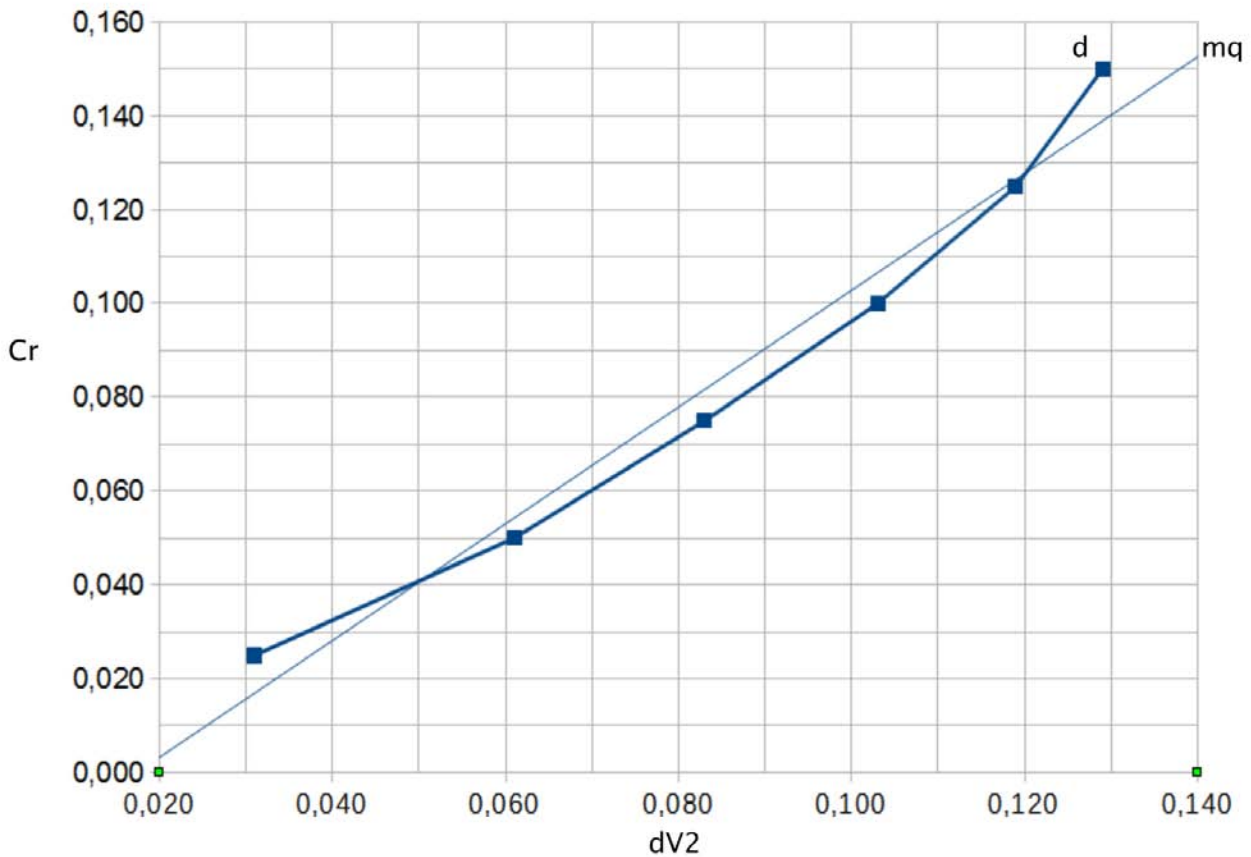


Figura 4.17: Curva $C_R - \Delta V_2$ ricostruita con il *two pulse method*

La curva **mq** rappresenta l'equazione (4.5) dove i parametri ricavati sperimentalmente sono:

$$\delta = 1.24 \quad \gamma = -0.02$$

in cui il valore di γ risulta fortemente diverso da quello indicato dal metodo, questo probabilmente in quanto le curve da loro illustrate sono state ottenute confrontando insieme batterie di dimensione diverse (da 4Ah fino a 100Ah) in cui si può notare che le misure effettuate nei tratti più bassi di C_R , ovvero le misure per le batterie con capacità maggiore presentano una pendenza minore. Ad ogni modo inserendo nella (4.5) i parametri ricavati e i ΔV_2 misurati si ottiene uno stato di salute medio di circa il 102,3%, mentre i dati per i singoli valori sono riportati nella seguente tabella:

	Corrente [A]					
	4	8	12	16	20	24
SoH [%]	135,6	89,9	90,5	92,8	97,9	107,2

Questi valori, con esclusione del primo, rientrano nel margine di errore indicato, ovvero del 7% – 12%, infatti la batteria sotto analisi è nuova e il suo corretto funzionamento è confermato dai risultati dei test precedenti e quelli eseguiti dal mio collega.

Osservando la figura 4.17 è possibile inoltre vedere che nelle zone dove il C_R è più basso anche la pendenza lo è mentre all'aumentare di questo aumenta anche la pendenza, confermando in parte quanto detto prima dove il valore δ relativo alla pendenza è inferiore al valore indicato.

4.4.4 Considerazioni

Dai test eseguiti viene verificato che la variazione ΔV_2 , data dal secondo impulso, è affidabile per la misura del calcolo del SoH . Tuttavia dei test più corretti necessitano dell'utilizzo di più batterie a diversi stati di salute noti, in modo da verificare l'efficacia e la precisione del test anche su stati di salute non ottimali (ad esempio 40%-60%), cosa purtroppo che non è stata possibile. Per quanto riguarda le informazioni che fornisce V_{max} , per il calcolo del SoC , restano invece ancora delle incertezze, infatti anche se è vero, con le opportune approssimazioni, che è possibile trovare un legame tra questo e lo stato di carica, non è chiara l'effettiva utilità. I motivi sono molteplici:

- L'errore cambia a seconda del momento in cui viene eseguito il test;
- Esiste una dipendenza tra la corrente impiegata per realizzare gli impulsi e il valore di V_{max} , e quindi una variazione in corrente porterebbe a risultati diversi;
- Esiste una forte dipendenza dalla storia precedente della batteria a seconda che esca da una fase di carica o di scarica;
- Per ottenere dei buoni risultati necessità di un processo di carica e scarica completo.

Il primo e l'ultimo punto sono quelli che pongono le problematiche maggiori, infatti dovendo attendere del tempo e dovendo eseguire un ciclo di scarica e carica completo può essere conveniente utilizzare la stima degli errori realizzata nei test dei tempi di assestamento, attendere ed eseguire un confronto con la rilevazione e i dati forniti dal costruttore.

Conclusioni

Il mondo degli accumulatori è molto vario e propone numerose alternative a seconda dell'ambito di utilizzo, in un uso industriale la tecnologia al piombo acido, specialmente il tipo VRLA, riveste un ruolo particolarmente importante. Come le altre tecnologie però presenta delle problematiche rispetto alla conoscenza dei suoi parametri fondamentali durante l'utilizzo, per ovviare a questi vengono proposti numerosi modelli sia matematici che circuitali.

Tuttavia, avolte, il desiderio di spiegare a fondo e in modo preciso il funzionamento per poter creare anche una simulazione della batteria, cade in una complessità pratica tale da non permetterne la reale implementazione.

Il risultato che se ne ricava è che conviene eseguire dei test pratici e trarre delle considerazioni per via analitica. Anche in questo frangente esistono diverse proposte che cercano di bilanciare la precisione con i tempi necessari per ottenere le informazioni volute. Purtroppo, spesso, il metodo migliore per ottenere le informazioni sui parametri principali restano i metodi che richiedono tempi più lunghi.

I test eseguiti inoltre creano spesso delle discordanze con i dati forniti dal costruttore, questo è dovuto principalmente al fatto che i test andrebbero eseguiti in ambienti con temperatura controllata, tuttavia in un reale utilizzo questo non è sempre possibile per cui anche dei test in cui la temperatura subisce delle variazioni e assume valori più realistici diventano molto utili. Ad esempio il *test giornaliero* mostra come in un reale utilizzo, in cui vengono imposti dei limiti ai tempi di carica, sia necessario porre particolare attenzione nella progettazione.

Bibliografia

- [1] Ru-Shi Liu, Lei Zhang, Xueliang Sun, Hansan Liu e JiuJun Zhang: *'Elettrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion'*, WILEY-VCH (2012)
- [2] Rino A. Michelin, Andrea Munari: *'Fondamenti di chimica'*, CEDAM EDIZIONI (2012)
- [3] David Linden, Thomas B.Reddy: *'Handbook of Battery'*, Mc-Graw Hill (2001)
- [4] Micheal Root: *'Battery Book'*, Mc-Graw Hill (2011)
- [5] Fabio Bignucolo: *'Accumulatori - Smart Grids : Reti elettriche intelligenti'*, (2012)
- [6] M.R. Jongerden, B.R Haverkot: *'Whic battery model to use?'*, IET Software Vol.9 pp445-457 (2009)

Pubblicazioni scientifiche:

- [7] Martin Coleman, William Gerard Hurley, *Fellow, IEEE*, and Chin Kwan Lee: *'An Improved Battery Characterization Method Using a Two-Pulse Load Test'*, IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION, VOL. 23, NO. 2, (Giugno 2008)
- [8] Hongyan Wang, Guangkai Li, Member, IEEE, Mu Li, Zhengxin Jiang, Xintao Wang, Quanxin Zhao: *'Third-order dynamic model of a lead acid battery for use in fuel cell vehicle simulation'*, 2011 International Conference on Mechatronic Science, Electric Engineering and Computer Jilin, China (Agosto 2011)
- [9] Markus Einhorn, Valerio Conte, Christian Kral, Ju rgen Fleig: *'Comparison of Electrical Battery Models using a Numerically Optimized Parameterization Method'*, Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE (2011)
- [10] R. Prieto, J. A. Oliver, I. Reglero and J. A. Cobos: *'Generic Battery Model based on a Parametric Implementation'*, Applied Power Electronics Conference and Exposition, Twenty-Fourth Annual IEEE (2009)
- [11] Nazih Moubayed, Janine Kouta, Ali EI-Ali,Hala Dernayka, Rachid Outbib: *'Parameter identification of the lead-acid battery model'*, Photovoltaic Specialists Conference, PVSC '08. 33rd IEEE (2008)
- [12] Ala Al-Haj Hussein,Issa Batarseh,: *'An Overview of Generic Battery Models'*, Power and Energy Society General Meeting, IEEE (2011)

- [13] SUN Kai, SHU Qifang: *'Overview of the Types of Battery Models'*, Proceedings of the 30th Chinese Control Conference (22-24 luglio 2011)
- [14] Shinya Sato, Atsuo Kawamura: *'A New Estimation Method of State of Charge using Terminal Voltage and Internal Resistance for Lead Acid Battery'*, Power Conversion Conference, (2002)
- [15] Takashi Ikegami, Yumiko Iwafune and Kazuhiko Ogimoto: *'Optimum Operation Scheduling Model of Domestic Electric Appliances for Balancing Power Supply and Demand'*, International Conference on Power System Technology (2010)
- [16] Shuhui Li, Bao Ke *'Study of Battery Modeling using Mathematical and Circuit Oriented Approaches'*, Power and Energy Society General Meeting IEEE (2011)
- [17] C. R. Gould, C. M. Bingham, D. A. Stone, P. Bentley: *'New Battery Model and State-of-Health Determination Through Subspace Parameter Estimation and State-Observer Techniques'*, IEEE TRANSACTIONS ON VEHICULAR TECHNOLOGY, VOL. 58, NO. 8, (Ottobre 2009)

Data sheet e manuali:

- [18] *'EN-DS-HXHX+-PD-002'*, Enersys (Giugno 2012)
- [19] *'EN-HX-IOM-008'*, Enersys (Giugno 2012)
- [20] *'Fiamm SLA Engineering manual'*, Fiamm (Luglio 2007)
- [21] *'SLA_EMEA_2013_02_01'*, Fiamm (2013)
- [22] *'5989-7040EN'* - *'Agilent U1240 Series Handheld Digital Multimeters'*, Agilent Technologies (2013)
- [23] *'03478-90009'* - *'3478A Multimeter Operator's Manual'*, Helwett Packard (1988)

Riferimenti web:

- [24] *'Batterie al Piombo - Caratteristiche e i limiti di utilizzo delle varie tipologie di batterie disponibili sul mercato'*.
-<http://spazioinwind.libero.it/spray/PDF/Batterie%20al%20piombo.pdf>
- [25] *'Batterie al Piombo'*
-<http://cabestano.altervista.org/alterpages/files/batteriealpiombo.pdf>
- [26] *'Peukert's Law and Exponent Explained'*
-<http://all-about-lead-acid-batteries.capnfatz.com/all-about-lead-acid-batteries/lead-acid-battery-fundamentals/peukerts-law-and-exponent-explained/>

- [27] '*Peukert's law*'
-http://en.wikipedia.org/wiki/Peukert's_law
- [28] Massimo Lanzoni '*SMART GRID E SISTEMI DI ACCUMULO*'
-http://www.bioecolab.it/formazione_2012/Dispense/01%20-%20T3Lab-%20Lanzoni_smart%20grid.pdf
- [29] '*TDK-Lambda*'
-http://www.us.tdk-lambda.com/hp/product_html/genesys1u.htm
- [30] '*GW Instek*'
-<https://www.distrelec.it/gwinstek;jsessionid=0902FF0923D5E560B790C64646779CFE.daejhj012u>
- [31] '*IEEE488*'
-http://it.wikipedia.org/wiki/IEEE_488
- [32] '*Smart Grid: verso le reti energetiche di nuova generazione*'
-<http://www.sublimina.it/linee-di-ricerca-smart-grid/77-smart-gridverso-le-reti-energetiche-di-nuova-generazione.html>
- [33] '*Pila (elettrotecnica)*'
-[http://it.wikipedia.org/wiki/Batteria_\(chimica\)](http://it.wikipedia.org/wiki/Batteria_(chimica))
- [34] '*La pila perpetua di Volta*', (2008)
-<http://www.bitnick.it/Galvani%20News/4%20-%20Volta.htm>
- [35] '*Chimica-online*'
-<http://www.chimica-online.it/download/accumulatore-al-piombo.htm>
- [36] '*Array*'
-<http://www.array.sh/yq-3700e.htm>
- [37] '*Accumulatore agli ioni di litio*'
-<http://it.wikipedia.org/wiki/Accumulatoreagliionidilitio>
- [38] '*Edison Battery*'
-<http://opensourceecology.org/wiki/EdisonBattery>
- [39] '*Accu Italia*'
-<http://www.accu-italia.com/nimh/homeni.html>
- [40] '*Accumulatori di energia elettrica*'
- <http://www.adiprospero.it/corsi/elettronica/lezione24/>

Elenco delle figure

1 - Rappresentazione pila di volta [34]	1
2 - Esempio di una Smart Grid [32]	1
1.1 - Funzionamento cella elettrolitica [40]	3
1.2 - Variazioni della capacità al cambiare della temperatura [5]	5
1.3 - Fasi di carica per un accumulatore [5]	9
1.4 - Foto accumulatore al Ferro-Nichel [38]	10
1.5 - Esempio curve di scarica batterie al Nichel-Cadmio [5]	11
1.6 - Schema accumulatore Nichel-Metalloidruro [39]	12
1.7 - Foto batteria agli ioni di litio [37]	13
1.8 - Schema batteria al piombo acido [35]	15
2.1 - Schema circuitale modello base	20
2.2 - Comparazione tra modello teorico e funzionale reale. [16]	21
2.3 - Schema circuitale modello RC	22
2.4 - Schema circuitale del modello di Thevenin	23
2.5 - Schema circuitale modello con impedenza	23
2.6 - Primo schema circuitale di modello runtime	24
2.7 - Schema circuitale modello runtime con caratterizzazione I-V	24
2.8 - Schema circuitale per modellazione adattiva	25
2.9 - Esempio catena di Markov nei modelli degli accumulatori [6]	25
2.10 - Parametri di ingresso per un modello [10]	26
2.11 - Schema a blocchi di un modello per accumulatori [10]	26
2.12 - Schema circuitale modello runtime per il piombo acido	28

2.13 - Schema del modello della sovracorrente [13]	29
2.14 - Schema circuitale modello del terzo ordine	30
2.15 - Esempio per analisi parametri modello del terzo ordine [11]	31
2.16 - Schema circuitale modello RC per batteria al piombo acido	32
3.1 - Schema set up: fase di scarica	38
3.2 - Schema set up: fase di carica	38
3.3 - Pannello frontale del VI labview realizzato	39
3.4 - VI labview	39
3.5 - Status register del DMM HP [23]	40
3.6 - Set up : labview	41
3.7 - Foto set up di laboratorio	41
4.1 - Consumo energetico in un ambiente domestico con fotovoltaico [15]	43
4.2 - Ipotetico scenario di consumo per i test di laboratorio	44
4.3 - Andamento in corrente daily test	45
4.4 - Esempio andamento daily test su Batteria Enersys 2	46
4.5 - Andamento della tensione in assestamento da un SoC del 0%	49
4.6 - Andamento della tensione in assestamento da un SoC del 0% (scala logaritmica)	49
4.7 - Grafico tempi di assestamento per diversi stati di carica	50
4.8 - Grafico tensione a vuoto per cella al variare del SoC, dal manuale delle batterie Fiamm [20]	50
4.10 - Schema circuitale modello RC per il <i>two-pulse method</i> [7]	54
4.11 - Modello di analisi del <i>two-pulse method</i> [7]	54
4.12 - Sequenza operazioni del test per le valutazioni sul SoC	56
4.13 - Esempio esecuzione two pulse test allo stato di carica del 40%	57
4.14 - V_{max} e tensione a vuoto (EMF) rispetto allo stato di carica	59
4.15 - Regressione lineare di V_{max} e tensione a vuoto (EMF) rispetto allo stato di carica	59

- 4.16 - Regressione lineare di V_{max} e tensione a vuoto (EMF) rispetto allo stato di carica senza il SoC allo 0% 60
- 4.17 - Curva $C_R - \Delta V_2$ ricostruita con il *two pulse method* 62