

Università degli studi di Padova

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettrica

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Modelli circuitali di celle elettrochimiche della
famiglia Na-Beta

Laureando: Francesco Peretti

Relatore: Prof. Roberto Benato

Matricola 1063324

Correlatore: Ing. Sebastian Dambone Sessa

Anno Accademico 2014/2015

Sommario

INDICE DELLE FIGURE	4
INTRODUZIONE: ACCUMULATORI ELETTROCHIMICI	11
BIBLIOGRAFIA INTRODUZIONE.....	17
CAPITOLO 1: LE BATTERIE PIOMBO ACIDO	19
1.1. Generalità sulle batterie piombo acido	19
1.2. Batterie a soluzione elettrolitica liquida (VLA).....	20
1.3. Celle a ricombinazione (VRLA)	21
1.4. Materiali usati nei diversi tipi di griglia	23
1.5. Chimica della batteria	23
1.6. Tensione a vuoto della batteria.....	25
1.7. Tensione durante la scarica e durante la carica	27
1.8. Tensione durante la scarica e il "Colpo di frusta"	32
1.9. Il fenomeno della solfatazione	34
1.10. Autoscarica della batteria.....	35
1.11. Temperatura.....	36
1.12. Efficienza della batteria.....	37
1.13. Degradazione della batteria.....	38
1.14. Introduzione alla modellistica della batteria	39
1.15. Il modello elettrico delle batterie piombo-acido	41
1.16. Modello statico della batteria piombo acido	42
1.17. Modello dinamico della batteria al piombo acido	44
1.17.1. Ramo principale [9].....	46
1.17.2. Ramo parassita [9].....	48
1.17.3. Capacità, stato di carica e temperatura dell'elettrolita [9]	49
1.17.4. Modello del terzo ordine e definizione dei parametri [9].....	52
1.18. Determinazione dei componenti del circuito	56
1.18.1. Parametri riferiti alla capacità [10].....	57
1.18.2. Parametri riferiti al ramo principale [10]	58
1.18.3. Parametri riferiti al ramo parassita [10]	61
1.19. Risultati del modello proposto [10].....	61

1.20.	Scelta del tipo di modello	63
1.21.	Correlazione tra circuito elettrico e batteria vera	65
BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 1		69
CAPITOLO 2: LE BATTERIE AL LITIO		71
2.1.	Informazioni generali sulle batterie al litio	71
2.2.	Batterie litio-ione.....	74
2.2.1.	Elettrodo negativo [1].....	77
2.2.2.	Elettrolita liquido [1]	78
2.2.3.	Separatore [1]	79
2.2.4.	Elettrodo positivo [1].....	80
2.3.	Batterie litio ione polimerico.....	81
2.4.	Batterie al litio metallico	82
2.5.	Tipologie di batterie al Litio [3]	84
2.6.	Sicurezza [3].....	84
2.7.	Chimica della batteria [3]	86
2.8.	Tensione durante la scarica	88
2.9.	Modello elettrico equivalente della batteria al litio	92
2.9.1.	Modello elettrico statico della batteria al litio - modello Rint [5][6]	92
2.9.2.	Modello elettrico dinamico [7] [8]	96
2.9.3.	Altri modelli elettrici equivalenti presenti in letteratura	106
2.9.4.	Isteresi e circuito equivalente [10]	112
BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 2		116
BATTERIE Na-BETA		117
CAPITOLO 3: BATTERIE SODIO-ZOLFO (NaS).....		119
3.1.	Informazioni generali sulle batterie NaS.....	119
3.2.	Design della batteria	125
3.3.	Elementi principali della cella.....	127
3.4.	Applicazioni cella NaS.....	128
3.5.	Chimica della cella	130
3.6.	Tensione di circuito aperto [6]	132
3.7.	Tensione della cella	134
3.8.	Temperatura della cella	135
3.9.	Resistenza interna della cella.....	137
3.10.	Chiarimenti sulla resistenza di polarizzazione	139

3.11.	Pulse factor.....	140
3.12.	Modelli elettrici per batterie NaS.....	141
3.13.	Modello statico della batteria NaS.....	141
3.14.	Modello dinamico delle batterie NaS (modello di Thevenin).....	143
3.15.	Modello modificato statico.....	143
3.15.1.	Implementazione e valutazione della accuratezza del modello.....	145
3.15.2.	Risultati proposti dal modello per la cella NaS.....	146
BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 3.....		153
CAPITOLO 4: LE BATTERIE ZEBRA.....		155
4.1.	Generalità sulle batterie ZEBRA.....	155
4.2.	Principali applicazioni della batteria ZEBRA.....	156
4.3.	Caratteristiche costruttive delle batterie ZEBRA.....	159
4.4.	Sistema di controllo e gestione della batteria [2].....	162
4.5.	Temperatura della batteria [5].....	164
4.6.	Sicurezza della batteria.....	164
4.7.	Potenza della cella.....	166
4.8.	Energia della batteria.....	166
4.9.	Vita di una batteria ZEBRA.....	168
4.11.	Soluzioni tecnologiche per le celle ZEBRA.....	175
4.12.	Tensione della cella.....	177
4.13.	Fenomeno di sovraccarica e sovra scarica.....	177
4.14.	Cella di seconda generazione.....	179
4.15.	La misura dello stato di carica nella batteria ZEBRA (CESI) [9].....	181
4.16.	Modellizzazione della batteria ZEBRA.....	182
4.17.	Modello statico della batteria.....	182
4.18.	Modello dinamico della batteria ZEBRA.....	185
4.18.1.	Determinazione parametri del circuito equivalente.....	188
4.18.2.	Valutazione della accuratezza.....	193
4.19.	Modello elettrico dinamico per la cella di prima generazione.....	195
4.20.	Modello modificato per celle Na-Beta.....	203
BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 4.....		208

Indice delle Figure

Figura 1: Batteria a soluzione elettrolitica liquida (Courtesy C&D Technologies, Inc.)	20
Figura 2: Funzionamento di principio della batteria al piombo acido (processo di scarica)	25
Figura 3: Valore di OCV in funzione della concentrazione di acido solforico [4]	26
Figura 4: Schema di una curva di scarica di una batteria nel quale sono riportate le diverse cadute di tensione a partire dalla tensione a circuito aperto (OCV), e infine la conseguente tensione di cella totale [5]	27
Figura 5: Andamento della tensione durante una scarica e una carica entrambi a corrente costante. La linea tratteggiata mostra l'evoluzione della tensione se non viene utilizzato alcun limite di tensione	30
Figura 6: Tensione della cella durante il periodo di carica	31
Figura 7: Resistenza elettrica specifica della soluzione di H_2SO_4 a differenti valori di concentrazioni e temperature; SG, gravità specifica	32
Figura 8: Curva di scarica di una batteria piombo-acido	33
Figura 9: Colpo di frusta o "Coup de Fouet"	34
Figura 10: Variazione dello stato di carica col passare del tempo della batteria priva di carico, al variare dei componenti che formano l'elettrodo [4]	36
Figura 11: Effetto della temperatura sulla capacità delle batterie al piombo	37
Figura 12: Valore della capacità durante la vita di una batteria [1]	39
Figura 13: Schematizzazione accuratezza dei vari tipi di modellizzazione [7]	40
Figura 14: Modello elettrico statico equivalente della batteria	42
Figura 15: Batteria collegata ad un carico	43
Figura 16: Resistenza interna durante la scarica	44
Figura 17: Resistenza interna durante la carica	44
Figura 18: Circuito equivalente elettrico della batteria che tiene conto anche delle reazioni parassite [9]	45
Figura 19: Andamento della tensione ai morsetti in seguito al passaggio della corrente dal valore I al valore 0	47
Figura 20: Circuito equivalente della batteria piombo-acido [9]	47
Figura 21: Modello del terzo ordine per la batteria piombo-acido [9]	53
Figura 22: Principio di funzionamento del modello [10]	56
Figura 23: Modello valido per la scarica della batteria piombo-acido	58
Figura 24: Andamento qualitativo della tensione di un accumulatore durante una scarica a corrente costante	60

Figura 25: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 1 e 2 in funzione del transitorio di corrente di Figura 23 [10]	62
Figura 26: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 1 e 2 in funzione di una corrente di scarica "intermittente"[10].....	62
Figura 27: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 1 e 2 in corrispondenza dello step di corrente dal valore $I=\tilde{I}$ a 0 [10].....	63
Figura 28: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 2 in corrispondenza della carica [10]	63
Figura 29: Andamento della tensione della batteria dal momento in cui la corrente di scarica passa dal valore $I=\tilde{I}$ a 0, modellizzazione con singolo doppio e triplo blocco RC [10].....	64
Figura 30: Ingrandimento del grafico di Figura 31	64
Figura 32: Schema equivalente dell'impedenza interna di una batteria	66
Figura 33: Schema equivalente della batteria piombo-acido	67
Figura 34: Capacità di stoccaggio di energia dei sistemi di batterie ricaricabili comuni.....	71
Figura 35: Struttura a bottone	76
Figura 36: Struttura cilindrica	76
Figura 37: Struttura prismatica.....	77
Figura 38: Struttura di una batteria litio metallico	83
Figura 39: Principio di funzionamento delle batterie agli ioni di litio	87
Figura 40: Processo di carica e scarica di una batteria Litio-Ione [11].....	88
Figura 41: Curve di scarica di varie batterie[4].....	89
Figura 42: Curva di scarica in funzione della corrente di scarica[4].....	90
Figura 43: Andamento della temperatura durante la scarica [11]	91
Figura 44: Andamento della tensione in funzione della temperatura e dello stato di scarica [11].	91
Figura 45: Schema del modello Rint [5]	93
Figura 46: Andamento della corrente di scarica [6].....	93
Figura 47: Andamento della tensione ai morsetti in funzione della corrente di scarica [6].....	93
Figura 48: Andamento della corrente di carica usata per la misurazione della resistenza interna della batteria [6]	94
Figura 49: Andamento della tensione in corrispondenza all'andamento della corrente di carica [6].....	94
Figura 50: Andamento della resistenza interna valutata durante la scarica, le curve sono state determinate utilizzando funzioni interpolanti di diverso grado [6]	95
Figura 51: Andamento della resistenza interna valutata durante la carica, le curve sono state determinate utilizzando funzioni interpolanti di diverso grado [6].....	95
Figura 52: Valore della U_{oc} in funzione del SOC [6].....	96

Figura 53: Schema elettrico equivalente della batteria.....	97
Figura 54: Circuito equivalente della batteria piombo acido	98
Figura 55: Circuito equivalente della batteria al litio [8]	98
Figura 56: Circuito equivalente della batteria al litio, o circuito di Thevenin [8].....	99
Figura 57: Test sperimentale per la determinazione del legame OCV-SOC; VERDE: corrente [A], ROSSO: tensione [V]; nell'ascissa è riportato il tempo [s] [8]	102
Figura 58: Curva di correlazione OCV-SOC per una batteria al litio, dai risultati di figura precedente.....	102
Figura 59: Circuito equivalente elettrico a singolo blocco RC costruito con schema a blocchi Simscape [8].....	103
Figura 60: Schema Simscape dell'elemento resistivo del circuito a resistenza variabile con relativo codice di linguaggio Simscape [8]	104
Figura 61: Schema Simscape del circuito di carica della batteria [8]	104
Figura 62: Diagramma a blocchi della procedura di stima dei parametri [8].....	105
Figura 63: Schema del circuito DP [5].....	106
Figura 64: Schema del modello RC [5].....	108
Figura 65: Schema del modello PNGV [5]	108
Figura 66: Profilo della corrente di scarica [5].....	109
Figura 67: Profilo di tensione sperimentale e profili di tensione dedotti mediante i modelli proposti [5]	109
Figura 68: Curve dell' errore relativo alla differenza tra la tensione ai terminali sperimentale e quella simulata [5].....	110
Figura 69: Andamento dello SOC sperimentale e dello SOC simulato mediante i vari modelli [5]	111
Figura 70: Andamento della tensione al termine del processo di carica. Confronto tra tensione sperimentale e le tensioni simulate [9]	111
Figura 71: Andamento della tensione al termine del processo di scarica. Confronto tra dati sperimentali e i modelli [9]	112
Figura 72: Tensione OCV durante la carica e durante la scarica di una cella al litio [10]	113
Figura 73: Schema elettrico del modello della batteria al litio che tiene conto dell'isteresi [10]	113
Figura 74: Celle sodio-zolfo.....	119
Figura 75: Rappresentazione sezionata di una cella sodio-zolfo.....	120
Figura 76: Batteria NaS di tipo PS	123
Figura 77: Vita attesa di una batteria NaS in funzione del regime di lavoro	124
Figura 78: Schema rappresentativo delle celle collegate in serie [7]	125
Figura 79: Schema rappresentativo del parallelo delle serie delle celle [7]	126

Figura 80: Schema di collegamento chiamato " matrice serie-parallelo" [7].....	126
Figura 81: Schema semplificato della scarica e della carica all'interno di una cella NaS.....	130
Figura 82: Struttura semplificata della β "-allumina e meccanismo di propagazione dello ione sodio [7]	131
Figura 83: Sezione trasversale schematica di una batteria sodio-zolfo [7]	132
Figura 84: Tensione di circuito aperto in funzione dello stato di scarica SOC.....	133
Figura 85: Tensione e resistenza interna della cella in funzione della profondità di scarica [3]..	134
Figura 86: Andamenti temporali della tensione ai morsetti e della temperatura interna durante un ciclo di carica-scarica al 100% di un modulo PS NaS della NGK. [1]	135
Figura 87: Resistenza interna della cella in funzione della profondità di scarica valutata a diversi valori di temperatura interna della cella [11]	137
Figura 88: Andamento della resistenza interna in funzione del numero di cicli di carica-scarica [11].....	138
Figura 89: Pulse Factor celle sodio-zolfo [13].....	140
Figura 90: Modello elettrico statico equivalente della batteria	142
Figura 91: Batteria collegata al carico	142
Figura 92: Modello elettrico di Thevenin	143
Figura 93: Modello modificato per le NAS [11].....	144
Figura 94: Componente XYZ fornito in PSCAD.....	145
Figura 95: Andamento simulato con PSCAD di R_d durante la scarica in funzione della temperatura e DOD% [11]	146
Figura 96: Andamenti della tensione (blu) e della corrente (rosa) della cella NaS simulati dal modello [11].....	147
Figura 97: Andamenti della tensione (blu) e della corrente (rosa) della cella NaS rilevati sperimentalmente [11].....	147
Figura 98: Modello dinamico semplificato accumulatore elettrochimico [10].....	149
Figura 99: Tensione a circuito aperto delle celle sodio-zolfo in funzione del DOD [10].....	150
Figura 100: Resistenza di carica modello cella sodio-zolfo in funzione del DOD [10].....	150
Figura 101: Resistenza di scarica modello cella sodio-zolfo in funzione del DOD [10].....	151
Figura 102: Disegno schematico della batteria ZEBRA con a destra ingrandimento del riquadro [1].....	159
Figura 103: Comparazione tra le due sezioni del tubo di beta allumina: 1 ^a generazione (a sinistra) e 2 ^a generazione (a destra) [7]	160
Figura 104: Struttura interna della batteria ZEBRA	161
Figura 105: Schema batteria ZEBRA (285 kWh-510kW) [1]	162

Figura 106: Piastre di raffreddamento di acciaio all' interno delle quali vengono inserite le celle che formano la batteria [1]	162
Figura 107: BMI di una batteria ZEBRA con l'interfaccia.....	163
Figura 108: Batteria ZEBRA con sistema di controllo BMI e relativa interfaccia [1].....	163
Figura 109: Impulsi di potenza in funzione della profondità di scarica di una cella [4]	166
Figura 110: Componenti della cella espressi in percentuale di peso [4]	167
Figura 111: Andamenti temporali del valore della capacità (verde) e degli impulsi di potenza della batteria ZEBRA in prova [4]	168
Figura 112: Andamento del valore della resistenza interna della batteria in funzione della capacità [4]	168
Figura 113: Componenti interni di una cella ZEBRA.....	170
Figura 114:Funzionamento di principio della batteria al Na-NiCl (processo di scarica)	171
Figura 115: Tensione ai morsetti della cella in funzione della temperatura di riferimento [10] ..	172
Figura 116: Reazioni chimiche semplificate all'interno della cella ZEBRA durante la scarica [6]173	
Figura 117: Resistenza interna di scarica celle ZEBRA [6].....	174
Figura 118: Andamento della tensione durante la scarica della cella di prima generazione [5] ..	176
Figura 119: Andamento della tensione nella fase finale della scarica della cella di seconda generazione [5].....	176
Figura 120: Tensione di circuito aperto (OCV) in funzione dello stato di carica della cella	177
Figura 121: Reazioni che avvengono nella cella in funzione dello stato di carica [1]	178
Figura 122: Confronto tra la resistenza interna della cella con il tubo di beta allumina a sezione circolare e cella con beta allumina a sezione a quadrifoglio [7]	180
Figura 123: Modello elettrico statico equivalente della batteria	183
Figura 124: Batteria collegata ad un carico.....	184
Figura 125: Andamento della resistenza interna misurata in funzione della profondità di scarica [9]	185
Figura 126: Circuito di Thevenin della cella ZEBRA di prima generazione [6].....	186
Figura 127: Circuito di Thevenin modificato per la cella ZEBRA di seconda generazione [6]...	187
Figura 128: Andamento temporale della tensione ai morsetti della batteria durante la sequenza di scarica [6]	188
Figura 129: Ingrandimento del transitorio dell'impulso di tensione evidenziato in figura 127 [6]189	
Figura 130: Tensione ai morsetti rilevata durante la sequenza di scarica ad elevati impulsi di potenza [6].....	190
Figura 131: Ingrandimento del transitorio di tensione in corrispondenza dell'impulso di scarica a massima corrente di scarica [6]	191
Figura 132: Andamenti delle resistenze del circuito equivalente in funzione del raggio Sr [6]...	192

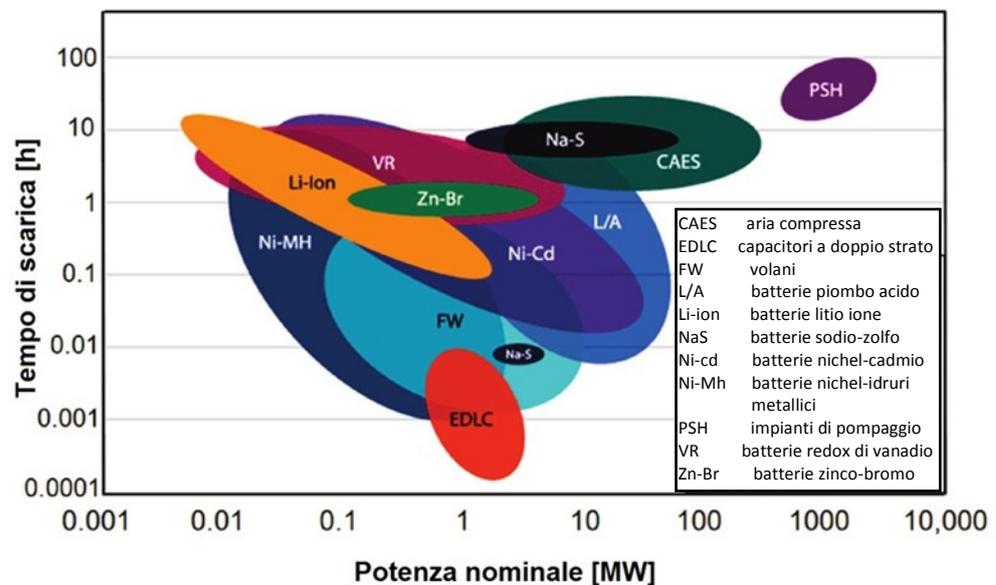
Figura 133:Stima della OCV della cella ZEBRA in funzione del DOD corrispondente alla temperatura di 295°C [6].....	193
Figura 134: Tensione ai morsetti simulata e sperimentale di un modulo di 10 celle ZEBRA durante un ciclo NEDC [6]	194
Figura 135: Corrente ai morsetti simulata e sperimentale di un modulo di 10 celle ZEBRA durante un ciclo NEDC [6]	194
Figura 136: Modello elettrico della batteria ZEBRA di prima generazione [8]	195
Figura 137: Circuito elettrico equivalente della batteria ZEBRA [8]	196
Figura 138: Andamenti qualitativi delle tensione ai morsetti e della corrente di scarica relativi ad una scarica a corrente costante [8]	198
Figura 139: Andamento della OCV e di R_0 in funzione della Q_e [8].....	200
Figura 140: Andamento di τ_1 e di R_1 in funzione della Q_e [8]	200
Figura 141: Andamento di τ_2 e di R_2 in funzione della Q_e [8]	200
Figura 142: Corrente di scarica misurata durante la prova [8].....	201
Figura 143: Andamenti della tensione misurata durante la prova e simulata per mezzo del modello [8].....	201
Figura 144: Andamento dell'errore nella simulazione della tensione [8]	202
Figura 145: Corrente di scarica misurata durante la prova [8].....	202
Figura 146: Andamenti della tensione misurata durante la prova e simulata per mezzo del modello [8].....	202
Figura 147: Andamento dell'errore nella simulazione della tensione [8]	203
Figura 148: Modello elettrico cella sodio-cloruro di nichel [10]	204
Figura 149: Tensione a circuito aperto di una cella sodio-cloruro di nichel in funzione del DOD [10].....	204
Figura 150: Resistenza interna di carica celle sodio-cloruro di nichel in funzione del DOD [10].....	205
Figura 151: Resistenza interna di scarica cella sodio-cloruro di nichel in funzione del DOD [10].....	205

INTRODUZIONE: ACCUMULATORI ELETTROCHIMICI

I sistemi di accumulo elettrico sono definibili come sistemi che immagazzinano l'energia elettrica convertendola in un'altra forma di energia (chimica, meccanica, elettrostatica, elettromagnetica).

La prima e anche più generale classificazione tra le tecnologie di accumulo elettrico è basata quindi sulle modalità di conversione dell'energia. Si possono distinguere:

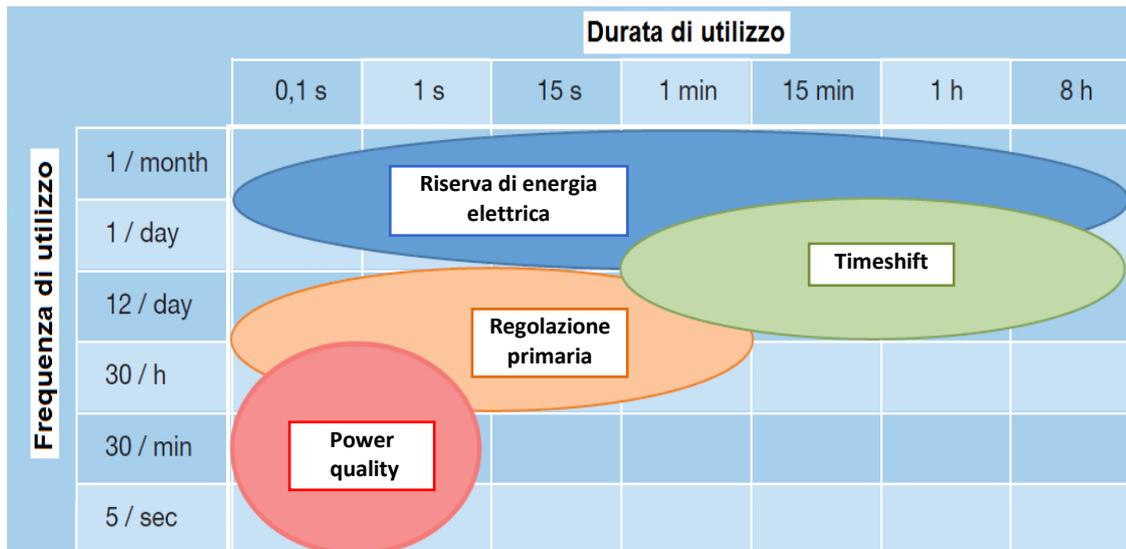
- gli accumulatori elettrochimici (batterie al piombo, litio, ecc), che convertono l'energia elettrica in energia chimica;
- gli accumulatori di tipo meccanico, che comprendono i sistemi di accumulo ad aria compressa (CAES), i volani meccanici ad alta e bassa velocità, e il pompaggio di acqua;
- gli accumulatori elettrici, di cui fanno parte i condensatori, supercapacitori, SMES;



Potenza e tempi di scarica di varie tecnologie di accumulatori [1]

Una seconda classificazione si basa sulle modalità di lavoro e sulle prestazioni che caratterizzano le varie tecnologie di accumulo. Si possono definire:

- sistemi che lavorano “in energia”, ossia in grado di erogare potenze per un periodo di tempo di qualche ora, tipici delle applicazioni di *Peak-Shaving*;
- sistemi che lavorano “in potenza”, ossia sono in grado di erogare forti potenze per brevi periodi di tempo (da frazioni di secondo a qualche decina di secondi) con tempi di risposta molto rapidi, adatti ad applicazioni di *Power Quality*;



Applicazioni dei sistemi di accumulo in relazione a frequenza e durata di utilizzo

In questo elaborato ci si sofferma esclusivamente sugli accumulatori elettrochimici, noti anche come batterie, che costituiscono al giorno d'oggi la tecnologia più convenzionale per l'accumulo di energia elettrica, indipendentemente dal tipo di applicazione a cui si fa riferimento.

Essi immagazzinano l'energia elettrica in forma elettrochimica, e sono caratterizzati da reazioni di conversione totalmente reversibili. Il loro funzionamento sia in fase di carica che in fase di scarica si basa esclusivamente su reazioni elettrochimiche di ossidoriduzione.

Quando una batteria è collegata ad un carico elettrico, l'elettrodo positivo (catodo) si riduce, acquistando elettroni, invece l'elettrodo negativo (anodo) si ossida, cedendo elettroni, mentre all'interno dell'elettrolita gli ioni positivi si muovono verso il catodo e gli ioni negativi verso l'anodo.

Durante il processo di carica il moto degli ioni si inverte e gli elettrodi recuperano gradualmente il loro stato di ossidazione iniziale.

Le batterie si possono classificare in due grandi categorie: primarie e secondarie.

Le primarie sono quelle che non possono essere ricaricate dopo il loro utilizzo, ossia possono essere solo utilizzate in fase di scarica e vengono chiamate comunemente pile o celle galvaniche. Sono dispositivi che trasformano la variazione di energia libera che si determina in corrispondenza di una reazione di ossidoriduzione (nel caso delle pile chimiche), in energia elettrica.

Le batterie secondarie, o accumulatori di carica elettrica, sono invece delle celle elettrochimiche reversibili, cioè sono in grado di trasformare l'energia chimica in elettrica durante il processo di scarica, funzionando come pile, e l'energia elettrica in energia chimica durante il processo di carica, funzionando così come celle elettrolitiche.

Il materiale impiegato per realizzare gli elettrodi e il tipo di elettrolita determinano la coppia elettrochimica che caratterizza la batteria e anche il nome con cui viene denominata quest'ultima.

Nella Tabella sottostante viene presentato un confronto tra le principali coppie elettrochimiche utilizzate nella costruzione degli accumulatori in relazione alle loro più importanti caratteristiche [2].

Categoria	Coppia elettrochimica	Costruttori Sviluppatori	Stadio di sviluppo	Energia specifica		Efficienza di conversione	Apparato di gestione	Rischi di sicurezza	Costo materie prime
				Wh/kg	Wh/l				
Temperatura ambiente Elettrolita acquoso	Piombo-Acido Pb	A livello mondiale	Industriale consolidato	30	80	75%	Normalmente non usato	Accettati	Medio basso
	Nichel - Cadmio Ni-Cd	A livello mondiale	Industriale consolidato	50	60	60%	Normalmente non usato	Accettati	Medio
	Nichel-idr. Met. Ni-MH	A livello mondiale	Industriale consolidato	60	65	70%	Controllo della carica	Accettati	Alto
	Nichel-Zinco Ni-Zn	A livello pre-industriale	Limitato	70	70	60%	Controllo della carica	Accettati	Medio
Litio	Litio-Ione	A livello mondiale	Industriale su taglie piccole	150	200	90%	Complesso	(instabilità termica)	Molto alto
	Litio-Ione polimero	A livello mondiale	Industriale su taglie piccole	130	180	90%	Complesso	Limitati	Molto alto
	Litio Metallico	A livello pre-industriale	Sviluppo	180	150	90%	Molto complesso	Presenti	Molto alto
	Litio Metallico	Canada	Avviata ma interrotta	120	120	88%	Molto complesso	Presenti	Molto alto
Celle alta temperatura	Sodio-zolfo Na-S	Giappone	Industriale limitato	120	140	85%	Complesso	Presenti	Medio
	Sodio-cl.met. Na-NiCl ₂	Svizzera	Industriale limitato	120	120	85%	Complesso	Limitati	Medio

Tabella: Diverse coppie elettrochimiche usate nella costruzione delle batterie più diffuse in commercio [2]

In passato l'uso degli accumulatori elettrochimici è stato per lungo tempo limitato a funzioni di riserva, sicurezza, emergenza e all'alimentazione dei mezzi di comunicazione. In tempi recenti tuttavia si è assistito ad una diversificazione nell'utilizzo di tali sistemi sia nel campo della trazione elettrica e ibrida sia nell'ambito stazionario, grazie all'affermarsi di nuove forme di generazione.

I dispositivi di accumulo elettrochimico vengono quindi utilizzati in svariati settori dell'energia elettrica, principalmente in: [3]

• SETTORE DELLA PRODUZIONE

L'impiego dei sistemi di stoccaggio elettrochimico trova un crescente interesse nell'ambito degli impianti di generazione di media e grossa taglia alimentati da fonti tradizionali o rinnovabili.

Nel caso di impianti tradizionali, la crescente quota di produzione di energia da fonti rinnovabili non programmabili ha determinato un utilizzo sempre più flessibile dei grossi impianti di produzione, quelli definiti "di base", ossia che producono una quantità di energia sostanzialmente costante durante l'intero periodo di funzionamento.

Quindi l'impiego di sistemi di accumulo negli impianti di produzione tradizionali consente di disaccoppiare parzialmente l'esercizio di tali centrali dalle richieste della rete, consentendo a tali impianti di poter produrre costantemente energia garantendo così un maggior fattore di utilizzazione delle centrali (elemento oggi critico) rendendo economicamente più favorevole la produzione di energia.

Per quanto riguarda invece gli impianti di produzione di energia da fonti rinnovabili, l'utilizzo dei sistemi di accumulo rappresenta una valida soluzione poiché permette di rendere maggiormente programmabile tale tipologia di impianti. Questo perché l'accumulatore permette di far fronte alle variazioni dell'energia prodotta da tali impianti, che solitamente non è costante nel tempo data la variabilità della fonte naturale scelta per produrre energia.

Quindi, in entrambi i casi citati, i dispositivi di stoccaggio sono utili in quanto permettono di compensare la differenza tra la potenza richiesta dalla rete e la potenza prodotta dall'impianto, attraverso l'accumulo e il successivo rilascio di energia. Ossia accumulare l'energia in momenti in cui la rete è congestionata ed è presente un surplus di energia prodotta, ed immetterla in momenti più favorevoli dal punto di vista delle condizioni di rete.

Inoltre tali accumulatori trovano utilizzo anche nel campo della regolazione di tensione e di frequenza di rete. [3]

• **SETTORE DELLA TRASMISSIONE**

Per quanto riguarda il settore della trasmissione dell'energia elettrica, i gestori di rete in generale e quello italiano in particolare, hanno individuato nei sistemi di accumulo elettrochimico uno strumento molto utile sia per il potenziamento dell'infrastruttura elettrica che per la gestione del sistema in tempo reale. A volte infatti gli impianti alimentati da fonti rinnovabili allacciati al sistema di sub trasmissione, (tipicamente centrali eoliche nel caso italiano), sono localizzati in aree dove la rete elettrica non è molto sviluppata e può rivelarsi inadeguata nel caso ci sia una elevata quantità di potenza prodotta dall'impianto. Tali situazioni si verificano per brevi periodi durante l'anno e di conseguenza lo sviluppo della rete elettrica per far fronte a queste condizioni non è molto conveniente dal punto di vista economico in quanto sarebbe poco utilizzata. Per cui l'impiego di sistemi di accumulo, posizionati nelle stazioni lungo le dorsali elettriche con forte presenza di impianti rinnovabili è una valida soluzione di breve-medio periodo in attesa del potenziamento di rete che normalmente richiede tempi più lunghi. [3]

• **SETTORE DELLA DISTRIBUZIONE**

Anche i Distribution System Operators (DSO, operatore che gestisce la rete di distribuzione di energia) stanno dimostrando il loro interesse verso i sistemi di accumulo. Questo è dovuto in parte alla notevole crescita della Generazione Diffusa (GD) negli ultimi anni, ossia la produzione di energia elettrica dall'utilizzo di fonti rinnovabili non programmabili. La generazione diffusa è sostanzialmente connessa alle reti di media e bassa tensione, ciò spinge i DSO a modificare i propri criteri di pianificazione, dello sviluppo ed esercizio della rete per riuscire a massimizzare la GD collegabile alla rete rendendo minimi i problemi che tale allacciamento comporta alla rete stessa.

Quindi l'utilizzo di sistemi di accumulo elettrochimico può costituire una alternativa vantaggiosa al tradizionale potenziamento della rete, che diventa sempre più economicamente sconveniente a fronte dell'espansione della GD.

La disposizione ottimale dei sistemi di accumulo elettrochimico nelle reti di distribuzione è un problema fondamentale e che viene studiato molto attentamente: l'idea di principio è che l'installazione di tali sistemi lungo una dorsale consente di ottenere benefici locali mentre la loro installazione in corrispondenza delle cabine primarie della rete permette al DSO la possibilità di controllare meglio i flussi di potenza attiva e reattiva scambiati con la rete primaria in AT. [3]

• **SETTORE DI CONSUMO**

Molti dei servizi di rete cui si è fatto cenno in precedenza possono essere forniti sia da un dispositivo di accumulo installato presso un impianto di proprietà del TSO (Transmission

Sistem Operator - gestore della rete di trasmissione nazionale) oppure da un dispositivo installato nell'impianto dell'utente, indipendentemente dal fatto che quest'ultimo sia attivo, passivo o misto (cosiddetto "prosumer").

Secondo le più recenti normative, i soggetti proprietari degli impianti possono utilizzare i sistemi di accumulo sia per migliorare la gestione dei propri impianti ma anche per concorrere alla gestione della rete rispondendo a segnali di modulazione provenienti dai gestori di rete.

In generale si può affermare che i dispositivi di accumulo consentono una gestione più flessibile dell'impianto dell'utente, e anche la partecipazione attiva dell'utente stesso alla gestione della rete, attraverso la fornitura ai gestori di servizi di rete. [3]

- **SETTORE DELLA TRAZIONE ELETTRICA [4]**

Per quanto riguarda l'utilizzo di accumulatori elettrochimici nella trazione elettrica, essi non sono assolutamente nuovi a tale scopo. Già dai primi anni del '900 alcuni produttori di automobili (ad esempio la *Studebaker*) provarono a sperimentare la sostituzione dei primi e rudimentali motori a combustione interna con dei motori elettrici alimentati da degli accumulatori elettrochimici. Tuttavia fu a partire dai primi anni '60 del secolo scorso, che grazie allo sviluppo di accumulatori elettrochimici di nuova concezione, che il settore automobilistico elettrico ha cominciato a svilupparsi in modo significativo, tanto che, oggi il settore dei veicoli ibridi (motore termico-motore elettrico alimentato da batterie ricaricabili) è una realtà affermata.

Varie tipologie di accumulatori sono utilizzati nella trazione elettrica, in particolare:

- *Accumulatori piombo-acido*, molto usati per la maggior parte delle applicazioni di trazione elettrica. E' il sistema più economico (grazie all'utilizzo del piombo), con un ragionevole rapporto prezzo-prestazioni;
- *Accumulatori alcalini*, (Ni-MH, Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Zn-aria) molto diffusi nell'ambito della trazione elettrica. La tecnologia nichel-cadmio ormai superata ed è stata sostituita dalla tecnologia nichel-idruri metallici (Ni-MH), sia per questioni ambientali ma anche economiche. La tipologia Ni-MH è la più utilizzata dai vari costruttori automobilistici per quanto riguarda le odierne macchine ibride;
- *Accumulatori litio-ione*, tipologia molto sfruttata dai più moderni sistemi di trazione elettrica date le sue buone caratteristiche di funzionamento e la sua versatilità;
- *Accumulatori ad alta temperatura* (celle NaS e celle ZEBRA), sono tipologie di batterie che sono state sviluppate più recentemente, e sono in commercio solamente da 15-20 anni. Pur essendo di concezione costruttiva molto simile tra loro, questi due tipi di accumulatori hanno subito una separazione abbastanza netta per quanto riguarda il loro ambito di utilizzo. Le batterie ZEBRA sono quelle più sfruttate nell'ambito della trazione elettrica, mentre le batterie NaS hanno trovato uno sviluppo e una diffusione maggiore nell'ambito dei sistemi stazionari di potenza;

Di fatto gli accumulatori sono oggi ritornati ad essere una parte importante del sistema elettrico e questo ha portato da un lato allo sviluppo di accumulatori elettrochimici con nuove caratteristiche costruttive, come ad esempio la batteria Sodio-Zolfo (NaS) o la batteria Sodio-Cloruro di Nichel (ZEBRA), che possiedono energie specifiche molto elevate se rapportate a quelle degli accumulatori "classici", dall'altro ad uno studio più approfondito degli accumulatori tradizionali (come l'accumulatore al piombo, che è il tipo più usato nelle applicazioni industriali), volto a migliorarne le caratteristiche sia in termini di prestazioni che di durata di vita.

Per migliorare e per facilitare la gestione degli accumulatori elettrochimici è necessario che sia possibile determinare in qualsiasi istante durante il loro periodo di funzionamento, lo stato di carica di quest'ultimi. Tale capacità consente di migliorare le prestazioni degli accumulatori

durante il loro esercizio e di evitare costosi ed inutili sovradimensionamenti di quest'ultimi in fase di progetto.

Per cui data la necessità di conoscere in tempo reale i parametri fondamentali di funzionamento di un accumulatore, come tensione di scarica, corrente di scarica, capacità residua, negli anni si sono svolti (e si svolgono tuttora) studi mirati a sviluppare dei modelli di tali accumulatori. Tali modelli servono a descrivere e prevedere il loro comportamento elettrico, sia in fase di carica che di scarica.

Lo sviluppo del modello di un sistema di accumulo è il fattore su cui si basa uno stimatore dello stato di carica del sistema stesso. [5]

Come si vedrà nei prossimi capitoli, nel corso degli anni sono state implementate tipologie diverse di modelli in grado di riprodurre con più o meno affidabilità il comportamento di un accumulatore elettrochimico.

Nei prossimi capitoli ci si sofferma esclusivamente sui modelli elettrochimici, in quanto essi sono quelli più utilizzati in ambito ingegneristico, e garantiscono un buon compromesso tra accuratezza e semplicità computazionale del modello.

BIBLIOGRAFIA INTRODUZIONE

- [1] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu - "*Electrochemical Energy Storage for Green Grid*", Chemical Reviews 2010;
- [2] M. Conte, G. Graditi, M.G. Ippolito, E. Riva Sanseverino, E. Telaretti, G. Zizzo - "*Analisi e definizione di strategie di gestione e controllo di sistemi di accumulo elettrico per applicazioni in reti di distribuzione attive automatizzate Report 1 – Analisi dello stato dell'arte*", Report RdS/2011/303;
- [3] ANIE – GRUPPO SISTEMI DI ACCUMULO - "*Position paper sul ruolo dei dispositivi di Accumulo Elettrochimico nei Sistemi Elettrici*", Novembre 2012;
- [4] G. Gutmann - "*Electric Vehicle: Batteries*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ELSEVIERE, 2009;
- [5] E. Miracolano, M. Broglia - "*Sviluppo di modelli di sistemi di accumulo di tipo tradizionale e avanzato per impieghi nella generazione distribuita al fine della loro rappresentazione in sistemi complessi*", rapporto CESI A5053120, 2005;

CAPITOLO 1: LE BATTERIE PIOMBO ACIDO

1.1. Generalità sulle batterie piombo acido [1]

Questa tipologia di batterie può essere considerata l'accumulatore elettrolitico per eccellenza, in quanto essa viene commercializzata da oltre un secolo e viene utilizzata in ogni settore industriale, tra cui: l'elettronica portatile, utensili elettrici, mezzi di trasporto, telecomunicazione, alimentazione di emergenza e l'alimentazione ausiliaria in impianti fissi. Questa batteria è estremamente "popolare" e diffusa nonostante essa presenti molti svantaggi, tra cui:

- bassa energia specifica (Wh / kg);
- bassa potenza specifica (W / kg);
- ciclo di vita breve;
- i requisiti di manutenzione elevati e rischi ambientali dovuti all'utilizzo del piombo e acido solforico;

Le prime batterie caratterizzate dall'utilizzo di acido solforico come elettrolita sono state ideate nel 1836. La prima batteria al piombo funzionante venne sviluppata da Gaston Planté, che iniziò gli esperimenti nel 1859 che avrebbero poi portato allo sviluppo di un accumulatore commerciale.

La batteria di Planté consisteva in un rotolo di due strisce di lamina di piombo separate da una striscia di tela. Il tutto immerso in una soluzione di acido solforico al 10% contenuto in un contenitore di vetro.

Planté, dopo aver applicato una tensione per caricare le piastre, vide che tale batteria era anche in grado di erogare corrente nella direzione opposta della corrente di carica.

Nel 1881, Emile Alphonse Faure avanzò l'idea che il materiale attivo poteva essere prodotto con altri mezzi e collocato su un foglio di supporto. Il metodo di Faure ridusse significativamente i costi e il tempo di produzione della batteria. Questa nuova tipologia di elettrodi incollati mostrarono tra l'altro valori di capacità superiori a quelli prodotti con metodi di Planté.

All'inizio del 20° secolo, si è assistito ad una significativa intensificazione dello studio di tale tipologia di batterie e della loro produzione e distribuzione commerciale. Nel primo decennio del secolo scorso, tali batterie hanno trovato impiego nell'appena nato mercato automobilistico come motori primi per i veicoli elettrici, anche se questa applicazione è stata presto soppiantata dall'utilizzo dei motori a combustione interna a benzina, che divennero i motori primi favoriti per i veicoli.

Nel frattempo le batterie al piombo-acido trovarono un ampio utilizzo nell'industria come sistemi ausiliari di potenza, ma anche nel campo della distribuzione dell'energia sempre come sistemi ausiliari di energia nelle sottostazioni e nelle centrali.

Con il passare degli anni altri tipi di materiali sono stati utilizzati per produrre batterie di stoccaggio per lo stesso utilizzo di quelle al piombo, come la batteria nichel - ferro, ma comunque queste batterie sono state applicate in mercati di nicchia, e la batteria al piombo è rimasta la batteria secondaria per eccellenza fino all'introduzione delle batterie a piastra sinterizzata al nichel-cadmio nel 1950.

Nel frattempo, l'innovazione delle batterie al piombo ha continuato, nel 1930 sono state ideate e adottate le griglie a basso contenuto di antimonio e anche griglie di piombo-calcio, permettendo un rabbocco di acqua nelle batterie meno frequente rispetto a quelle con le griglie in piombo-antimonio convenzionali.

Inoltre a partire dal 1970 sono stati introdotti nuovi e importanti progressi per quanto riguarda le batterie piombo acido, con l'introduzione delle batterie con ossido di piombo-acido (VLA), e la tecnologia di batterie al piombo regolate tramite valvole (VRLA).

Le celle VLA (celle a soluzione elettrolitica liquida) sono caratterizzate dal fatto che gli elettrodi sono immersi in serbatoi nei quali è contenuto l'elettrolita liquido. Mentre nelle celle VRLA (celle a ricombinazione) l'elettrolita è immobilizzato in un separatore assorbente o in un gel, e presentano un involucro esterno stagno, cioè non dotato di aperture per il l'aggiunta dell'acqua alla soluzione elettrolitica.

Questo ed altri accorgimenti consentono, durante la carica, l'attivazione di una particolare reazione chimica, detta di *ricombinazione* che consente all'idrogeno e ossigeno, che si sviluppano per dissociazione elettrochimica, di ricombinarsi a ricostituire l'acqua. In questo modo non si ha il disseccamento della soluzione elettrolitica e non è mai necessario procedere al rabbocco della batteria (che peraltro non è consentito per via della costruzione stagna).

E' comunque presente una valvola di sicurezza che si apre per fare fuoriuscire il gas che si dovesse produrre a seguito di una ricombinazione insufficiente, per evitare eccessive pressioni all'interno del modulo, e il conseguente rischio di esplosione.

Questi due tipi di batterie sono significativamente diversi in termini di design, costruzione, caratteristiche di funzionamento, durata di vita e costi. All'interno di queste due grandi famiglie ci sono altri sottotipi di batterie, ciascuno ottimizzato per un particolare tipo di applicazione.

1.2. Batterie a soluzione elettrolitica liquida (VLA) [1]



Figura 1: Batteria a soluzione elettrolitica liquida (Courtesy C&D Technologies, Inc.)

Le batterie VLA (vented lead-acid), rappresentano la maggior parte del mercato delle batterie al piombo, in quanto sono molto utilizzate nel settore automobilistico e in quello industriale. In questa tipologia di batteria fanno parte:

- **batterie di avviamento**, sono la tipologia di batterie al piombo più diffusa. Il loro nome deriva dal fatto che esse sono la fonte di alimentazione ausiliaria e di accensione dei sistemi a motore a combustione interna. Queste batterie sono progettate

per essere più economiche possibili, e sono generalmente progettate in configurazione a piastra piana utilizzando griglie di piombo-antimonio o di piombo-calci.

Hanno una buona capacità ma una vita relativamente breve se sottoposte a cicli di scarica profondi, sono quindi più per applicazioni che richiedono una grande corrente per brevi periodi di tempo, come l'avviamento di un veicolo.

Sono adatte all'utilizzo come sistemi di alimentazione di rete a breve periodo di tempo nell'ottica della power quality;

- **batterie a ciclo continuo o batterie di trazione**, sono comunemente utilizzate come sistema di alimentazione in carrelli elevatori e altri veicoli a trazione elettrica, perciò vengono denominate anche batterie a trazione. Essendo progettate per un funzionamento sostanzialmente opposto alle batterie di avviamento (ossia sono sottoposte a scariche profonde) la loro struttura interna si differenzia dalla struttura delle batterie di avviamento. Infatti le piastre sono più spesse, e sono realizzate con griglie con un maggiore contenuto di antimonio, che quindi richiedono un serbatoio di elettrolita di grandi dimensioni per rendere meno frequente il rabbocco di acqua;
- **batterie stazionarie**, sono utilizzate in applicazioni stazionarie di grandi dimensioni, ad esempio come generatori di emergenza in sottostazioni, impianti di generazione di energia, e sistemi di telecomunicazioni. E per tale motivo solitamente queste batterie sono sottoposte ad una condizione di "float-charge", ossia un caricabatterie li tiene costantemente alla tensione di carica completa mediante una piccola corrente di carica, in modo che esse siano sempre pronte in qualsiasi istante per essere utilizzate quando è richiesto. L'acqua persa per elettrolisi durante lunghi periodi di carica di mantenimento viene reintrodotta all'interno tramite rabbocchi che vengono effettuati regolarmente. Tuttavia solitamente le batterie contengono una quantità in eccesso di elettrolita in modo tale di aumentare l'intervallo tra tali operazioni di manutenzione. Batterie di questo tipo devono garantire una lunga durata e bassa manutenzione, invece per quanto riguarda caratteristiche come l'energia e la densità di potenza, sono di secondaria importanza per l'accumulatore. Solitamente tali batterie garantiscono una durata di vita di circa 30-40 anni.
- **batterie per l'illuminazione e accensione**;

1.3. Celle a ricombinazione (VRLA) [1]

L'altra categoria di batterie al piombo è rappresentata dalle batterie VRLA (Valve Regulated Lead-Acid).

Queste batterie sono state sviluppate per risolvere un problema caratteristico delle batterie VLA, ossia l'eccesso di elettrolita presente in esse, soprattutto nel caso di perdite di elettrolita.

Per questo motivo sono state concepite le batterie VRLA, caratterizzate da una non eccessiva quantità di elettrolita al loro interno, tali per cui esse vengono chiamate anche *starved-electrolyte batteries* (letteralmente batterie "affamate" di elettrolita).

Esse sono batterie "ricombinanti", in quanto l'ossigeno sviluppato dalla piastra positiva viene quasi interamente ricombinato assieme all'idrogeno sviluppato dalla piastra negativa, formando così acqua. Per tale motivo esse non necessitano di un'aggiunta periodica di acqua nelle celle e non richiedono manutenzione.

Quest'ultima cosa è vera solo in parte, in quanto effettivamente non c'è l'obbligo di rabboccare queste batterie, ma altri tipi di manutenzione, come ad esempio il serraggio dei morsetti e controllo di sistemi ausiliari come sensori di idrogeno, deve essere eseguita.

Questo tipo di batteria deve essere sostanzialmente sigillata, in modo che elettrolita non si perda per evaporazione o gassificazione durante la carica. Questa caratteristica ha portato alla loro designazione come batterie piombo-acido SLA (sealed lead-acid).

Le batterie però raramente sono sigillate ermeticamente, in quanto un involucro ermeticamente sigillato sarebbe pericoloso nel caso di aumento di pressione all'interno della cella. Infatti nella maggior parte dei casi viene adottata su queste batterie una valvola di rilascio a pressione per mantenere la pressione interna ad un livello costante durante il funzionamento. La valvola permette la fuoriuscita dell'idrogeno nel momento in cui la pressione interna è troppo elevata, ma è in grado anche di bloccare l'entrata dell'ossigeno presente nell'aria esterna. Per questo motivo, queste batterie sono meglio descritte come batterie VRLA.

A causa della loro struttura, le batterie VRLA devono essere costruite e gestite in modo diverso dalle batterie VLA. L'elettrolita è contenuto all'interno di un separatore assorbente o di un gel per impedirne che esso fuoriesca dalla cella. La carica e la generazione interna di calore devono essere gestite con attenzione per ridurre al minimo la perdita di acqua attraverso l'elettrolisi.

Le batterie VRLA in genere hanno durata minore rispetto ai modelli al piombo VLA. I motivi non sono ancora ben chiari ma sperimentalmente si è visto che la cella VRLA è molto più sensibile alle variazioni di temperatura, alla sovraccarica o alla sovra scarica, e richiede che la tensione di float voltage sia compresa in un range di valori molto ristretto.

Poiché il funzionamento al di fuori di questo range è più probabile per le batterie VRLA, queste ultime sono più propense a degradare. Ciò è particolarmente vero per le batterie grandi, in cui le celle individuali potrebbero operare in condizioni leggermente diverse, specialmente durante carica di mantenimento.

In funzione di come è immobilizzato l'elettrolita le batterie VRLA si suddividono in due tipologie:

- *AGM VRLA (absorbed glass mat)*, l'elettrolita è contenuto all'interno di un separatore assorbente altamente poroso che agisce come un serbatoio;
- *VRLA gelled electrolyte (conosciute anche come gel cells)*, un agente gelificante, (come la silice fusa) viene aggiunto all'elettrolita, il quale lo fa indurire in un gel. L'agente gelificante reagisce chimicamente con l'elettrolita, in modo che l'immobilizzazione sia più chimica che fisica;

Le batterie VRLA sono disponibili in entrambi i modelli prismatici e cilindrici. Nella struttura prismatica si hanno elettrodi piatti e la batteria assume una forma di prisma a base rettangolare, e sono disponibili in entrambi i tipi: AMG e gell cells.

Invece per quanto riguarda le celle a struttura cilindrica, queste sono quasi sempre di tipo AGM, e sono composte da elettrodi a spirale contenuti in un contenitore cilindrico. Quelle a struttura cilindrica sono strutturalmente in grado di sopportare elevate pressioni interne.

Teoricamente, l'immobilizzazione dell'elettrolita permette il corretto funzionamento della batteria qualsiasi sia l'orientamento di quest'ultima, e non esiste il pericolo di fuoriuscita dell'elettrolita. Questa è una caratteristica importante per molte applicazioni in cui la batteria viene utilizzata, in particolare per i dispositivi elettronici portatili e utensili elettrici.

In pratica, però, ci sono stati riscontrati problemi operativi riguardanti le batterie VRLA, in quanto in alcuni casi, se sottoposte a certe orientazioni le guarnizioni subiscono uno stress meccanico troppo elevato che causa un cedimento di quest'ultime e una conseguente perdita d'acqua maggiore del previsto. [1]

1.4. Materiali usati nei diversi tipi di griglia [1]

Non è indicato utilizzare solamente il piombo puro nelle griglie degli elettrodi in quanto tale materiale è troppo morbido e non garantisce una resistenza strutturale adeguata. Per questo motivo, il piombo è solitamente legato con un'altra sostanza che serve a garantire la resistenza strutturale necessaria della griglia.

La scelta del materiale con cui legare il piombo ha effetti significativi sulle prestazioni della batteria.

Gli elementi utilizzati comunemente oggi nelle batterie piombo-acido usati per indurire la griglia di piombo sono l'antimonio e il calcio.

Gli elettrodi di piombo-antimonio sono generalmente molto resistenti e garantiscono migliori prestazioni della batteria, tuttavia sono inclini alla gassificazione, il che determina un frequente rabbocco di acqua della batteria. Essi inoltre fanno sì che la batteria assorba più corrente durante la carica di mantenimento.

Tuttavia sono stati sviluppati modelli di accumulatori le cui griglie presentano un basso contenuto di antimonio, che hanno la caratteristica di determinare una gassificazione meno pronunciata, per contro hanno una vita più breve rispetto a quelli con concentrazioni più alte di antimonio.

Anche gli elettrodi piombo-calcio permettono di avere una gassificazione ridotta rispetto ai normali elettrodi piombo-antimonio, di conseguenza determinano una minore perdita di acqua rispetto quest'ultimi.

Anche questa tipologia di elettrodi determina una vita media minore dell'accumulatore, rispetto ad un accumulatore con elettrodi piombo-antimonio. Questo deriva dal fatto che il calcio presente nell'elettrodo al piombo favorisce la corrosione dello stesso elettrodo.

La scelta dei materiali elettrodici è fortemente influenzata dal tipo di funzionamento che è richiesto alla batteria, generalmente si può affermare che gli elettrodi al piombo-antimonio sono utilizzati in tutte le batterie al piombo che sono sottoposte a deep-cycling (ossia che vengono completamente scaricate e poi ricaricate) e inoltre è possibile effettuare una manutenzione in modo regolare.

Invece nelle applicazioni in cui non è richiesto il deep-cycling della batteria, ed è più vantaggiosa la sostituzione invece che la manutenzione di quest'ultima, si utilizzano elettrodi al piombo-calcio.

1.5. Chimica della batteria [1][2]

L'elemento base della batteria al piombo è la cella galvanica, costituita a sua volta da un recipiente in cui si trova l'elettrolita formato da una soluzione acquosa di acido solforico (H_2SO_4) in cui sono immersi i due elettrodi.

Tutti i diversi tipi di batterie al piombo hanno in comune la stessa chimica di base. L'elettrodo positivo è costituito da una lastra di biossido di piombo PbO_2 , in genere un elettrodo positivo caricato contiene sia α - PbO_2 (Ortorombica) e β - PbO_2 (Tetragonale).

La composizione dell' α - PbO_2 e del β - PbO_2 fa sì che si abbia il composto PbO_x , in cui x vale da 1.82 a 2.05.

Mentre l'elettrodo negativo è composto da una lastra di piombo metallico Pb.

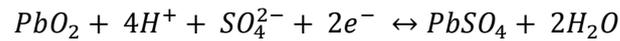
Il materiale attivo in entrambi gli elettrodi è altamente poroso in modo da massimizzare la superficie per la reazione chimica.

L'elettrolita è una soluzione di acido solforico, di solito, la concentrazione dell'acido è del 37% espresso in percentuale di peso quando la batteria è completamente carica.

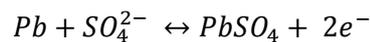
Il prodotto della reazione di scarica su entrambi gli elettrodi è il solfato di piombo $PbSO_4$. [3]

Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono:

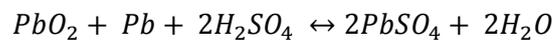
- *All'elettrodo positivo:*
in fase di scarica il piombo cede O_2 , rimanendo con un eccesso di quattro cariche positive (Pb^{4+}), ma esso si lega con due elettroni provenienti dall'elettrodo negativo i quali hanno attraversato il circuito elettrico esterno, e perciò si trasforma in Pb^{2+} . Quest'ultimo si combina a sua volta con lo ione solfato SO_4^{2-} , formando $PbSO_4$, che è molecola neutra. L'ossigeno rilasciato dalla reazione si combina con gli ioni idrogeno H^+ liberi (derivanti dalla dissociazione dell'acido solforico) per formare acqua.



- *All'elettrodo negativo:*
in fase di scarica, il Pb metallico cede due elettroni, e diventa lo ione Pb^{2+} che successivamente si combina con lo ione solfato (SO_4^{2-}) formando solfato di piombo $PbSO_4$. I due elettroni ceduti percorrono il circuito esterno a cui è collegata la cella, nel verso opposto al verso convenzionale della corrente, per andare all'elettrodo positivo dove entrano nella reazione di tale elettrodo.



La reazione totale che avviene all'interno della cella è quindi:



Ovviamente nel processo di carica (almeno dal punto di vista del principio) le reazioni che si sviluppano sono uguali ed opposte a quelle appena descritte del processo di scarica, con ioni SO_4 che abbandonano gli elettrodi per ricombinarsi alla soluzione che nuovamente si raddensa arricchendosi progressivamente di molecole di H_2SO_4 .

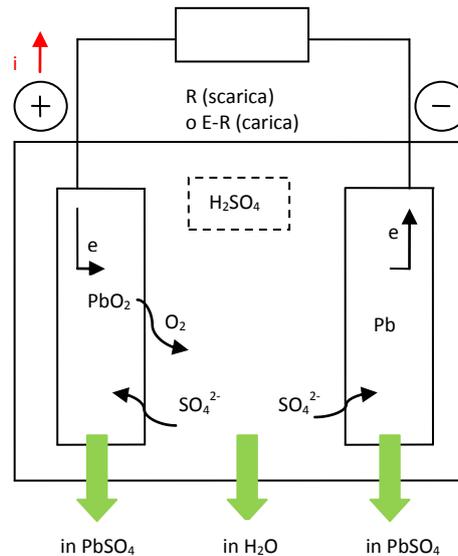


Figura 2: Funzionamento di principio della batteria al piombo acido (processo di scarica)

Un aspetto fondamentale di questo sistema da tenere in considerazione è che l'acido solforico non funge solo come mezzo di trasporto degli ioni ma partecipa attivamente alla reazione di carica e di scarica. Infatti esso viene consumato durante la reazione di scarica producendo acqua, e questo fa sì che la concentrazione dell'elettrolita vari durante la scarica della batteria. Ciò significa che lo stato di carica di una batteria al piombo-acido può essere determinato anche attraverso la misurazione della concentrazione dell'elettrolita.

La fine della scarica si verifica quando il materiale attivo su uno dei due elettrodi è esaurito, oppure quando la concentrazione di acido solforico nell'elettrolita è troppo bassa per assicurare la continuazione della reazione.

1.6. Tensione a vuoto della batteria [3][4]

La reazione di scarica della cella piombo-acido produce una tensione nominale di 2 V. Questa tensione è la somma dei potenziali delle due singole semireazioni che avvengono rispettivamente al catodo e all'anodo, ossia dei due potenziali elettrodi.

Quando un sistema elettrodico raggiunge l'equilibrio, si determina una separazione di carica elettrica fra metallo e la soluzione, in particolare sul metallo si accumula un eccesso di carica (che può essere positiva o negativa), la quale viene controbilanciata da una quantità di carica uguale ma di segno opposto situata nella soluzione. In questo caso si afferma che esiste una differenza di potenziale elettrostatico fra il metallo e la soluzione.

Questa differenza di potenziale, che per convenzione è sempre misurata come differenza fra il potenziale del metallo e quello della soluzione (e non viceversa), si chiama potenziale elettrodico.

La tensione ai morsetti della cella è una funzione complessa dipendente da parametri come: stato di carica (SOC), la composizione dell'elettrodo, concentrazione dell'elettrolita, temperatura interna, velocità della corrente e altre variabili, mentre risulta indipendente dalla forma e dalle dimensioni degli elettrodi. La tensione a circuito aperto di una cella piombo-acido completamente carica di solito varia tra 1,90 e 2,15 V.

La tensione a circuito aperto può essere valutata mediante l'equazione di Nerst, che tiene conto della dipendenza della tensione dai parametri appena esposti e permette di calcolare il potenziale elettrochimico generato dalla reazione in condizioni di concentrazione e temperatura diverse da quelle standard. L'equazione di Nerst per la cella piombo acido è:

$$E = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{Pb/PbSO_4} = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_{H_2SO_4}}{\alpha_{H_2O}} \right)$$

Dove il valore 2.047 indica la forza elettromotrice che assume quando ciascun componente della cella è al suo stato standard (cioè ciascun componente della reazione ha concentrazione unitaria), R è la costante universale dei gas ($8.314 \frac{J}{kg \cdot mol}$ a 25°C), T è la temperatura espressa in gradi Kelvin, F è la costante di Faraday ($96485 \frac{C}{mol}$ a 25°C) mentre all'interno del logaritmo naturale sono presenti le concentrazioni molari delle specie che fanno parte del sistema ossido riduttivo.

La concentrazione dei solidi (come in questo caso il piombo e l'ossido di piombo) è costante per cui per comodità, sono stati inclusi nel termine 2.047.

Nel caso in cui l'accumulatore al piombo sia completamente carico, per una concentrazione di H_2SO_4 pari a 1.32 gr/cm^3 , risulta una differenza di potenziale ai capi degli elettrodi pari a 2.16 V.

Poiché durante la scarica (o durante la carica) la concentrazione dell'acido solforico varia, e in particolare diminuisce durante la scarica, anche la tensione a circuito aperto diminuirà con l'aumentare della profondità di scarica. Qui sotto si riporta il grafico della tensione di circuito aperto della cella in funzione della concentrazione dell'acido solforico.

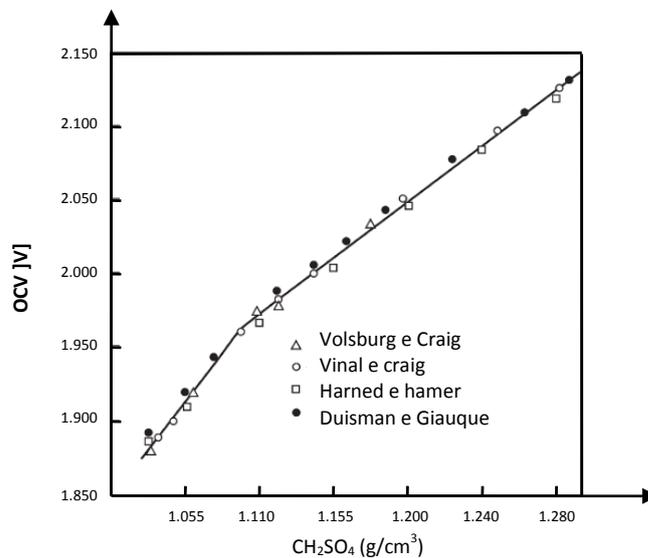


Figura 3: Valore di OCV in funzione della concentrazione di acido solforico [4]

1.7. Tensione durante la scarica e durante la carica [5]

La tensione di una batteria è data dalla sua tensione a circuito aperto (OCV) e dalle sovratensioni che si verificano a causa di processi di diffusione, reazioni elettrochimiche, e resistenze ohmiche. A causa di queste sovratensioni, la tensione della cella è sempre maggiore della OCV durante la carica ed è sempre inferiore alla OCV durante la scarica.

La tensione della batteria durante la scarica può essere espressa secondo la seguente equazione:

$$U_{batteria} = U_{ocv} - IR - \eta_{reazione} - \eta_{diffusione} \quad [5]$$

La Figura 4 sottostante mostra la curva di scarica di una generica batteria. La OCV è la tensione di base e la somma delle diverse sovratensioni rappresentano la differenza tra la OCV e la tensione di cella totale. Questa differenza è una caduta di tensione.

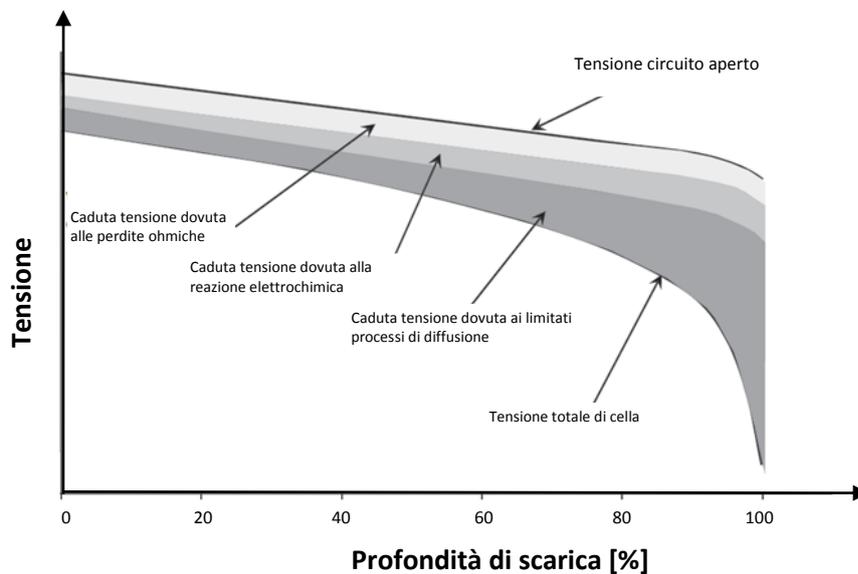


Figura 4: Schema di una curva di scarica di una batteria nel quale sono riportate le diverse cadute di tensione a partire dalla tensione a circuito aperto (OCV), e infine la conseguente tensione di cella totale [5]

La tensione di circuito aperto U_{ocv} è pari o vicino alla potenziale di equilibrio (U_{equ}) che viene calcolato attraverso il teorema fondamentale della termodinamica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [5]$$

dove ΔG è l'energia libera di Gibbs, ΔH l'entalpia di reazione, T la temperatura assoluta, e ΔS l'entropia della reazione. La OCV può essere calcolata mediante l'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G = -U_{equ}nF \quad \Rightarrow \quad U_{equ} = -\frac{\Delta G}{nF} \approx U_{ocv} \quad [5]$$

dove F è la costante di Faraday e n il numero di elettroni necessari per la reazione di 1 mole di materiale.

L'energia ΔG viene calcolata dalla somma dell'energia libera di Gibbs di tutte le molecole coinvolte nella reazione nello stato caricato meno la somma di energia libera di Gibbs di tutte le molecole dopo la reazione.

La caduta di tensione ohmica IR è causata dalle resistenze ohmiche di tutti gli elementi del percorso di corrente nella batteria. Questo include poli, connettori piastra, griglie, conducibilità degli elettroni nella massa attiva e conduttività ionica nell'elettrolita.

A seconda della chimica della batteria, la caduta di tensione ohmica può rimanere più o meno costante durante la scarica della cella o può aumentare verso la fine della scarica. La resistenza ohmica è quella relativa alla somma della resistenza dei conduttori metallici e ionici. Bisogna precisare tuttavia che mentre la resistenza dei conduttori metallici cresce con l'aumentare della temperatura, la resistenza dei conduttori ionici (come l'elettrolita) diminuisce con l'aumentare della temperatura; anche se tipicamente, la dipendenza dalla temperatura del conduttore ionico domina la resistenza totale e quindi la caduta di tensione ohmica diminuisce all'aumentare della temperatura.

La reazione di sovratensione $\eta_{reazione}$ è causata dalla resistenza al trasferimento di carica, che è descritta dall'equazione Butler-Volmer.

La $\eta_{reazione}$ è positiva durante la carica e negativa durante la scarica.

$$I = j_0 A \left(\frac{c_{ox}}{c_{ox}^0} * e^{\frac{\alpha n F \eta_{reazione}}{RT}} - \frac{c_{red}}{c_{red}^0} * e^{\frac{-(1-\alpha)n F \eta_{reazione}}{RT}} \right) \quad [5]$$

Dove:

- I è la corrente della batteria;
- j_0 la corrente normalizzata di reazione (densità di corrente di scambio);
- A è l'area della superficie elettrodica attiva;
- α un coefficiente di simmetria per la reazione di carica e di scarica;
- n il numero di elettroni coinvolti nella reazione per molecola del materiale attivo;
- F è la costante di Faraday;
- R è la costante generale gas;
- T è la temperatura assoluta;
- $\eta_{reazione}$ è la sovratensione di reazione causata dalla reazione dell'elettrodo;
- c_{ox} e c_{red} sono le concentrazioni degli ioni ossidati e degli ioni ridotti dall'elettrolita;
- c_{ox}^0 c_{red}^0 sono le concentrazioni di equilibrio degli ioni ossidati e ridotti nell'elettrolita;

Le due funzioni esponenziali rappresentano le reazioni di ossidazione e di riduzione, che si verificano in condizioni di equilibrio alla stessa velocità. Pertanto in condizioni di equilibrio nessuna corrente della batteria scorre e la sovratensione di reazione è uguale a zero.

Per ragioni pratiche, tipicamente, vengono usati due approssimazioni differenti.

Per piccole correnti ed assumendo che la concentrazione degli ioni nell'elettrolita sia uguale alle loro concentrazioni di equilibrio, la corrente e la resistenza possono essere espresse come segue:

$$I = j_0 A \frac{n F \eta_{reazione}}{RT} \quad [5]$$

$$R_{\text{piccola}}^{\text{reazione}} = \frac{\eta_{reazione}}{I} = \frac{RT}{j_0 A n F} \quad [5]$$

Invece per elevate correnti, la corrente e la resistenza possono essere espresse:

$$I = j_0 A e^{\frac{\beta n F \eta_{reazione}}{RT}} \quad [5]$$

$$R_{\text{grande}}^{\text{reazione}} = \frac{RT}{\beta n F} * \frac{\ln\left(\frac{|I|}{j_0 A}\right)}{I} \quad [5]$$

$$\text{Con } \beta = \begin{cases} \alpha & \forall \eta_{reazione} \gg 0 \text{ (carica)} \\ -(1 - \alpha) & \forall \eta_{reazione} \ll 0 \text{ (scarica)} \end{cases}$$

Per piccole correnti la reazione segue la legge di Ohm. Per correnti elevate, la resistenza cala con l'aumentare della corrente. Ciò significa che la sovratensione per la reazione aumenta solo logaritmicamente. Verso la fine della scarica la resistenza può aumentare se la rimanente superficie interna attiva diminuisce.

Il sovratensione di diffusione $\eta_{diffusione}$ si ha invece se si verificano gradienti di concentrazione nell'elettrolita soprattutto nei pressi dell'elettrodo. È proporzionale al logaritmo del rapporto tra l'attuale concentrazione di ioni c e la concentrazione di ioni all'equilibrio c_0 . La $\eta_{diffusione}$ è positiva per concentrazioni $c > c_0$ mentre $\eta_{diffusione}$ è negativa per le concentrazioni $c < c_0$.

$$\eta_{diffusione} = \frac{RT}{n F} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad [5]$$

Più pronunciata è la sovratensione di diffusione, più elevata è la corrente. Verso la fine della scarica la sovratensione di diffusione aumenta perché i reagenti sono ormai totalmente consumati, e ciò influisce sul rapporto delle concentrazioni.

Eventuali variazioni della tensione dopo che la batteria è stata messa in condizioni di circuito aperto sono spesso causate dall'equilibramento dei gradienti di concentrazione.

Solo dopo che la concentrazione è ritornata alla concentrazione di equilibrio, la tensione della batteria rimane costante.

Le stesse sovratensioni si verificano anche durante la carica. La figura sottostante mostra schematicamente la curva di tensione durante la scarica e durante la carica della cella, in funzione della profondità di scarica. Durante la carica la tensione è limitata ad una certa tensione di carica massima come è comune per diversi tipi di batterie chimiche, quali piombo o litio. Senza la limitazione di tensione, quest'ultima aumenterebbe lungo la linea tratteggiata indicata in figura.

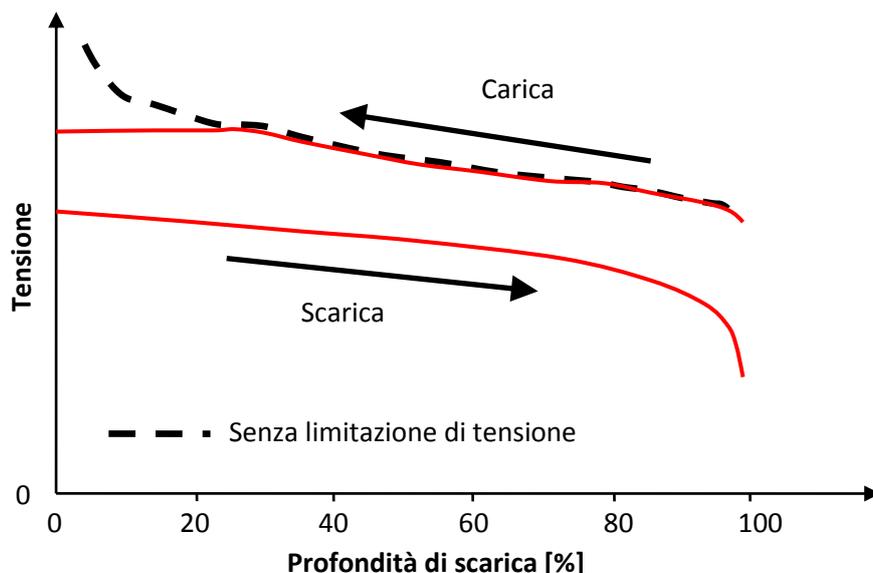


Figura 5: Andamento della tensione durante una scarica e una carica entrambi a corrente costante. La linea tratteggiata mostra l'evoluzione della tensione se non viene utilizzato alcun limite di tensione

Come già detto precedentemente lo stato termodinamicamente stabile per quanto riguarda le batterie è lo stato di scarica, ossia la batteria, nel momento in cui è carica, in un certo senso trova "spontaneo" scaricarsi.

Quindi deve essere compiuto un certo lavoro (lavoro di carica) per ottenere di nuovo l'equilibrio elettrochimico della reazione portando il PbO_2 all'elettrodo positivo e il Pb all'elettrodo negativo, ossia ristabilire le condizioni elettrochimiche iniziali che determinano il fatto che la batteria sia carica. Quindi la tensione del generatore che fornisce energia alla batteria deve essere più elevata della tensione di Nerst che si ha a circuito aperto.

Quando inizia la carica della batteria avviene un aumento immediato della tensione ai morsetti di quest'ultima, questo è dovuto all'improvviso aumento della densità dell'elettrolita che è presente nei pori del materiale attivo. L' aumento della tensione è dipende poi dalla velocità di diffusione degli ioni nell'elettrolita libero della cella.

Quando la tensione di carica raggiunge approssimativamente i 2.40 V per cella, avviene un ulteriore forte aumento della tensione, e durante questa fase avviene la completa conversione del solfato di piombo.

Una buona parte della carica che la batteria riceve viene utilizzata nella dissociazione dell'acqua contenuta nell'acido solforico, che si scompone in idrogeno e ossigeno (elettrolisi), e questo comporta che all'interno della cella inizi a formarsi del gas.

La tensione della cella a questo punto si stabilizza e la ricarica di quest'ultima può essere considerata conclusa quando la tensione ai morsetti e la densità relativa dell'elettrolita rimangono costanti per almeno 3 ore.

Nel grafico sottostante si può vedere come varia la tensione della cella durante il periodo di carica.[6]

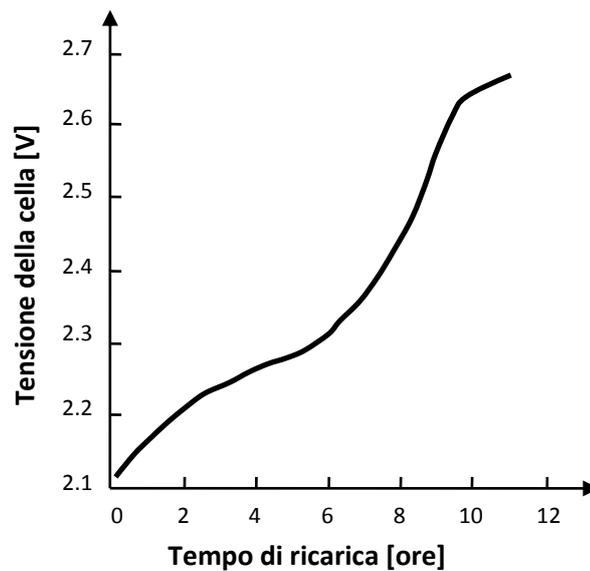


Figura 6: Tensione della cella durante il periodo di carica

Prima si è parlato del fatto che nel termine IR fosse compresa anche la resistenza offerta dall'elettrolita al movimento degli ioni e quindi al passaggio della corrente. È molto interessante notare che la resistenza offerta dalla soluzione acquosa di acido solforico è strettamente legata alla concentrazione di quest'ultima, e questo lo si può notare chiaramente nel grafico sottostante:

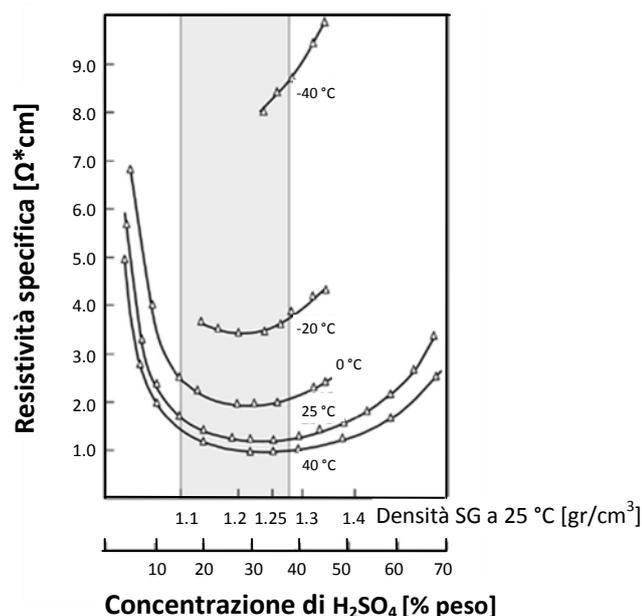


Figura 7: Resistenza elettrica specifica della soluzione di H₂SO₄ a differenti valori di concentrazioni e temperature; SG, gravità specifica

Il range delle concentrazioni dell'acido solforico che si hanno durante di funzionamento della batteria al piombo è evidenziato in Figura 7, si può notare che in questo intervallo la resistenza specifica dell'elettrolita presenta i valori più bassi. Se la concentrazione dell'acido diventa minore di 1.1 g/ cm³ oppure diventa maggiore i 1.3 g/ cm³, la resistenza offerta dall'acido aumenta enormemente. Inoltre si può vedere come anche la temperatura dell'elettrolita influisca notevolmente sul valore della resistenza. Quando la temperatura della cella scende sotto 0 °C, la resistenza specifica aumenta rapidamente e la batteria diminuisce le sue prestazioni in termini di potenza e di energia. La finestra di temperatura dell'elettrolita che garantisce un valore di resistenza sufficientemente basso per un corretto funzionamento della batteria è tra i 10 e i 50°C. [4]

1.8. Tensione durante la scarica e il "Colpo di frusta" [1]

Una tipica cella al piombo-acido opera tra i 2,5 V quando è totalmente carica e 1,75 V a fine scarica, tuttavia questi valori possono variare in determinati casi, ad esempio si possono avere tensioni molto diverse durante scariche ad alta frequenza, oppure se la cella si trova ad operare in un ambiente a bassa temperatura.

La Figura sottostante mostra il tipico andamento temporale della tensione ai morsetti della cella piombo-acido durante la scarica.

Poiché la cella viene scaricata, la tensione diminuisce a causa: dell' esaurimento di materiale, delle perdite legate alla resistenza interna, e della polarizzazione.

Se la corrente di scarica è costante, la tensione sotto carico diminuisce progressivamente, fino a che non raggiunge il valore della tensione di taglio (solitamente ≈1.75 V) e il peso specifico dell'elettrolita diminuisce in proporzione alle amperora scaricate.

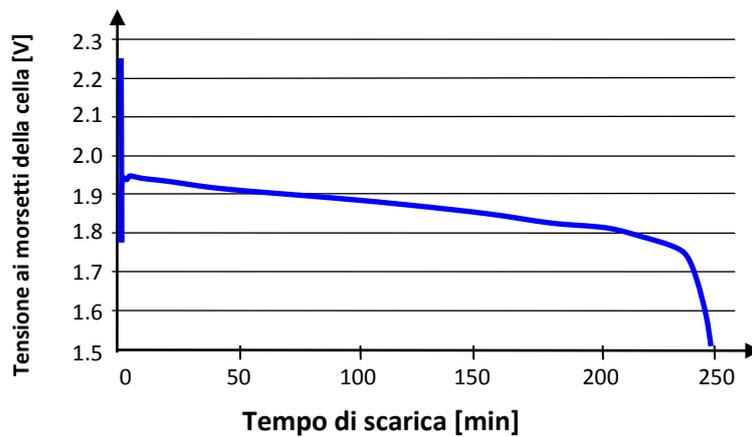


Figura 8: Curva di scarica di una batteria piombo-acido

Un fenomeno tipico che colpisce le batterie al piombo è quella del *Coup de Fouet* o *colpo di frusta*, ossia all'inizio della scarica vi è una temporanea caduta di tensione prima quest'ultima ritorni e si stabilizzi ad un valore più elevato. Questo improvviso abbassamento è determinato dall'azione di un meccanismo chimico sulla piastra positiva durante la scarica. Questo fenomeno è particolarmente evidente nelle batterie che sono state caricate per un periodo di tempo significativo, ed è particolarmente evidente nelle batterie VRLA.

Il processo chimico che comporta il colpo di frusta è stato spiegato per la prima volta nel 1964 da D. Berndt e E. Voss, ed a distanza di tanto tempo la loro teoria è considerata attualmente ancora valida. Secondo questa teoria il colpo di frusta può essere descritto come l'insorgere di una sovratensione di cristallizzazione, che è il gap di energia necessario alla formazione di nuclei di solfato di piombo sulla superficie degli elettrodi. Tali nuclei si formano grazie all'apporto degli ioni Pb^{2+} di cui l'elettrolita è super saturo durante i primi istanti della scarica. Quindi si ha nei primi istanti di scarica che l'elettrodo attivo interagisce con l'elettrolita determinando la creazione di 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 dopo un certo periodo di tempo e conseguentemente la tensione ritorna ad un valore più elevato.

Solitamente questo fenomeno ha una durata che varia da pochi secondi ad alcuni minuti, questo dipende poi dalla specifica tipologia di batteria al piombo.

In alcuni casi la tensione, durante questo fenomeno, può diminuire sensibilmente e raggiungere un valore tale da risultare inferiore alla tensione di cut-off della cella (ossia la tensione ai morsetti corrispondente alla cella totalmente scarica), e per questo il sistema di controllo della batteria, nel caso essa venga utilizzata come gruppo statico di continuità (UPS) deve essere tarato in modo tale da non determinare scatti intempestivi, ossia non escludere la batteria in corrispondenza del colpo di frusta.

Il colpo di frusta lo si può vedere bene nell'ingrandimento del grafico sottostante.

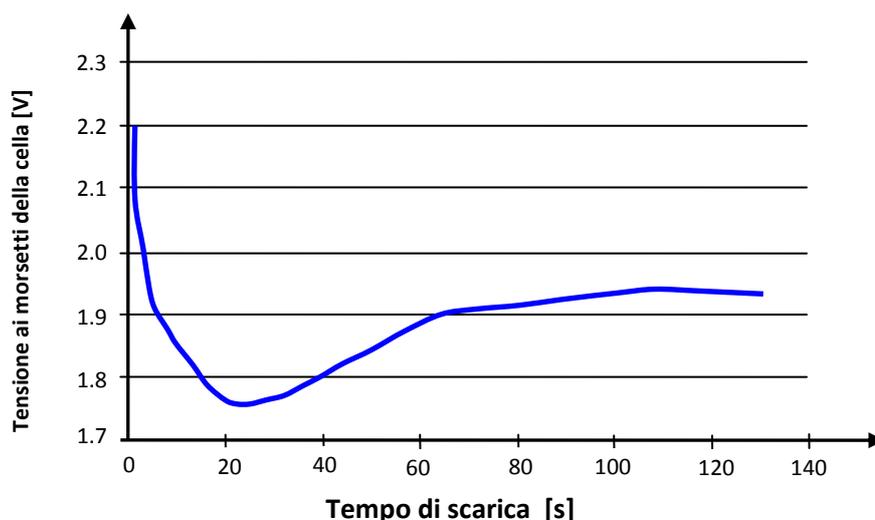


Figura 9: Colpo di frusta o "Coup de Fouet"

Il colpo di frusta non indica per forza un danneggiamento della batteria, ma piuttosto un degrado di quest'ultima, in quanto tende ad avere un effetto via via più pronunciato con l'aumentare del numero di cicli di carica e scarica.

1.9. Il fenomeno della solfatazione [1]

Un altro fenomeno che caratterizza la batteria piombo-acido è quello della solfatazione. È un fenomeno che determina una degradazione più precoce della batteria e perciò è necessario fare in modo che la batteria venga utilizzata correttamente e prendere determinati provvedimenti per prevenire tale problema.

La solfatazione è quel fenomeno per cui durante la normale scarica, il solfato di piombo ($PbSO_4$) precipita sulle superfici degli elettrodi sotto forma di piccoli cristalli. Col passare del tempo, se il solfato di piombo non viene consumato attraverso la ricarica, i cristalli precipitati aumentano sempre di più la loro dimensione diventando sempre più grandi. Più tali cristalli si ingrossano più diventano impermeabili all'elettrolita e perciò sono meno reattivi durante la carica. Inoltre occupano più spazio nel l'elettrodo, e la loro crescita produce nel tempo delle sollecitazioni meccaniche sul materiale circostante e pertanto contribuisce alla deformazione nel elettrodo, causando danni irreversibili alla cella.

Oltre ai danni strutturali la formazione di questi cristalli, porta alla riduzione della capacità della cella sia in termini di energia che di potenza.

Per prevenire la solfatazione degli elettrodi, un' ottima soluzione è quella di mantenere la batteria costantemente carica, in modo tale che la concentrazione di solfato di piombo sia la più piccola possibile. Un metodo per tenere la batteria costantemente carica è quello di fornire a quest'ultima una piccola corrente di carica, che serve a mantenere la batteria ad una tensione costante di valore prossimo alla tensione di fine carica. Questa operazione, denominata "*carica di mantenimento*", serve anche a neutralizzare gli effetti dell' auto scarica ed è una procedura operativa importante per i sistemi piombo-acido.

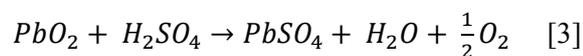
1.10. Auto scarica della batteria [1][3]

Un altro fenomeno di cui bisogna tenere conto, ed è caratteristico della batteria piombo- acido, è il fenomeno dell'auto scarica.

Poiché l'elettrolita è parzialmente conduttivo e la reazione di scarica è quella più "spontanea" dal punto di vista termodinamico, essa si verifica anche in assenza di un collegamento elettrico tra gli elettrodi, ossia quando la batteria non è collegata ad alcun carico. Questa reazione, chiamata appunto auto scarica, avviene molto più lentamente rispetto una normale reazione di scarica, infatti affinché la batteria si scarichi completamente mediante auto scarica serve molto tempo (nell'ordine di alcuni mesi).

L'auto scarica è causata dal fatto che il piombo e biossido di piombo sono termodinamicamente instabili in soluzioni di acido solforico, e anche con il circuito aperto, reagiscono ugualmente con l'elettrolita. Durante l'auto scarica avvengono queste due reazioni chimiche:

- All'elettrodo positivo:



- All'elettrodo negativo:



Si vede chiaramente che tali reazioni determinano la produzione di ossigeno in corrispondenza dell'elettrodo positivo e di idrogeno in corrispondenza dell'elettrodo negativo, inoltre la velocità con cui si ha la formazione di questi due prodotti dipende dalla temperatura e dalla concentrazione dell'acido.

Quindi l'acido solforico reagisce con la superficie del elettrodo negativo dove sono presenti e in contatto fra loro il piombo e l'antimonio, e questa reazione porta alla produzione di una piccola quantità di solfato di piombo.

Infatti nelle batterie piombo-calcio invece, dove l'antimonio è presente negli elettrodi in quantità bassissima, l'auto scarica è molto più contenuta.

La formazione di $PbSO_4$ causata dall' auto scarica nell'elettrodo positivo è lenta, in genere molto inferiore allo 0,5% al giorno ad una temperatura pari a 25 ° C.[4]

L'auto scarica dell'elettrodo negativo è generalmente più rapida, specialmente se la cella è contaminata con vari ioni metallici catalitici.

Inoltre, la scarica può avvenire anche tra due punti dello stesso elettrodo, soprattutto se l'elettrodo è parzialmente carico o se vi sono elementi diversi dal piombo nello stesso elettrodo. Questo è noto come "*azione locale*" ed è più comune nel elettrodo negativo, in particolare se è presente l'antimonio.

L'auto scarica risulta facilmente riscontrabile dall'abbassamento della tensione ai morsetti della batteria o dalla diminuzione del peso specifico dell'elettrolita.

Le nuove batterie dotate di griglie al piombo-antimonio perdono circa l'1% di carica al giorno a 25°C, ma la perdita di carica aumenta di un fattore da 2 a 5 con l'invecchiamento della batteria. Invece batterie con griglie di piombo-calcio perdono meno dello 0,5% di carica al giorno indipendentemente dall'età.

Nella Figura sottostante si può vedere l'andamento di scarica dei vari tipi di batterie.

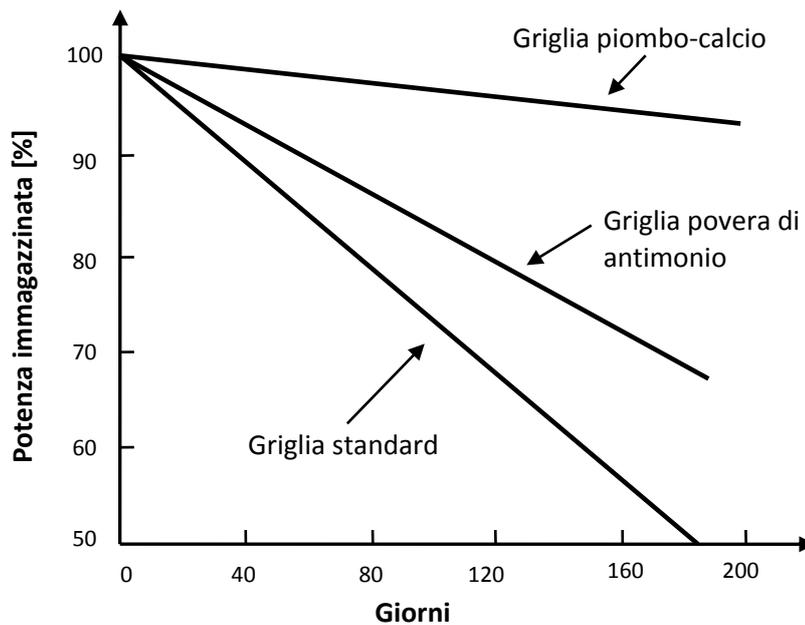


Figura 10: Variazione dello stato di carica col passare del tempo della batteria priva di carico, al variare dei componenti che formano l'elettrodo [4]

Si vede chiaramente come la variazione dello stato di carica dovuta alla presenza di auto scarica dipenda fortemente dai materiali utilizzati nella costruzione dell'elettrodo. Minore è il contenuto di antimonio e molto più contenuto è l'effetto dell'auto scarica, infatti gli elettrodi caratterizzati dalla presenza di calcio al loro interno sono caratterizzati da una bassa intensità del fenomeno di auto scarica.

1.11. Temperatura [1]

La temperatura è uno dei fattori predominanti sul funzionamento delle batterie in generale, in quanto essa influisce notevolmente sulla capacità stessa dell'accumulatore.

In generale, la batteria al piombo è progettata per garantire prestazioni ottimali quando si trova ad operare in un ambiente la cui temperatura è di circa 25 °C. Se la temperatura diminuisce la conseguenza è una progressiva diminuzione della capacità stessa. Questo effetto è il risultato di effetti termodinamici e del fatto che, come visto nel paragrafo 1.7, l'elettrolita offre una maggiore resistenza al passaggio di corrente.

Quando la temperatura scende al di sotto del punto di congelamento dell'acqua, la reazione di scarica della batteria diventa lenta, e a temperature molto basse, ossia sotto i -40°C, l'elettrolita può congelarsi determinando un pericolo di esplosione della batteria stessa.

A temperature elevate invece, la resistenza offerta dall'elettrolita cala e la tensione di scarica conseguentemente aumenta. Inoltre la tensione di gassificazione (il valore di tensione per cui si ha il fenomeno di gassificazione) diminuisce, anche se il fenomeno di auto scarica è più pronunciato.

Quindi complessivamente si assiste alla diminuzione dell'efficienza di carica, che si traduce in un ulteriore riscaldamento (per il calore generato) e una maggiore perdita di acqua per gassificazione ed evaporazione.

Nelle batterie VRLA, questo fenomeno a volte determina una condizione nota come "*fuga termica*", durante il quale il continuo aumento della temperatura e il calo di efficienza

determinano in un circolo vizioso, che può portare ad una rottura della batteria stessa. Nella Figura sottostante è riportato il valore percentuale della capacità della batteria in funzione della temperatura.

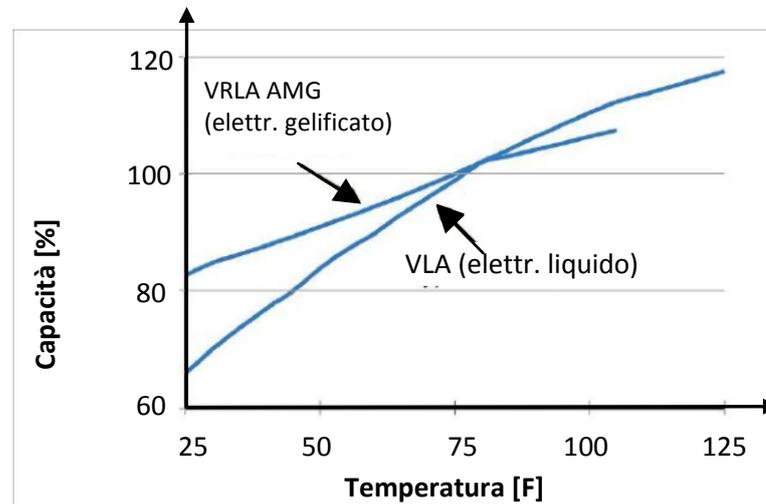


Figura 11: Effetto della temperatura sulla capacità delle batterie al piombo

1.12. Efficienza della batteria [1]

Il rapporto tra l'energia emessa in scarica dalla batteria rispetto a quella immagazzinata durante la carica per le batterie al piombo varia generalmente tra il 75% e l'85%, questo sta a dimostrare che la batteria al piombo è un tipo di batteria relativamente efficiente.

In generale le inefficienze delle batterie si dividono in:

- inefficienze termodinamiche;
- inefficienze coulombiche (o amperometriche);

Le *inefficienze termodinamiche* dipendono da una varietà di fattori, tra cui la resistenza interna, la polarizzazione, e gli effetti della temperatura. A causa di questa tipologia di inefficienze si riscontra una differenza di valori tra tensione di carica e la tensione di scarica della batteria stessa

Le *inefficienze coulombiche* rappresentano il fatto che la quantità di Ah erogata dalla batteria durante la scarica solitamente è minore della quantità di Ah assorbita dalla stessa batteria durante la fase di carica. Queste sono delle inefficienze che sono determinate dalla presenza alcune reazioni indesiderate complementari che avvengono durante la fase di carica della batteria. La reazione complementare più importante nelle batterie al piombo è quella relativa all'elettrolisi dell'acqua, ossia, a causa del passaggio di corrente elettrica si ha la scomposizione dell'acqua in ossigeno ed idrogeno gassosi. Tale reazione libera energia, la quale viene smaltita sottoforma di calore. Questo tipo di inefficienza dipende dalla struttura della cella e in modo particolare dall'elettrodo: le griglie in piombo-antimonio determinano una elevata inefficienza coulombica, mentre le griglie piombo-calcio comportano un'efficienza coulombica minore.

1.13. Degradazione della batteria [1]

La degradazione della batteria avviene nel tempo ed è determinata da una moltitudine di fenomeni diversi che avvengono all'interno di essa. Alcuni di questi fenomeni avvengono durante la scarica oppure durante la carica, o anche quando la batteria è a riposo. Per cui il degradamento della batteria è un fenomeno inevitabile che non si può eliminare ma si può soltanto rendere meno intenso. Vediamo i principali fenomeni che determinano il degradamento della batteria al piombo-acido.

Un fenomeno che determina il degradamento è la *solforazione*, già spiegata precedentemente. Mentre la solforazione avviene nelle batterie piombo-acido quando queste sono sotto carica, un fenomeno molto più serio può accadere quando la batteria rimane per molto tempo scarica e non viene ricaricata. Questo accade perché ad un livello molto basso di SOC, i componenti in piombo della cella diventano altamente solubili nell'elettrolita causando la loro dissoluzione in idrati di piombo.

Questi composti sono depositati in varie parti della cella, in particolare nei pori del separatore. Quando la cella è finalmente carica questi idrati si trasformano nuovamente in piombo e formano un percorso di cortocircuito all'interno della cella. Questo determina delle conseguenze sul funzionamento della batteria stessa che si manifestano in: un significativo aumento della corrente di carica durante la carica di mantenimento, ed un elevato fenomeno di auto scarica quando la batteria è scollegata da qualsiasi circuito.

Nei casi più gravi, la condizione di cortocircuito può rendere la cella inutilizzabile.[1]

Un altro fenomeno che contribuisce alla degradazione è la *corrosione* della griglia degli elettrodi. Questa è la più comune forma di degradazione e causa di rottura della batteria, ed è anche di tutte le tipologie di batterie al piombo-acido, soprattutto se quest'ultime sono sottoposte a *float charge*.

Quando le batterie invecchiano il piombo nell'elettrodo positivo comincia a corrodere l'ossido di piombo.

La corrosione comporta un progressivo aumento dello stress meccanico sull'elettrodo e questo causa un progressivo deterioramento dei collegamenti tra la griglia e il materiale attivo, comportando un sostanziale aumento della resistenza interna dell'elettrodo e conseguentemente una graduale diminuzione della capacità della batteria.[1]

Anche il *livello interno dell'elettrolita* è un fattore che influisce sul deterioramento della batteria. Un basso livello dell' elettrolita causa un aumento della resistenza interna che riduce la capacità della batteria, inoltre comporta l'aumento della concentrazione dell' acido solforico causando la corrosione dei materiali a contatto con esso.

Più il livello scende più le sezioni non bagnate dall'elettrolita diventano secche e quindi tali sezioni non possono essere adeguatamente ricaricate. Questo porta alla solforazione e alla corrosione di tali sezioni, e infine alla flessione e alla deformazione della piastra, provocando un aumento della resistenza interna.[1]

Un altro fattore di deterioramento è la *stratificazione dell'elettrolita*. Questo avviene poiché l'acido solforico, giunge ad avere una concentrazione in prossimità dei pori dell'elettrodo che risulta maggiore rispetto a quella della soluzione dell'elettrolita. Questo fenomeno di aumento della concentrazione dell'elettrolita interessa tutta la superficie dell'elettrodo e comporta una diminuzione della capacità della batteria e anche una diminuzione della durata della vita della batteria.[1]

In generale, tenuto conto dei fenomeni qui appena descritti, si può affermare che nelle prime fasi della vita della batteria la sua capacità effettivamente aumenta. Questo è il risultato della continua formazione del materiale attivo, così come la lenta diffusione di elettrolita nei pori più

piccoli. Tuttavia, gli stessi processi contribuiscono al degrado della capacità accelerando la corrosione e quindi la degradazione della batteria.

Si riporta nella figura sottostante l'andamento del valore della capacità di una batteria al piombo durante tutta la sua vita.

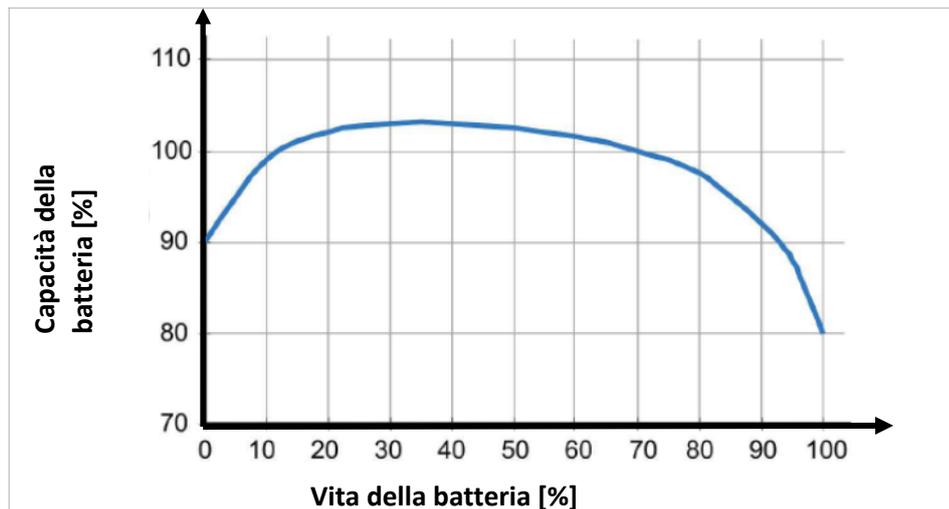


Figura 12: Valore della capacità durante la vita di una batteria [1]

1.14. Introduzione alla modellistica della batteria

Nella maggior parte dei casi in cui un determinato sistema viene alimentato da una batteria, per il corretto funzionamento dell'intero sistema è di fondamentale importanza che l'accumulatore sia monitorato da un sistema di controllo. Questo avviene perché sia possibile conoscere con una certa precisione i parametri fondamentali di funzionamento della batteria, che sostanzialmente sono:

- Stato di carica momentaneo della batteria;
- La tensione ai morsetti della batteria;
- La corrente che eroga la batteria;

Nel corso degli anni sono stati sviluppati sistemi di modellizzazione diversi in base al tipo di funzione che essi svolgono e anche in base al tipo di funzionamento a cui si sottopone la batteria.

Le batterie sono sistemi non lineari, quindi la loro modellizzazione non è affatto semplice, e richiede un'ampia e dettagliata conoscenza dei principi chimici che stanno alla base del loro funzionamento.

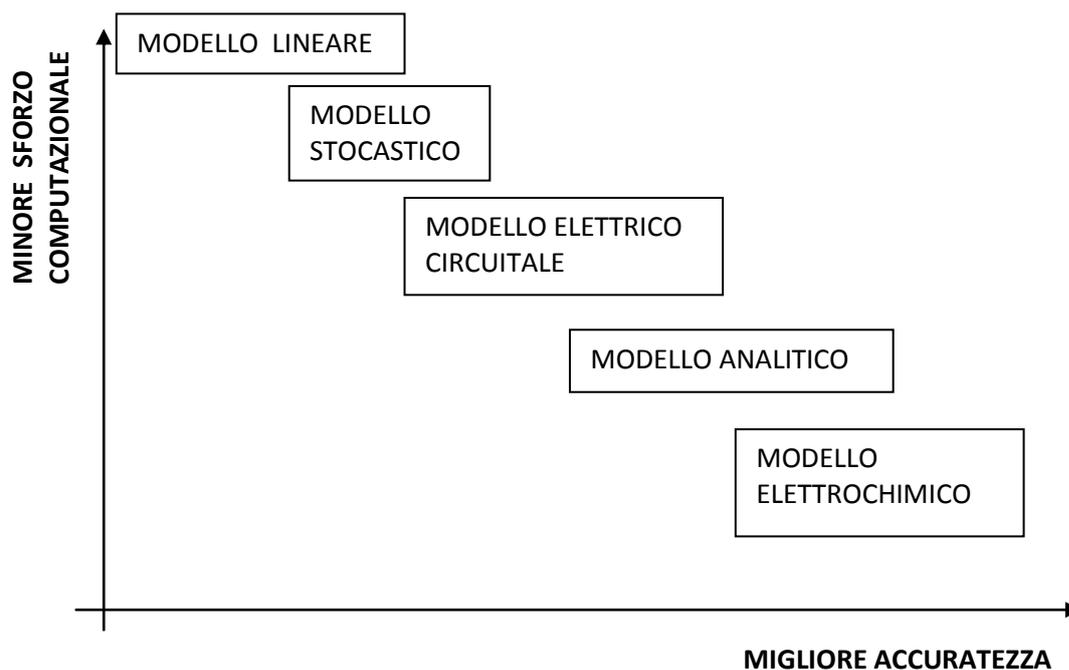


Figura 13: Schematizzazione accuratezza dei vari tipi di modellizzazione [7]

Come si può notare da questo grafico, in modello lineare di una batteria è quello che da il maggior grado di semplificazione poiché non tiene conto nel funzionamento interno della batteria. Grazie al piccolo sforzo computazionale richiesto da tale modello, e per il fatto che esso non tiene conto del comportamento reale della batteria, il modello lineare è utilizzato in applicazioni dove la precisione nella stima della carica non è critica.

La migliore accuratezza possibile viene garantita dall'utilizzo dei modelli elettrochimici che si basano sulle reazioni chimiche interne alla batteria, e sulla modellizzazione dettagliata degli elettrodi e del separatore. Tali modelli sono solitamente usati dai produttori di batterie e dai ricercatori per comprendere che influenza possono avere sulle prestazioni della batteria l'uso di nuovi materiali, i cambiamenti delle dimensioni fisiche e altri fattori.

Questi modelli sono il massimo in termini di precisione e di accuratezza, ma si basano su sistemi di equazioni differenziali con decine di parametri che comporta un grande onere computazionale. Per cui data la difficoltà di calcolo derivante da questo modello, quest'ultimo non è adatto ad essere impiegato come sistema di controllo e di stima dei parametri della batteria in tempo reale.

Inoltre, la modellizzazione elettrochimica non è adatta in quelle situazioni dove si vuole semplicemente tenere sotto controllo le grandezze elettriche ai capi della batteria, per esempio nelle situazioni di semplice gestione dell'energia.

Per ovviare a questo problema si può far affidamento a modelli analitici, i quali perdono in accuratezza rispetto a quelli elettrochimici, ma in compenso presentano un minor sforzo computazionale.

I modelli stocastici vengono invece usati quando la precisione del modello non è fondamentale, ma si richiede che il quest'ultimo presenti un basso sforzo computazionale. Infatti questi modelli vengono utilizzati nelle implementazioni software.

Infine sono presenti i modelli circuitali, che descrivono il comportamento di una cella tramite un circuito elettrico equivalente.

I modelli circuitali equivalenti rappresentano una semplificazione dei modelli elettrochimici, utilizzano semplici elementi elettrici circuitali per descrivere il comportamento della batteria.

Essi rappresentano un buon compromesso tra l'accuratezza che garantiscono, e l'onere computazionale che essi comportano. Anche se poi bisogna sottolineare il fatto che in base al modello circuitale scelto si hanno gradi di accuratezza diversi, in alcuni casi scegliendo il modello adatto si è in grado di avere un elevato grado di accuratezza nella riproduzione dell'andamento delle grandezze elettriche.

Per quanto riguarda il loro utilizzo essi sono più intuitivi e di facile gestione e non richiedono una profonda conoscenza dei principi di chimica della batteria (tuttavia per progettare un accurato modello elettrico circuitale è fondamentale una approfondita conoscenza della elettrochimica della cella in questione).

Inoltre essendo basati su componenti elettrici, tali modelli possono essere gestiti dalla maggior parte dei simulatori di circuiti standard.

Questo tipo di modellizzazione è utilizzata in sistemi che necessitano di un monitoraggio continuo e in tempo reale della batteria e quindi permettono di rilevare in tempo reale i parametri della batteria prima citati.

Questi però variano a seconda della complessità del circuito che si vuole considerare, infatti i modelli circuitali più complessi riescono a descrivere bene anche le prestazioni dinamiche di una batteria.

In questo lavoro si va ad analizzare i modelli elettrici equivalenti della batteria, che sono i modelli più utilizzati in ambito ingegneristico. [7]

1.15. Il modello elettrico delle batterie piombo-acido

L'idea principale alla base dei modelli elettrici circuitali di batterie elettrochimiche è quello di schematizzare quest'ultime mediante una analogia elettrica, cioè, di utilizzare circuiti composti dai componenti elettrici come: generatori di forza elettromotrice, resistori, condensatori, induttori, etc.

Ciò consente all'ingegnere elettrico di analizzare il comportamento della batteria, e di avere informazioni in tempo reale sullo stato di carica del sistema di accumulo.

L'utilizzo del modello permette inoltre di effettuare previsioni sull'andamento e sul valore delle grandezze elettriche come tensione, corrente o potenza erogate dall'accumulatore, in funzione delle condizioni di funzionamento in cui esso si trova ad operare.

Se pensiamo ad una batteria semplicemente come ad un sistema termodinamico, c'è un'energia che entra nel sistema e che provvede a ricaricare la batteria ed una parte di tale energia che invece non viene utilizzata per la ricarica e quindi dissipata.

Ciò vale anche per la scarica della batteria, ossia una parte dell'energia erogata dall'accumulatore viene dissipata e quindi non fornita al carico.

Tramite un circuito elettrico equivalente è semplice rappresentare tali fenomeni e capire, in corrispondenza di una certa quantità energia fornita all'accumulatore, quanta energia viene accumulata da esso e quanta invece ne dissipa. Analogamente anche per la fase di scarica si può quantificare quanta dell'energia che viene erogata dall'accumulatore ne viene dissipata.

Ragionando un momento si può intuire facilmente come è costituito un circuito che modella un accumulatore. Come prima cosa esso deve avere un generatore di tensione che riproduce l'andamento della tensione della batteria in funzione dello stato di carica, e quindi l'energia che la batteria deve essere in grado di fornire.

Inoltre deve essere presente una resistenza che modella la caduta di tensione interna durante la scarica della cella, e l'aumento di tensione rispetto la OCV durante il periodo di carica della cella. A tale resistenza sono associate le perdite per effetto Joule, ossia la parte di energia che viene dissipata sia durante la carica che durante la scarica.

Inoltre nel circuito deve essere presente un componente in grado di modellizzare la variazione della tensione ai capi della batteria, in presenza di transitori dovuti o alla variazione del carico o delle condizioni di funzionamento, e perciò è necessaria una capacità. [7]

Qui di seguito si riportano in modo i principali modelli elettrici per le batterie piombo-acido che sono presenti nella letteratura scientifica. Lo scopo di questa tesi è di esporre in modo abbastanza schematico tali modelli e di metterli a confronto arrivando a fare alcune considerazioni. Perciò visto tale scopo, molte questioni specifiche riguardanti i modelli e il loro utilizzo pratico sono trattate superficialmente o tralasciate in questa sede. Spiegazione più dettagliate su tali questioni si possono avere consultando gli articoli scientifici presi come riferimento per la stesura della tesi, i cui titoli sono riportati nella bibliografia di ciascun capitolo.

Questo discorso ha carattere generale, ossia vale per tutte e quattro le tipologie di batterie trattate in ciascuno dei rispettivi capitoli di questa tesi.

1.16. Modello statico della batteria piombo acido [8]

Questo tipo di modello viene chiamato statico in quanto non permette di riprodurre i transitori di tensione in seguito a variazioni della corrente di scarica o di carica, è la rappresentazione circuitale più semplice che si possa fare della batteria al piombo.

Poiché la batteria è un bipolo elettrico, in prima approssimazione si può pensare che essa sia lineare, perciò il modo più naturale per modellizzare la batteria è quello di utilizzare un generatore di forza elettromotrice, che serve a riprodurre la differenza di potenziale tra i due elettrodi e il cui valore viene calcolato mediante l'equazione di Nerst; in serie con una impedenza che rappresenta l'impedenza interna della batteria. Tale impedenza determina una caduta di tensione che diminuisce la ddp ai morsetti nel momento in cui si collegano quest'ultimi ad un carico. Quindi la tensione V_b riportata in Figura rappresenta la tensione effettivamente misurabile ai morsetti della batteria.

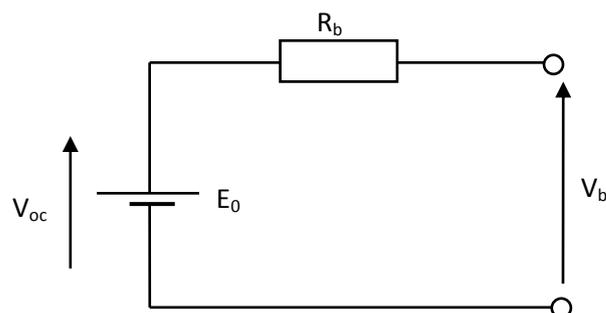


Figura 14: Modello elettrico statico equivalente della batteria

Sia la resistenza R_b che la tensione E_b in questo caso sono funzione dello stato di carica SOC. Per cui questo modello tiene conto del fatto che la tensione della cella OCV e la sua resistenza interna sono entrambe funzioni dello stato di carica ma non della temperatura, oltre che alla concentrazione dell'elettrolita. Tale modello è applicabile solo in alcune simulazioni in cui si presume che l'energia prelevata dalla batteria può essere illimitata o in cui lo stato di carica della batteria è di poca importanza.

Inoltre, se l'efficienza di carica fosse uguale all'unità, la carica immagazzinata internamente come conseguenza di una corrente che entra la batteria sarebbe l'integrale della stessa.

La resistenza interna del circuito può essere determinata misurando la corrente di scarica e la tensione ai morsetti della batteria dopo che questi sono stati collegati al carico.

La resistenza poi la si determina facendo il rapporto tra la differenza delle due tensioni misurate ai morsetti prima e dopo la connessione al carico e la corrente di scarica.

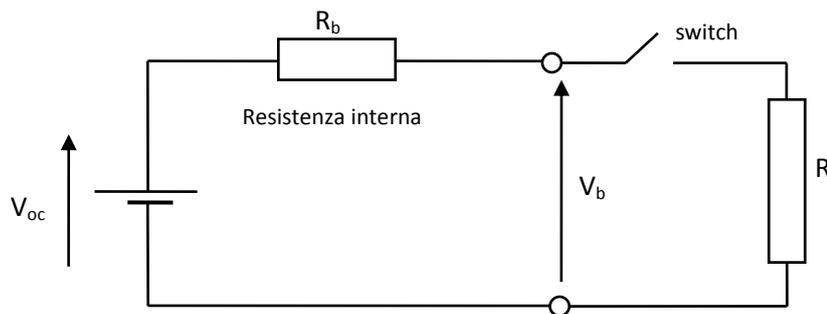


Figura 15: Batteria collegata ad un carico

Ossia la R_i la si calcola:

$$R_i = R \frac{(V_{oc} - V_b)}{V_b}$$

Qui sotto si riportano a titolo esplicativo, due grafici relativi alla resistenza interna di carica e di scarica relativi ad una batteria al piombo acido Hawker Genesis 12 Volt/42 Ah. Sperimentalmente si è dimostrato che la tensione a circuito aperto V_{oc} per questa batteria completamente carica è 12.81 V. [8]

Il valore della V_{oc} e della V_b è stato misurato più volte a differenti livelli di SOC sia durante la carica che durante la scarica. Si può notare chiaramente che la batteria presenta una resistenza interna diversa sia al variare della tensione ma anche che si consideri la carica o la scarica. La differenza tra il valore della resistenza interna dalla scarica alla carica dipende sostanzialmente da una variazione della porosità degli elettrodi.

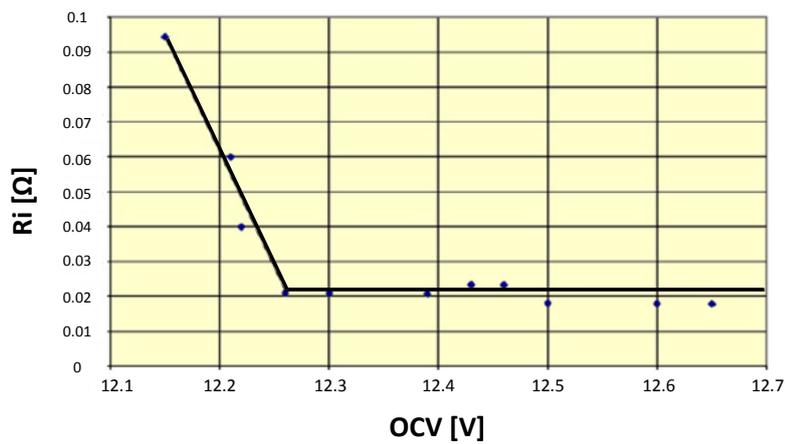


Figura 16: Resistenza interna durante la scarica

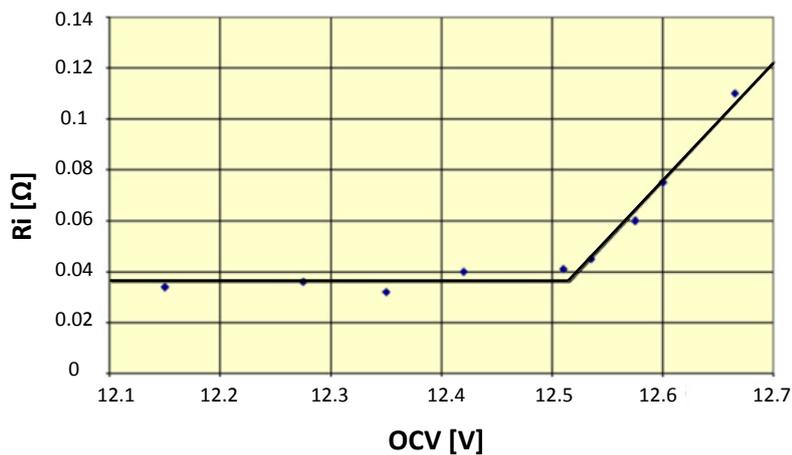


Figura 17: Resistenza interna durante la carica

1.17. Modello dinamico della batteria al piombo acido [9]

Il modello dinamico della batteria al piombo presentato qui di seguito in questo elaborato fa riferimento al lavoro di ricerca svolto dal Prof. Massimo Ceraolo, per cui per la stesura della seguente parte relativa alla spiegazione del modello dinamico e del metodo utilizzato per la determinazione dei parametri si fa riferimento agli articoli scientifici da lui pubblicati. Nella bibliografia sono riportati gli articoli da cui si è attinto per la scrittura di tale modello.

Per quanto riguarda l'utilizzo del modello dinamico ci sono alcune considerazioni da fare a riguardo:

- il comportamento della batteria è lontano dall'essere lineare; in particolare gli elementi interni V_{oc} e R_b sono funzione almeno dello stato di carica della batteria e della temperatura dell'elettrolita;
- in generale l'efficienza di carica non può essere considerata uguale a 1, ossia una parte della corrente di carica non viene utilizzata nella reazione di carica ma viene sostanzialmente persa a causa di alcune reazioni chimiche complementari a quella principale di carica (ad esempio l'elettrolisi come precedentemente spiegato);
- il circuito di Figura 14 non è in grado di rappresentare i transitori di tensione in seguito a variazione delle correnti di carico; [9]

Quindi in considerazione di questi fattori, se si vuole modellizzare la batteria in modo più accurato e che permetta di riprodurre il comportamento della batteria anche durante le fasi transitorie di carico a cui essa è sottoposta, il circuito riportato in Figura 14 non è adatto a questo scopo.

Deve quindi essere modificato, e una adeguata rappresentazione può essere quella del circuito sottostante:

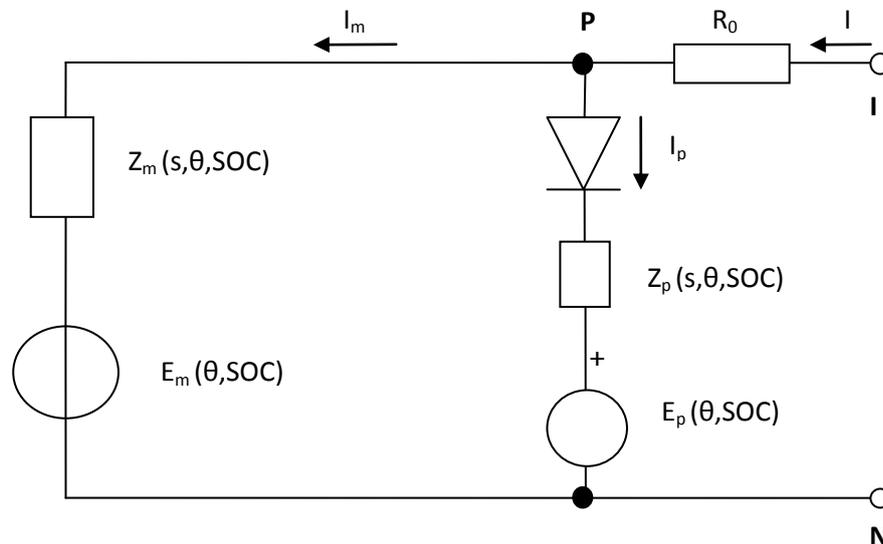


Figura 18: Circuito equivalente elettrico della batteria che tiene conto anche delle reazioni parassite [9]

Sfruttando questo modello di batteria si tiene conto del fatto che la carica immagazzinata nella batteria è l'integrale di solo una parte I_m della corrente totale I che viene immessa nella batteria.

I_m è la corrente che modella la reazione principale di carica e scarica.

La restante parte della corrente (I_p) viene assorbita dal ramo in parallelo a quello principale, che rappresenta, come detto precedentemente, delle reazioni parassite non reversibili (ad esempio l'elettrolisi) durante la carica, parallele alla reazione principale di carica che invece è reversibile.

Il diodo presente nel ramo parassita p sta infatti ad indicare che la corrente può circolare in tale ramo solo in un senso, ossia quello corrispondente al fenomeno di carica della batteria.

Come si può notare, nel modello qui proposto, tutti i componenti del circuito dipendono da alcuni parametri, che sono:

- s : variabile di Laplace;
- θ : indica la temperatura dell'elettrolita;

- SOC: indica lo stato di carica della batteria;

Nel modello si preferisce usare il dominio delle trasformate invece che quello del tempo così le funzioni più complesse dal punto di vista computazionale come derivazione e integrazione vengono sostituite da operazioni più semplici come la moltiplicazione e la divisione.

Il modello elettrico di Figura 18 rappresenta il modello di partenza, il quale attraverso alcune considerazioni, ci permette di arrivare al modello finale qui proposto, infatti in questo modello è riportata una impedenza Z_m , ma dobbiamo capire da che componenti è composta tale impedenza, in modo che essa riproduca in modo corretto il funzionamento interno della batteria. E anche sul ramo parassita del circuito è necessario fare più avanti alcune considerazioni.

Innanzitutto per avere un modello elettrico affidabile dobbiamo riuscire a determinare in modo chiaro la dipendenza dei componenti del circuito dai parametri s, θ, SOC .

Inoltre, un'altra cosa da fare è quella di determinare il modello termico della batteria, ossia determinare delle equazioni analitiche che permettano, conoscendo il valore della temperatura dell'ambiente in cui si trova ad funzionare la batteria e la quantità di calore generato dalle reazioni chimiche interne ad essa, e quindi di determinare il valore della temperatura dell'elettrolita θ . La temperatura interna θ è un parametro importante in quanto influisce sul valore dei componenti del circuito, per cui è necessaria la maggiore accuratezza possibile nello stimare il valore di tale temperatura.

Per determinare il modello elettrico specifico per una determinata batteria, è necessario sapere se sono presenti o meno le reazioni parassite, in particolare conoscere le condizioni di lavoro della batteria tali per cui le reazioni parassite sono trascurabili o nulle. In questo modo il ramo parassita del circuito non è attivo, ossia assorbe una corrente sostanzialmente nulla. Questo è necessario affinché si possa decidere se nel modello circuitale il ramo parassita può essere tolto (come per altre tipologie di batterie che vedremo nei prossimi capitoli) oppure è necessario ci sia.

Studiamo ora separatamente i rami che compongono il circuito sovrastante, ossia il ramo principale e il ramo parassita.

1.17.1. Ramo principale [9]

Per il momento si parte dall'ipotesi che le reazioni parassite all'interno della batteria al piombo siano inattive, di conseguenza il ramo parassita del circuito elettrico non assorba corrente. Questa approssimazione è accettabile dal momento che le reazioni parassite che sono modellate mediante tale ramo non sono presenti in modo continuativo nel corso dell'utilizzo dell'accumulatore. Ciò è confermato dal fatto che nell'accumulatore al piombo il fenomeno della gassificazione (la reazione parassita più importante) è presente solo nella fase finale del processo di ricarica ed è assente durante la scarica.

I componenti del ramo principale possono essere determinati esaminando le risposte della tensione della batteria in seguito a variazioni a gradino della corrente, misurata a differenti valori di stato di carica e temperatura dell'elettrolita.

Nel grafico sottostante viene riportato un breve intervallo di tempo in cui in prossimità dell'esaurimento del processo di scarica la corrente erogata dalla batteria passa da un valore I a 0. Come conseguenza dell'annullamento di tale corrente la tensione nei primissimi istanti successivi a tale annullamento ha un andamento riportato nello stesso grafico, ossia esponenziale decrescente.

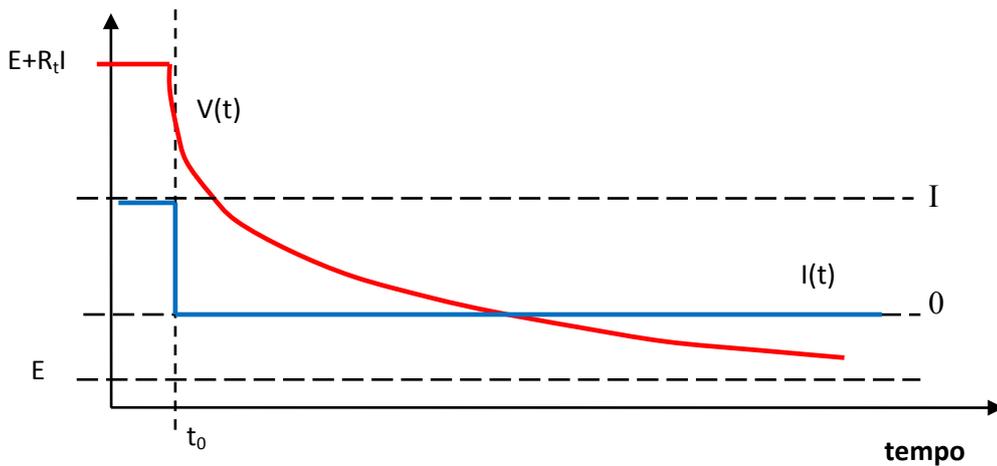


Figura 19: Andamento della tensione ai morsetti in seguito al passaggio della corrente dal valore I al valore 0

L'andamento della tensione può essere riprodotto da una somma di curve esponenziali, ognuna con una diversa costante di tempo, più un termine proporzionale alla corrente che circola nella batteria.

Insomma, analiticamente l'andamento della tensione riportata nel grafico può essere così descritta:

$$\begin{aligned}
 v(t) &= E + R_t I & t \leq t_0 \\
 v(t) &= E + R_1 I e^{-1/\tau_1} + \dots + R_n I e^{-1/\tau_n} & t \geq t_0
 \end{aligned}$$

Per ottenere lo stesso andamento della tensione, e quindi per fare in modo che le espressioni analitiche appena scritte possano rappresentare le equazioni del circuito elettrico che modella la batteria, si utilizza il circuito elettrico che è rappresentato qui sotto.

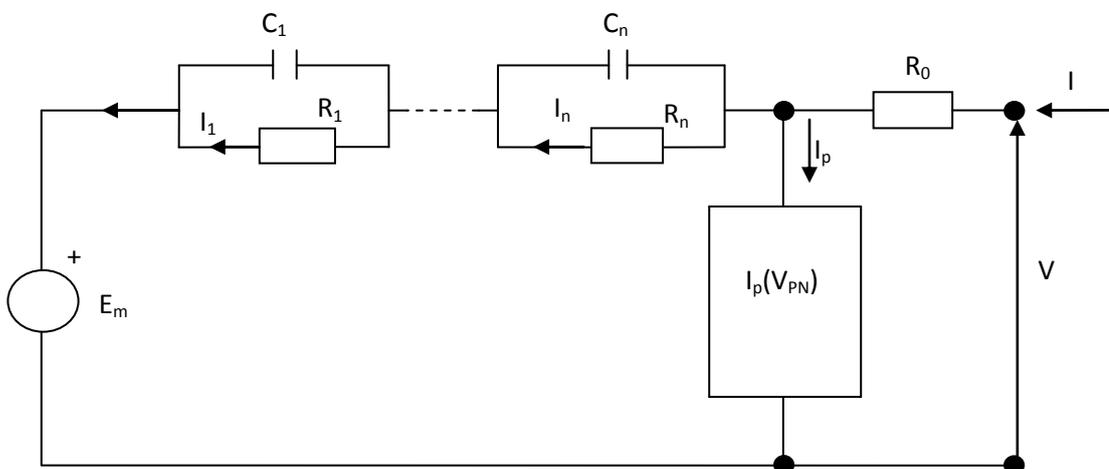


Figura 20: Circuito equivalente della batteria piombo-acido [9]

Dove:

$$\begin{aligned} \bullet \quad C_i &= \frac{\tau_i}{R_i} & i = 1, \dots, n & \quad [9] \\ \bullet \quad R_0 &= R_t - \sum_{i=1}^n R_i & i = 1, \dots, n & \quad [9] \end{aligned}$$

Anche per i componenti di questo circuito rimane la caratteristica peculiare già descritta prima, ossia che essi sono funzione dei parametri SOC e temperatura dell'elettrolita θ .

Inoltre, per descrivere con precisione il comportamento della batteria dovrebbe essere aggiunta anche una dipendenza del valore istantaneo delle resistenze dal valore istantaneo della corrente che scorre all'interno della batteria.

Il processo di individuazione degli elementi è quindi molto complesso, e la sua complessità aumenta sempre più all'aumentare dei rami RC presenti nel circuito, infatti la struttura del modello sopra presentato ha carattere generale, in cui il numero di blocchi RC non è fissato ma viene scelto in funzione delle esigenze dell'utilizzatore.

Adottando modelli con più o meno gruppi R-C è possibile descrivere a diversi livelli di precisione gli andamenti dinamici delle grandezze elettriche dell'accumulatore; e maggiore è il numero dei blocchi RC presenti nel ramo principale, migliore sarà l'accuratezza che tale circuito riuscirà a garantire soprattutto nei transitori dinamici. Chiaramente il grado di precisione scelto è legato al tipo di applicazione che si prevede per il modello sviluppato.

Vediamo quindi che l'impedenza Z_m del modello precedente è stata esemplificata attraverso una serie di gruppi RC.

1.17.2. Ramo parassita [9]

Analizziamo ora il ramo del circuito corrispondente alle reazioni parassite che avvengono nella cella.

Per quanto riguarda la impedenza Z_p del circuito di Figura 18, numerose analisi ed esperimenti hanno dimostrato che questa può essere rappresentata correttamente mediante una sola resistenza, il cui valore non dipende da s né dal SOC. Si pone attenzione sul fatto che l'impedenza Z_p del circuito di Figura 18 è non lineare in quanto il legame che c'è tra la corrente I_p e la tensione del ramo V_{PN} è appunto fortemente non lineare.

Per cui la cosa migliore da fare è mettere in risalto questa non linearità modificando il ramo PN e rappresentarlo come nel circuito in Figura 20.

La conclusione di queste riflessioni appena fatte è che lo schema migliore per rappresentare e riprodurre le caratteristiche e le dinamiche di carica e scarica della batteria è lo schema del circuito in Figura 20.

Ora che è stato definito il modello dinamico per la batteria al piombo, cerchiamo di analizzare e valutare separatamente i vari componenti del circuito.

1.17.3. Capacità, stato di carica e temperatura dell'elettrolita [9]

Per definire lo stato di carica della batteria, innanzitutto si inizia dall'analisi della capacità della batteria, che come già espresso precedentemente è funzione della temperatura dell'elettrolita e della corrente di scarica.

È ben noto che la carica che può essere prelevata da una batteria al piombo con una corrente di scarica costante, alla temperatura costante dell'elettrolita, è maggiore con temperature più elevate dell' elettrolita e con corrente di scarica inferiore. Essa dipende anche dalla tensione raggiunta al termine della scarica considerata per misurare la capacità.

Con una corrente di scarica I fissata, la capacità può essere espressa con buona approssimazione dalla formula:

$$C(I, \theta)_{I, \theta = cost} = C_0(I) \left(1 + \frac{\theta}{-\theta_f}\right)^\varepsilon \quad \theta > \theta_f \quad [9]$$

θ_f è la temperatura di congelamento dell'elettrolita, che dipende principalmente dalla densità dell'elettrolita, e può normalmente essere assunta pari a -35 o -40°C .

$C_0(I)$ è una funzione empirica dipendente dalla corrente di scarica ed è uguale alla capacità della batteria a 0°C ;

Ovviamente, la capacità espressa in questo modo è tale per cui quest'ultima tende a zero al diminuire della temperatura dell'elettrolita θ : da quando l'elettrolita è congelato la batteria non è in grado di fornire alcuna corrente.

Risultati sperimentali hanno dimostrato che la $C_0(I)$ può essere espressa in funzione di una corrente di riferimento I^* :

$$C_0(I) = \frac{K_c C_{0^*}}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I}{I^*}\right)^\delta} \quad (*) \quad [9]$$

Dove è stato assunto:

$$C_{0^*} = C_0(I^*) K_c \quad [9]$$

K_c e δ sono due coefficienti costanti ricavati empiricamente per una data batteria e per una data corrente I^* . un metodo per individuare il valore di I^* è quello di scegliere un valore della corrente che scorre nella batteria nelle normali condizioni d'uso, e tale valore può essere espresso dalla corrente nominale I_n .

Tale corrente è ottenibile dal rapporto tra la capacità nominale C_n e il tempo di scarica T_n associato a tale capacità.

Il range di valori di corrente per cui la formula (*) da buoni risultati è abbastanza ampio quindi normalmente un unico valore di I^* è scelto per una data applicazione della batteria.

Le due equazioni possono essere messe insieme e si ottiene:

$$C(I, \theta)_{I, \theta = cost} = \frac{K_c C_{0^*} \left(1 + \frac{\theta}{-\theta_f}\right)^\varepsilon}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I}{I^*}\right)^\delta} \quad [9]$$

Un'altra equazione analitica che lega la capacità della batteria alla corrente di scarica è l'equazione di Peukert, la quale è una legge molto diffusa e molto utilizzata nel campo degli accumulatori, ed è quella su cui abitualmente si fa riferimento per la valutazione della capacità. Peukert oltre un secolo fa (1897) ha descritto mediante una semplice legge matematica, il declino della capacità della batteria all'aumentare della corrente di scarica mediante una curva di tipo logaritmica. Tale legge è rappresentata dalla formula:

$$C = I^p * t$$

Dove:

- C è la capacità nominale della batteria espressa in Ah;
- I la corrente di scarica;
- t il tempo di scarica in ore;
- p è la costante di Peukert, che dipende dalla tipologia della batteria, ed è definita sperimentalmente dalla relazione:

$$p = (\log t_1 - \log t_2) + (\log I_1 - \log I_2) \quad 1 < p < 1.5$$

dove, con $I_1 > I_2$ si intendono due correnti di scarica e t_1, t_2 i rispettivi tempi di scarica.

Un rapido paragone tra l'equazione di Peukert e l'equazione che esprime la $C_0(I)$ ci permette di notare che, sebbene più complicata, quest'ultima supera le principali inadeguatezze dell'equazione di Peukert, cioè, la scarsa considerazione della temperatura nel computo della capacità. Inoltre in corrispondenza di basse correnti l'equazione di Peukert fornisce dei valori di capacità molto più grandi rispetto a quelle sperimentalmente misurati.[8]

Le equazioni scritte sopra valgono solamente se la temperatura dell'elettrolita e la corrente di scarica sono costanti nel tempo. Quindi in teoria durante i transitori tali equazioni non avrebbero validità, tuttavia durante i transitori si può ritenere che le formule valgano ancora, poiché invece della corrente $i(t)$ è usata una corrente fittizia media di valore costante I_{avg} .

Quando si usa tale modello per simulare il comportamento della batteria bisogna adattare la capacità in modo continuo alla temperatura dell'elettrolita e alla corrente media I_{avg} in modo tale che al variare della temperatura e della corrente durante la scarica o la carica, la capacità $C = C(\theta, I_{avg})$ sia sempre calcolata e stimata in modo corretto.

La corrente media della batteria I_{avg} è stata stimata come segue:

$$I_{avg} = \frac{I_m}{\tau_1 s + 1} \quad [9]$$

- I_{avg} è la corrente di scarica media in espressa in Ampere;
- I_m è la corrente del ramo principale espressa in Ampere;
- τ_1 è costante di tempo del ramo principale espressa in secondi;

Osservando la Figura 20 si vede come la carica accumulata dall'accumulatore non è data dall'integrale dell'intera corrente ai morsetti ma della sola corrente I_m . Se con il simbolo Q_e si indica la "carica estratta", ovvero la carica che occorre estrarre a partire dalla condizione di batteria totalmente carica per ottenere lo stato di carica attuale, si ha quindi:

$$Q_e(t) = \int_{t_0}^t -I_m(\tau) d\tau \quad [10]$$

Per determinare quindi lo stato di carica è necessario riportare questa grandezza ad una capacità di riferimento della batteria, che spesso coincide con la capacità nominale, ossia la quantità di carica espressa in Ah che può essere estratta in condizioni nominali.

È necessario quindi fare riferimento al concetto di SOC.

Lo stato di carica, *SOC* (State Of Charge) è il contenuto energetico di un sistema di accumulo in un dato istante. Solitamente quando si parla della capacità del sistema si fa riferimento alla carica piuttosto che all'energia. In questo ambito, generalmente si fa riferimento agli Ah residui per indicare il contenuto energetico di una batteria, (anche se non è un errore fare riferimento ai wattora residui, dal momento che le due grandezze sono correlate).

Il *SOC* è generalmente espresso in percentuale, rapportato ad una capacità di riferimento:

$$SOC = \frac{Ah \text{ rimanenti}}{Ah \text{ nominali}}$$

Un'altra grandezza usata spesso per indicare il contenuto energetico di un sistema di accumulo è la profondità di scarica, *DOD* (Depth Of Discharge) che è il complemento a 100 del *SOC*.

La profondità di scarica è definita come la percentuale di carica prelevata dalla batteria, e la si può calcolare attraverso la formula:

$$DOD = \frac{Ah \text{ assorbiti}}{Ah \text{ nominali}} = \frac{Ah \text{ nominali} - Ah \text{ rimanenti}}{Ah \text{ nominali}} = 1 - SOC$$

In generale è sempre valida $DOD + SOC = 100\%$.

Nasce però il problema della scelta di questa capacità di riferimento. Infatti, come visto precedentemente, nella maggior parte degli accumulatori elettrochimici la capacità varia con la corrente di scarica e con la temperatura. Per tale motivo, per avere un valore del *SOC* attendibile sarebbe necessario variare la capacità di riferimento in funzione di queste grandezze.

Pertanto si introduce una terza grandezza spesso usata: il *DOC* (Depth Of Charge) è una indicazione del livello di carica rapportato all'effettiva capacità della batteria al regime di scarica considerato (il valore della corrente di carica costante I , oppure in caso di corrente di scarica variabile la corrente I_{avg})

Il *SOC* e il *DOC* possono essere espressi in questo modo:

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{c(0,\theta)} = 1 - \frac{Q_e}{K_c C(I^*)} \quad [9]$$

$$DOC = 1 - \frac{Q_e}{c(I_{avg},\theta)} \quad [9]$$

Con Q_e definito dall'integrale scritto precedentemente.

Per quanto riguarda la temperatura dell'elettrolita, anche questa deve essere valutata in modo più preciso possibile in quanto come già più volte ripetuto i componenti del circuito elettrico sono funzione di tale parametro.

La batteria al suo interno presenta componenti di una certa grandezza ed è facile dedurre che la temperatura interna sia diversa da punto a punto. Tuttavia è pensabile di dedurre un unico valore della temperatura equivalente interna della batteria.

La temperatura la si può determinare attraverso un'equazione differenziale nel dominio del tempo, riportata qui sotto:

$$C_{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\theta - \theta_a}{R_{\theta}} + P_s \quad [9]$$

Equazione che può essere riscritta esplicitando la temperatura θ e scriverla nel dominio delle trasformate di Laplace s:

$$\theta = \frac{P_s R_{\theta} + \theta_a}{1 + R_{\theta} C_{\theta} s} \quad [9]$$

Dove:

- θ è la temperatura dell'elettrolita [$^{\circ}\text{C}$];
- θ_a è la temperatura dell'ambiente (normalmente aria) che circonda la batteria [$^{\circ}\text{C}$];
- C_{θ} è la capacità termica della batteria [$\frac{J}{m^3 K}$];
- R_{θ} è la resistenza termica che si ha tra la batteria e l'ambiente circostante [$\frac{W}{m^2 K}$];
- P_s è il calore che viene generato all'interno della batteria dalla conversione di energia elettrica in energia chimica [W];

1.17.4. Modello del terzo ordine e definizione dei parametri [9]

Nello schema del circuito elettrico riportato in Figura 20 si vede chiaramente che il numero di blocchi RC presenti può essere scelto arbitrariamente.

La scelta del numero dipende solamente dal grado di precisione che vogliamo dare al nostro modello elettrico circuitale. Ovviamente maggiore è il numero di blocchi maggiore sarà l'accuratezza ma maggiore sarà anche il costo computazionale che dovrà sostenere il sistema di controllo, poiché aumenta di pari passo il numero di equazioni differenziali che il sistema deve risolvere.

È stato sperimentalmente dimostrato che un sistema con un solo blocco RC è sufficiente a descrivere con una accuratezza sufficiente la dinamica delle grandezze elettriche che si vuole stimare attraverso il modello, e questa scelta rappresenta il giusto compromesso tra l'accuratezza della modellizzazione e il "giusto" costo computazionale del sistema.[9]

Lo schema circuitale si riduce quindi a:

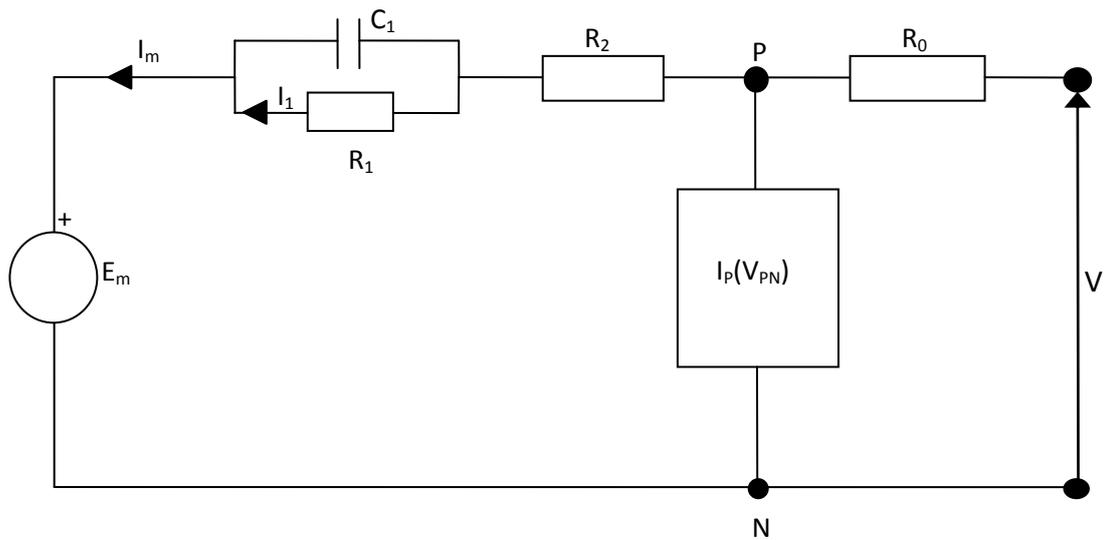


Figura 21: Modello del terzo ordine per la batteria piombo-acido [9]

Le tre equazioni dinamiche che caratterizzano questo modello sono:

$$\frac{dI_1}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (I_m - I_1) \quad [9]$$

$$\frac{dQ_e}{dt} = -I_m \quad [9]$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{C_\theta} \left[P_s - \frac{\theta - \theta_a}{R_\theta} \right] \quad [9]$$

Dove $\tau_1 = R_1 C_1$ e le altre quantità sono già state descritte prima.

Per questo sistema di terzo ordine sono state ricavate sperimentalmente le equazioni analitiche che descrivono la dipendenza di E_m , R_0 , R_1 , R_2 dalla temperatura θ e dallo stato di carica. Le equazioni sono:

- $E_m = E_{m0} - K_E(273 + \theta)(1 - SOC) \quad [9]$

E_m è la tensione a circuito aperto espressa in V;

E_{m0} è la tensione di circuito aperto corrispondente alla batteria carica espressa in V;

K_E è una costante relativa alla specifica batteria espressa in V/°C;

θ è la temperatura dell'elettrolita espressa in °C;

SOC è lo stato di carica della batteria;

- $R_0 = R_{00}[1 + A_0(1 - SOC)]$ [9]

R_0 è la resistenza espressa in Ω ;

R_{00} è il valore della R_0 in corrispondenza di $SOC=1$ espressa in Ω ;

A_0 è una costante;

SOC è lo stato di carica della batteria;

- $R_1 = -R_{10} \ln(DOC)$ [9]

R_1 è la resistenza del ramo principale espressa in Ω ;

R_{10} è una costante espressa in Ω ;

DOC è la profondità di carica della batteria;

- $R_2 = R_{20} \frac{e^{A_{21}(1-SOC)}}{1 + e^{\frac{A_{22}I_m}{I^*}}}$ [9]

R_2 è la resistenza del ramo principale espressa in Ω ;

R_{20} è una costante espressa in Ω ;

A_{21} è una costante;

A_{22} è una costante;

E_m è la tensione a circuito aperto in V;

SOC è lo stato di carica della batteria;

I_m è la corrente del ramo principale espressa in A;

I^* è la corrente nominale espressa in A;

Per quanto riguarda invece il ramo parassita, che nell'accumulatore al piombo, tiene conto del fenomeno della gassificazione, che si innesca al raggiungimento di una determinata tensione detta appunto di gassificazione, la corrente è normalmente espressa in funzione della tensione ai morsetti del ramo stesso, mediante la cosiddetta *relazione di Tafel*:

$$I_P = V_{PN} G_{P0} e^{\frac{V_{PN}}{V_{p0}} + A_p \left(1 - \frac{\theta}{\theta_f}\right)} \quad [11]$$

O equivalentemente:

$$I_P = G_P V_{PN} \quad \text{con} \quad G_P = G_{P0} e^{\frac{V_{PN}}{V_{p0}} + A_p \left(1 - \frac{\theta}{\theta_f}\right)} \quad [11]$$

I_p è la corrente parassita che scorre nel ramo p;

V_{PN} è la tensione del ramo parassita;

V_{p0} è una costante caratteristiche della specifica batteria espressa in V;

A_p è una costante caratteristiche della specifica batteria;

θ è la temperatura dell'elettrolita espressa in °C;

θ_f è la temperatura di congelamento dell'elettrolita espressa in °C;

G_{p0} è una costante caratteristiche della specifica batteria;

Anche se la forte non linearità del ramo parassita riduce il significato fisico di E_p e R_p , si può scrivere:

$$E_p = cost = E_{p0}$$

$$R_p = \frac{(V_{PN} - E_p)}{I_p}$$

La valutazione di R_p permette di determinare la potenza che viene prodotta dalle reazioni parassite:

$$P_{sp} = R_p I_p^2$$

È importante notare due cose: la prima è che durante la scarica la I_p è ≈ 0 perché le reazioni parassite si hanno solo in fase di carica; mentre dalla formula di R_2 si vede che durante la scarica $R_2 \approx 0$. Quindi, in seguito a queste considerazioni, sia il ramo parassita che la R_2 possono essere tolti dal circuito quando si valuta il periodo di scarica della batteria.

Quindi il circuito elettrico descritto nei suoi particolari rappresenta il fulcro del modello elettrico mediante il quale è possibile stimare i parametri elettrici della batteria in tempo reale, e quindi attuare una monitoraggio continuo di quest'ultima.

Il principio di funzionamento del modello può essere descritto in modo semplificato dal schema sottostante:

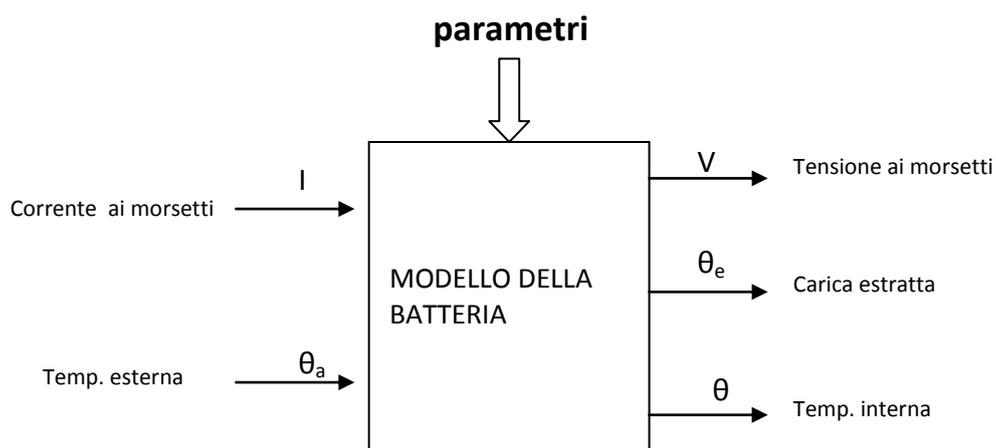


Figura 22: Principio di funzionamento del modello [10]

In funzione dei dati in ingresso: corrente, temperatura dell'ambiente esterno, dei parametri della batteria, gli algoritmi sviluppati sono in grado di fornire in uscita sia una stima in tempo reale della carica estratta, della tensione ai morsetti e della temperatura interna della batteria.

1.18. Determinazione dei componenti del circuito [10]

Fino ad ora è stato presentato il modello e mostrato in che modo i componenti del circuito sono funzione della temperatura θ e del SOC. Ora si cerca di spiegare in che modo vengono determinati i valori dei parametri presenti nelle equazioni analitiche del modello descritto in precedenza.

La determinazione è possibile partendo da una serie di test in laboratorio sulla batteria reale, quella su cui si vuole applicare il modello. I test consistono nel sottoporre la batteria a scariche e successive ricariche con diversi valori di corrente e di temperatura dell'ambiente.

Questi test in laboratorio vengono fatti poiché in linea di principio è possibile determinare tutti i parametri del modello confrontando l'andamento delle grandezze ai morsetti della batteria (tensione e corrente) misurate nel corso delle prove sperimentali, con quelle calcolate utilizzando un simulatore digitale del modello.

Se $V_m(t)$ indica l'andamento della tensione effettiva, e $V_s(t, \mathbf{p})$ indica la tensione simulata dal modello relativa agli stessi andamenti delle grandezze di ingresso e ad un dato set di parametri \mathbf{p} , gli elementi del vettore \mathbf{p} possono essere determinati minimizzando una funzione rappresentativa dell'errore fra i due andamenti. Se indichiamo con err la misura di tale errore, il problema si traduce nella risoluzione della seguente equazione: [11]

$$err(V_m(t), V(t, \mathbf{p})) = \min \quad (1)$$

Una possibile funzione errore è lo scarto quadratico medio:

$$err(x(t), y(t)) = \sqrt{\frac{1}{T} \int_{t_1}^{t_1+T} (x(t) - y(t))^2 dt}$$

In pratica, tuttavia, a causa dell'elevato numero degli elementi di \mathbf{p} e della notevole complessità delle relazioni fra gli stessi, è molto difficile individuare un algoritmo per l'individuazione del minimo della funzione che permetta di ottenere dei risultati attendibili in tempi ragionevoli.

Per tale motivo si preferisce diminuire la complessità computazionale del problema matematico della minimizzazione della funzione, scomponendo il problema in sottoproblemi più semplici, ognuno dei quali porta alla determinazione di un limitato numero di parametri. Nel corso del lavoro riportato nell'articolo scientifico si è quindi scelto di seguire questo approccio.

Una volta che gli elementi di \mathbf{p} sono stati calcolati, l'equazione (1) può essere utilizzata per verificare la validità dei risultati.

1.18.1. Parametri riferiti alla capacità [10]

La capacità è stata precedentemente definita dalla formula:

$$C(I, \theta)_{I, \theta = const} = \frac{K_c C_0^* \left(1 + \frac{\theta}{-\theta_f}\right)^\varepsilon}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I}{I^*}\right)^\delta}$$

Con:

- θ la temperatura dell'elettrolita espressa in °C e supposta costante durante la scarica;
- $K_c, C_0, \theta_f, \varepsilon, \delta, I^*$ sono i parametri che devono essere identificati;

La temperatura θ dell' elettrolita come già detto precedentemente è la media della temperatura nel tempo in un specifico punto della batteria. Nelle batterie al piombo "allagate" (flooded) tale valore di temperatura è misurato in un punto interno della batteria tale che si possa ragionevolmente pensare che sia effettivamente la temperatura media.

Invece nelle batterie VRLA è stato dimostrato sperimentalmente che la misurazione della temperatura in corrispondenza dei terminali è una buona scelta.

Per quanto riguarda la determinazione del valore di I^* è già stato detto che la scelta più adatta è quello di prendere come valore quello della corrente nominale di scarica, quindi $I^*=I_n$.

Un altro parametro può essere facilmente calcolato, ossia la temperatura di congelamento dell'elettrolita θ_f . Normalmente si può ritenere che tale valore sia intorno ai -35°C per quanto riguarda questo tipo di batterie.

Rimangono quindi quattro parametri da determinare sperimentalmente, ossia: $K_c, C_0, \varepsilon, \delta$.

Per identificarli si possono fare quattro test di scarica della batteria usando due valori diversi di corrente di scarica I_1, I_2 e due diverse temperature θ_1, θ_2 .

Se la formula della capacità è utilizzata congiuntamente con le quattro coppie di parametri $(I_1\theta_1), (I_1\theta_2), (I_2\theta_1), (I_2\theta_2)$ e le relative misure della capacità, si ottiene un sistema di quattro equazioni e quattro incognite $(K_c, C_0, \varepsilon, \delta)$, che vengono così determinate.

1.18.2. Parametri riferiti al ramo principale [10]

Consideriamo per il momento lo schema generale di Figura 20, è stato detto che il ramo tra P e N è il ramo parassita che modella le reazioni parassite che avvengono in fase di carica e specificatamente alla fine di essa. Ad esempio nell'accumulatore al piombo il fenomeno della gassificazione è presente solo nella fase finale del processo di ricarica ed è assente durante la scarica. Per cui per analizzare i parametri del ramo principale che viene preso in considerazione durante il periodo di scarica della batteria, possiamo per il momento trascurare il ramo parassita. Questo semplifica ovviamente il procedimento di individuazione dei parametri. Consideriamo il modello di scarica riportato in figura qui sotto:

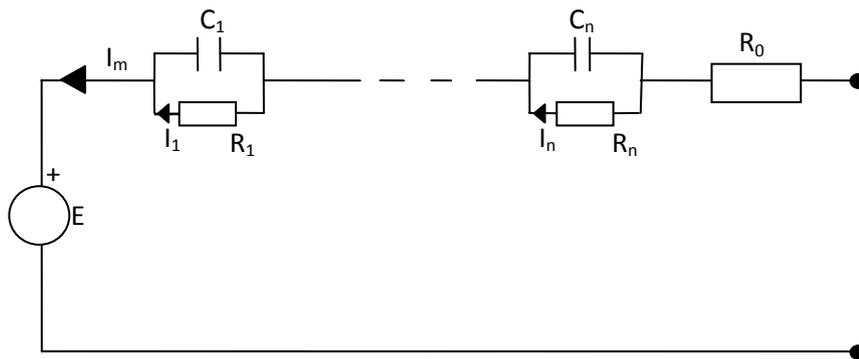


Figura 23: Modello valido per la scarica della batteria piombo-acido

Si ricorda che tutti i componenti del circuito sono funzione della temperatura e del SOC, e che per ogni batteria è caratterizzata da una serie di parametri che definiscono la forma particolare di queste funzioni: [10]

$$\begin{aligned} E &= E(SOC, \theta, \mathbf{p}_e) \\ R_k &= R_k(SOC, \theta, \mathbf{p}_{rk}) \\ C_k &= C_k(SOC, \theta, \mathbf{p}_{ck}) \end{aligned}$$

O, se si assume $\tau_k = R_k C_k$:

$$\begin{aligned} E &= E(SOC, \theta, \mathbf{p}_e) \\ R_k &= R_k(SOC, \theta, \mathbf{p}_{rk}) \\ T_k &= T_k(SOC, \theta, \mathbf{p}_{tk}) \end{aligned}$$

Con:

- \mathbf{p}_e è il vettore contenente i dettagli della particolare batteria in riferimento alla forza elettromotrice;
- \mathbf{p}_{rk} , \mathbf{p}_{ck} , \mathbf{p}_{tk} sono vettori contenenti i dettagli della particolare batteria considerati in riferimento alla k-esima resistenza e capacità rispettivamente;

L'identificazione è particolarmente semplificata se si assumono le seguenti condizioni: [10]

- \mathbf{p}_e , \mathbf{p}_{r0} sono costituiti da due elementi ciascuno;
- \mathbf{p}_{rk} , \mathbf{p}_{tk} sono costituiti da un unico elemento;

quindi in seguito queste assunzioni le equazioni scritte sopra diventano: [10]

$$\begin{aligned} E &= E(SOC, \theta, \mathbf{p}_{e1}, \mathbf{p}_{e2}) \\ R_0 &= R_0(SOC, \theta, \mathbf{p}_{r1}, \mathbf{p}_{r2}) \\ R_k &= R_k(SOC, \theta, \mathbf{p}_{rk1}) \\ T_k &= T_k(SOC, \theta, \mathbf{p}_{tk1}) \end{aligned}$$

Nelle quali i numeri a sinistra dell'uguale sono sperimentalmente valutati durante il test. Questa semplificazione viene fatta perché come già detto in precedenza si assume come modello circuitale il modello del terzo ordine, caratterizzato dalle equazioni dei parametri elettrici che vengono scritte nuovamente qui sotto: [10]

$$\begin{aligned} E_m &= E_{m0} - K_E(273 + \theta)(1 - SOC) \\ R_0 &= R_{00}[1 + A_0(1 - SOC)] \\ R_1 &= -R_{10} \ln(DOC) \\ T_1 &= T_{10} = cost \end{aligned}$$

Si ricorda che durante la scarica R_2 è sostanzialmente nulla.

Da cui si può dedurre mediante un rapido confronto:

$$\mathbf{p}_{e1} = E_{m0} \quad \mathbf{p}_{e2} = K_E \quad \mathbf{p}_{r1} = R_{00} \quad \mathbf{p}_{r2} = A_0 \quad \mathbf{p}_{r11} = R_{10} \quad \mathbf{p}_{t11} = T_{10}$$

Un ciclo di lavoro semplice e utile per la determinazione dei valori dei parametri elettrici del circuito, è riportato nella Figura sottostante, in cui è illustrato l'andamento, solo qualitativo, della tensione di un accumulatore durante una scarica a corrente costante seguita da un periodo di assestamento nel quale la corrente rimane nulla. [10]

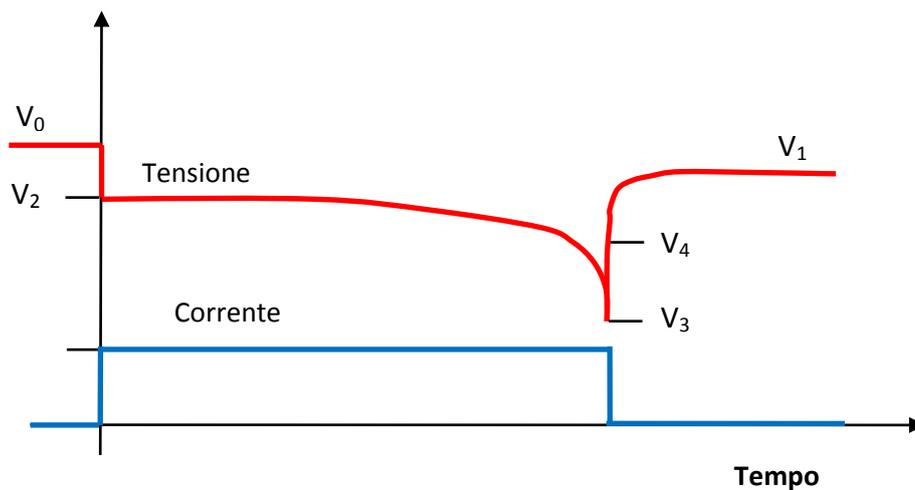


Figura 24: Andamento qualitativo della tensione di un accumulatore durante una scarica a corrente costante

Il test si svolge in questo modo:

- 1) la batteria viene totalmente caricata;
- 2) poi la batteria viene scollegata da qualsiasi circuito esterno e si aspetta la completa stabilizzazione della tensione ai morsetti (questa fase richiede alcune ore);
- 3) si misura la tensione iniziale V_0 , che si assume uguale alla fem corrispondente alla batteria totalmente carica corrispondente alla temperatura θ ;
- 4) successivamente si fa scaricare la batteria con una corrente costante \tilde{I} per un intervallo di tempo \tilde{t} ;
- 5) al tempo $t=\tilde{t}$ la corrente di scarica passa istantaneamente da \tilde{I} a 0, e si registra il transitorio di completa stabilizzazione della tensione fino a che non raggiunge il valore V_1 ;

A questo punto i parametri possono essere determinati in questo modo:

- p_{e1} e p_{e2} possono essere determinati direttamente misurando la tensione all'inizio e alla fine del test V_0 e V_1 , e misurando anche lo stato di carica in corrispondenza di quei valori di tensione SOC_{beg} e SOC_{end} . Si ha così un sistema di due equazioni in due incognite facilmente risolvibile.
- p_{r1} e p_{r2} possono essere determinati direttamente misurando le cadute di tensione istantanee durante i fronti di corrente, ossia:

$$R_{0-beg} = \frac{V_0 - V_2}{I} \quad [10]$$

$$R_{0-end} = \frac{V_4 - V_3}{I} \quad [10]$$

Dopodiché si risolve il sistema di due equazioni e due incognite :

$$\begin{cases} R_{0-beg} = R_0(SOC_{beg}, \theta_{beg}, p_{r01}, p_{r02}) \\ R_{0-end} = R_0(SOC_{end}, \theta_{end}, p_{r01}, p_{r02}) \end{cases} \quad [10]$$

- p_{rk1} e p_{tk1} possono essere determinati minimizzando lo scarto fra la risposta misurata e simulata al gradino presente per $t=\tilde{t}$ essendo la risposta simulata pari a:

$$V = V_3 + R_0\tilde{I} + R_1\tilde{I} \left(1 - e^{-\frac{t-\tilde{t}}{\tau_1}} \right)$$

Se si usa questo metodo per la determinazione dei parametri la stima della temperatura dell'elettrolita non è un problema, in quanto θ compare solo nell'equazione della fem. E questa equazione fa riferimento a misurazioni che avvengono all'inizio e alla fine del test, quando si è supposto che la batteria rimanga per alcune ore scollegata da qualsiasi circuito. Pertanto si può pensare di prendere come θ la temperatura dell'ambiente visto che in quei momenti la batteria di sicuro è in equilibrio termico con l'ambiente della stanza.

1.18.3. Parametri riferiti al ramo parassita [10]

La corrente associata alla reazione parassita è stata espressa in funzione della tensione del ramo parassita V_{PN} e dalla temperatura θ :

$$I_P = V_{PN} G_{P0} e^{\frac{V_{PN}}{V_{p0}} + A_p \left(1 - \frac{\theta}{\theta_f} \right)} \quad [10]$$

L'identificazione delle costanti di questa equazione G_{p0} , V_{p0} , A_p possono essere ottenuti per mezzo di prove fatte quando la batteria è completamente carica, e relativa alla tensione e corrente ai morsetti della batteria e alla temperatura θ .

Infatti quando la batteria è carica si assume che $I_m \approx 0$. La temperatura θ può essere valutata uguale a quella dell'ambiente.

1.19. Risultati del modello proposto [10]

Nell'utilizzo di questo modello elettrico solitamente dalle prove sperimentali vengono ricavati i valori dei parametri elencati per vari valori dello stato di carica e per differenti temperature. Tali parametri vengono poi interpolati mediante le funzioni interpolanti, che possono essere rette, polinomi di grado non superiore al quinto o in alcuni casi delle funzioni di tipo *spline*.

In questo modo si ha una stima sostanzialmente precisa dei valori dei vari componenti del circuito elettrico al variare dello stato di carica della batteria.

Questo modello qui proposto è stato validato mediante una serie di test fatti su varie tipologie di batterie piombo-acido (batterie flooded, VRLA...) e garantisce una ottima accuratezza per quanto riguarda la stima dei parametri elettrici della batteria.

Si riportano ora dei grafici nel quale si mostra attraverso la comparazione tra l'andamento della tensione rilevata durante la scarica e l'andamento della tensione di scarica calcolata mediante il modello del terzo ordine sono molto simili. Le prove riportate riguardano due diverse batterie al piombo:

- Batteria 1: batteria VRLA con $C_n=500Ah$;
- Batteria 2: batteria Flooded con $C_n=500Ah$;

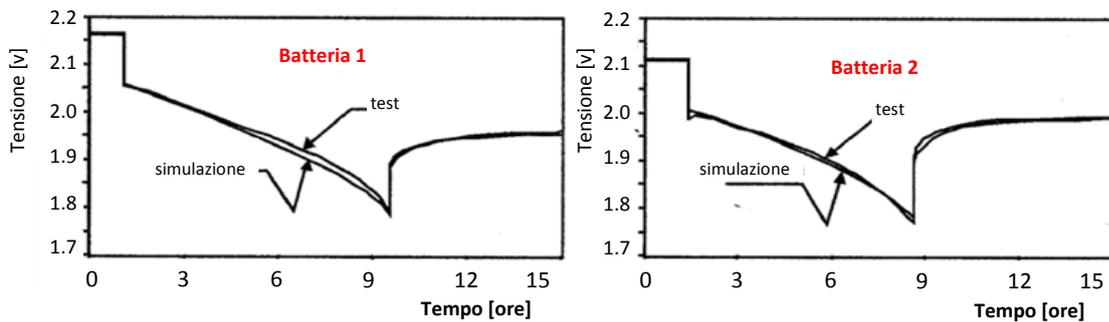


Figura 25: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 1 e 2 in funzione del transitorio di corrente di Figura 23 [10]

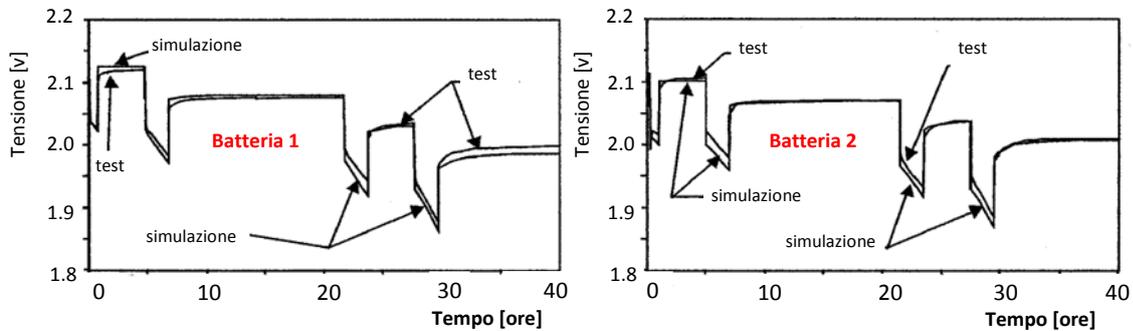


Figura 26: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 1 e 2 in funzione di una corrente di scarica "intermittente"[10]

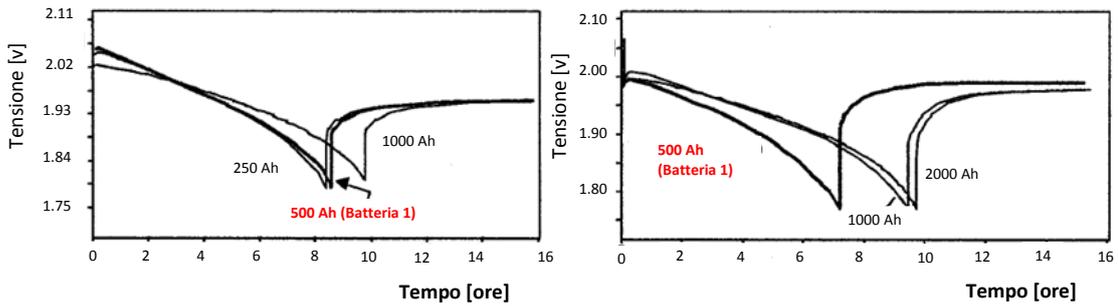


Figura 27: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 1 e 2 in corrispondenza dello step di corrente dal valore $I = \tilde{I}$ a 0 [10]

Il modello elettrico fornisce una buona precisione anche per quanto riguarda la carica della batteria, come si può osservare dal grafico sottostante:

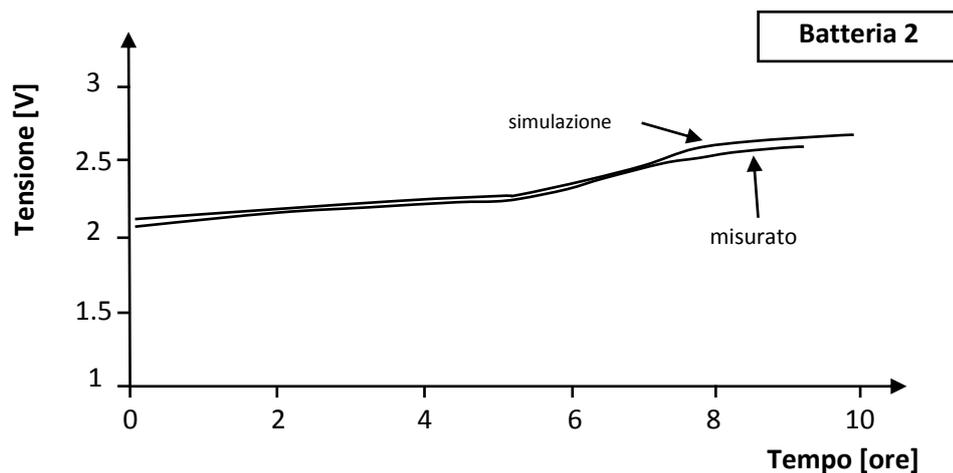


Figura 28: Comparazione tra l'andamento della tensione misurato e quello simulato per la batteria 2 in corrispondenza della carica [10]

1.20. Scelta del tipo di modello

È stato visto precedentemente che il modello elettrico qui proposto è rappresentato dal circuito elettrico di Figura 21. È stato altresì detto che il numero di blocchi RC di tale circuito viene scelto in base alle esigenze dell'utilizzatore del modello.

Come già detto aumentando il numero di blocchi RC del circuito si aumenta l'accuratezza del modello ma si aumenta anche il costo computazionale e quindi si rende la modellizzazione meno performante per quanto riguarda la capacità di fornire stime in tempo reale dei parametri. Il livello di accuratezza ottenibile con un differente numero di blocchi RC può essere valutato nel grafico sottostante, che rappresenta l'andamento della tensione della batteria dal momento in cui la corrente di scarica passa dal valore $I = \tilde{I}$ a 0.

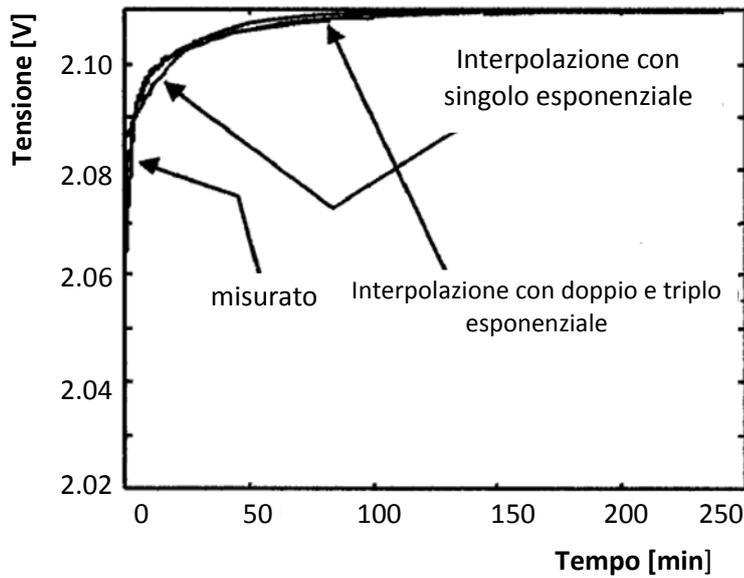


Figura 29: Andamento della tensione della batteria dal momento in cui la corrente di scarica passa dal valore $I = \bar{I}$ a 0, modellizzazione con singolo doppio e triplo blocco RC [10]

Da questo grafico si può vedere che l'accuratezza data da i tre modelli differenti (uno con un solo blocco RC, il secondo con 2 blocchi RC, il terzo con 3 blocchi RC) è sostanzialmente la stessa.

Tuttavia, un analisi più approfondita del transitorio, in particolare nei primi secondi dopo il gradino di corrente, mostra che i tre modelli presentano un livello di accuratezza molto diverso. Questo lo si può notare dal grafico sottostante, dove viene preso in considerazione lo stesso transitorio ma in una finestra temporale molto più ridotta:

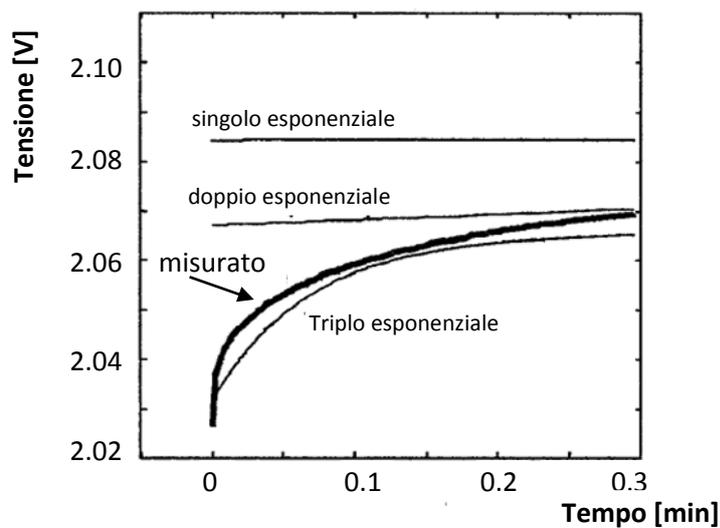


Figura 30: Ingrandimento del grafico di Figura 31

Si nota chiaramente la discrepanza tra la tensione stimata mediante il modello a singolo blocco e quello a doppio blocco, e l'andamento effettivo della tensione.

Mentre si nota che l'accuratezza che garantisce il modello a 3 blocchi è molto buona.

Tuttavia sperimentalmente si è potuto osservare un fatto particolare, ossia che la ripetitività della performance del modello è limitata: ossia se un modello è in grado di riprodurre una serie di risultati sperimentali con un elevato grado di precisione, non è detto che questo modello assicurerà lo stesso grado di accuratezza rifacendo i test.

Quindi si sconsiglia di implementare modelli con più di 3 blocchi RC.[11]

1.21. Correlazione tra circuito elettrico e batteria vera [12]

Nello schema elettrico del terzo ordine proposto per la modellazione valutare se si riesce a trovare una corrispondenza tra i vari componenti del circuito e i fenomeni che avvengono realmente all'interno della batteria. Per fare questo analizziamo un momento lo schema equivalente dell'impedenza interna di una batteria.

- R_m è la resistenza delle parti metalliche interne e degli elettrodi.
- R_a è la resistenza degli elettroliti e dei setti porosi o dei ponti salini.
- C_b è la capacità relativa al doppio strato elettrico, ossia la struttura che si origina all'interfaccia solido-liquido, in corrispondenza della quale si instaura un trasferimento di carica elettrica accompagnato dallo svolgersi di semireazioni redox. Nella batteria la fase solida è rappresentata dall'elettrodo mentre la fase liquida l'elettrolita. In questa zona, che per comodità possiamo pensare ad uno strato piano di spazio, si forma un ammasso di carica elettrica. Questo accade perché l'elettrodo e l'elettrolita sono molto vicini fra loro e anche per la grande superficie degli elettrodi porosi. La quantità di carica che viene immagazzinata in questo stato dipende sostanzialmente dalla tensione degli elettrodi.

Questa concentrazione di carica ammassata tra due strati piani di materiali diversi, sottoposti a tensioni diverse ricorda il concetto di capacità, tanto che questo effetto viene appunto chiamato *capacità del doppio strato elettrico*.

C_b tiene in considerazione entrambe le capacità: sia quella relativa all'elettrodo positivo sia quella relativa all'elettrodo negativo.

Si è detto che la quantità di carica immagazzinata in questo strato dipende dalla tensione degli elettrodi, visto che la tensione di quest'ultimi è diversa sarà diversa anche il valore della dello strato riferito a ciascun elettrodo.

Per le batterie piombo acido la capacità del doppio strato elettrico riferita all'elettrodo positivo è di circa $7-70 \frac{F}{Ah}$ mentre per quella dell'elettrodo negativo si ha un valore che varia tra $0.4 - 1.0 \frac{F}{Ah}$.

- R_i è la resistenza che si forma tra gli elettrodi e l'elettrolita e che è associata ai fenomeni della sovratensione di reazione e della sovratensione di diffusione, tale resistenza contribuisce al valore della resistenza totale interna del modello statico di batteria descritto in Figura 14.

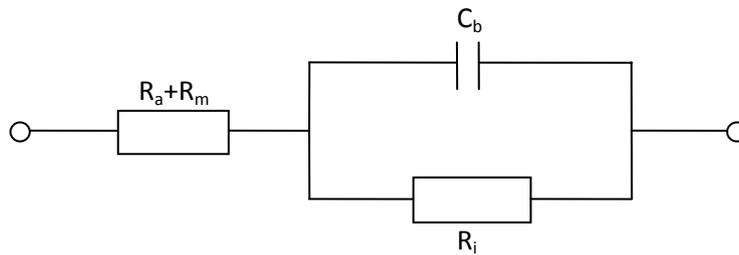


Figura 32: Schema equivalente dell'impedenza interna di una batteria

Poiché la capacità del doppio strato si forma sulla superficie dell'elettrodo, essa avviene in parallelo al trasferimento di carica dovuto alla reazione di scarica (o di carica), la quale come già visto determina due sovratensioni: quella di reazione e quella di diffusione, alla quale sono associate rispettivamente la resistenza dovuta alla sovratensione di reazione e la resistenza dovuta alla sovratensione di diffusione. Queste due resistenze che si oppongono al trasferimento di carica, come già detto, possono essere quindi rappresentate dalla sola resistenza R_i che viene messa in parallelo alla capacità del doppio strato elettrico.

In serie a questo parallelo viene poi inserita la resistenza $R_a + R_m$ che tiene conto della resistenza offerta dall'elettrolita, dagli elettrodi solidi e da altri eventuali fattori.

Perciò con il disegno di Figura 30 si rappresenta l'impedenza interna della batteria.

La corrente che fluisce attraverso la batteria si divide ad un certo punto in due parti: una parte fluisce attraverso il percorso relativo al trasferimento di carica mentre la restante parte fluisce nella capacità del doppio strato elettrico. Poiché la capacità può immagazzinare una parte limitata di carica, essa sostanzialmente si carica solo durante la prima parte della carica. Dopo un breve tempo, quando la capacità è completamente carica, l'intera corrente fluisce interamente attraverso il percorso di trasferimento di carica. Quando la batteria è totalmente ricaricata e la batteria entra in una fase di riposo o di fase in cui viene costantemente alimentata con una corrente di carica più contenuta, allora la capacità di doppio strato si scarica e la quantità di carica precedentemente immagazzinata fluisce nella reazione di trasferimento di carica.

Quindi confrontando questo schema con lo schema del modello elettrico del terzo ordine valido nel caso di scarica (privo del ramo parassita e con $R_2 \approx 0$) si può notare una certa analogia.

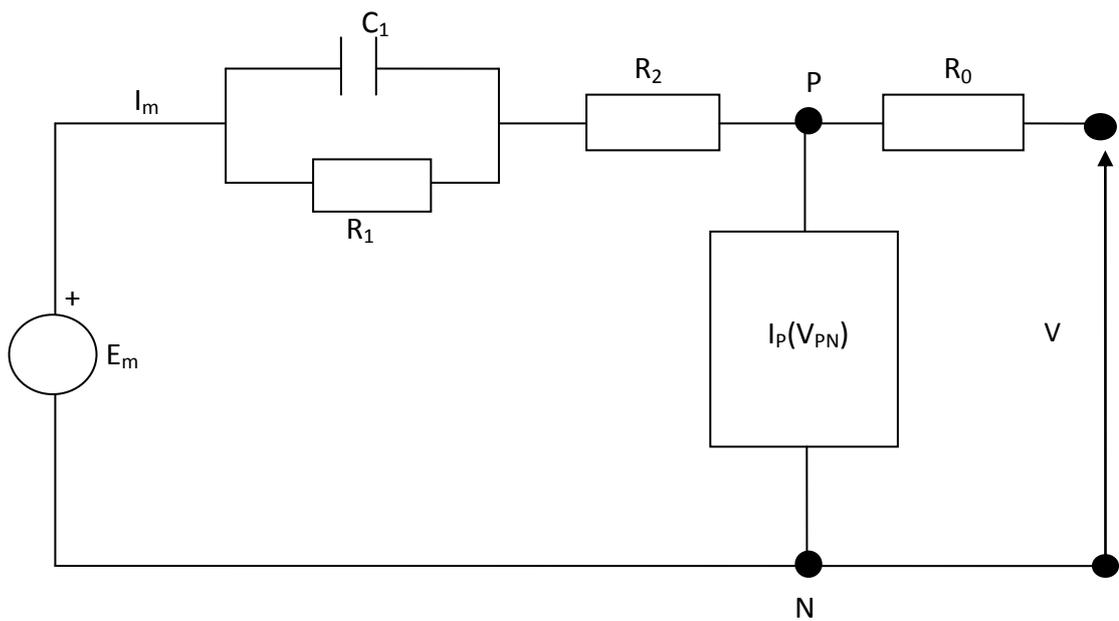


Figura 33: Schema equivalente della batteria piombo-acido

- R_0 è la resistenza concentrata che può essere associata alla resistenza offerta dagli elettrodi al passaggio di corrente;
- R_1 è la resistenza concentrata che può essere associata alla resistenza offerta dall'elettrolita al passaggio della corrente durante la reazione di scarica;
- C_1 rappresenta la capacità che si ha tra i due elettrodi, in quanto quest'ultimi costruttivamente parlando non sono altro che delle lastre di materiale poste ad una certa distanza fra loro, e sottoposte ad una ddp che deriva dalla tensione di reazione calcolabile con l'equazione di Nerst;

BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 1

- [1] EPRI PEAC Corporation - "*EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission and Distribution Applications*", Final Report, December 2003;
- [2] Massimo Ceraolo - "*Sistemi di accumulo elettrochimico*", dispense fornite dal Professore disponibili sulla sua pagina didattica;
- [3] David Linden Thomas B. Reddy- "*HANDBOOK OF BATTERIES*", McGraw-Hill, Third Edition;
- [4] D. Pavlov - "*Electrolyte*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier 2009;
- [5] D.U. Sauer - "*Charge–Discharge Curves* " Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier 2009;
- [6] T.R.Crompton - "*Battery reference Book*", third edition, Newmes, 2000;
- [7] Fabio Bandiera - "*LE BATTERIE E LE INFRASTRUTTURE DI RICARICA DEI VEICOLI ELETTRICI*", tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica, Politecnico di Milano, 2013;
- [8] Matthias Durr , Andrew Cruden, Sinclair Gair, J.R. McDonald - "*Dynamic model of a lead acid battery for use in a domestic fuel cell system* ", Journal of Power Sources , Volume 161, Issue 2, 27 October 2006, Pages 1400–1411;
- [9] Massimo Ceraolo - "*New dynamical models of lead-acid batteries*", IEEE TRANSACTIONS ON POWER SYSTEMS, VOL. 15, NO. 4, NOVEMBER 2000;
- [10] Stefano Barsali, Massimo Ceraolo - "*Dynamical models of lead-acid batteries: implementation issues*", IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION, VOL. 17, NO. 1, MARCH 2002;
- [11] E. Micolano, M. Broglia - "*Sviluppo di modelli di sistemi di accumulo di tipo tradizionale ed avanzato per impieghi nella generazione distribuita al fine della loro rappresentazione in sistemi complessi*", rapporto CESI A5053120, 2005;
- [12] A. Jossen - "*Dynamics*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, 2009;
- [13] Robyn A. Jackey - "*A Simple, Effective Lead-Acid Battery Modeling Process for Electrical System Component Selection*", The MathWorks, Inc., 2007;

CAPITOLO 2: LE BATTERIE AL LITIO

2.1. Informazioni generali sulle batterie al litio

Negli ultimi anni un gran numero di diversi sistemi per l'accumulo elettrochimico dell'energia (che si differenziano notevolmente fra loro per caratteristiche, prestazioni e costi) sono utilizzati e studiati. Tra questi, le batterie al litio stanno emergendo fortemente (grazie al crescente miglioramento delle loro prestazioni) ed occupano significative quote di mercato nell'elettronica di consumo e anche nelle applicazioni veicolari.

Le batterie al litio negli ultimi 15 anni hanno guadagnato elevatissime quote di mercato, soprattutto in quelle applicazioni portatili che richiedono piccoli ingombri, peso contenuto ma elevate densità di energia (Wh/l) ed energia specifica (W/kg).

Oggetti relativi al mercato dell'elettronica, ad esempio le batterie per smartphone, computer portatili, macchine fotografiche e videocamere, ma anche altre applicazioni come televisori portatili, lettori musicali, videogame, apparecchiature per le telecomunicazioni utilizzano ormai quasi esclusivamente le batterie litio-ione; le quali stanno progressivamente sostituendo accumulatori elettrochimici di più vecchia concezione.

In generale si può dire che quando le applicazioni richiedono elevate energie specifiche (in volume o in peso) ed è essenziale avere a disposizione una batteria con un alto numero di cicli di vita, attualmente la scelta migliore è quella di utilizzare gli accumulatori al litio.

Invece nelle applicazioni in cui assumono primaria importanza per l'accumulatore altri elementi come il costo e la sicurezza, e le caratteristiche dell'accumulatore citate precedentemente sono in secondo piano, allora per il momento, la batteria al litio non è la scelta più adatta.[1]

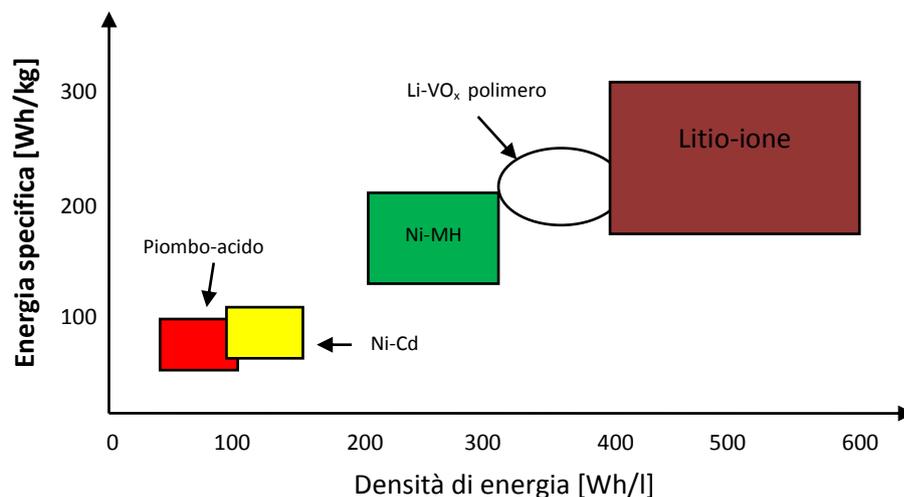


Figura 34: Capacità di stoccaggio di energia dei sistemi di batterie ricaricabili comuni

I principali requisiti per i materiali utilizzati per la costruzione di elettrodi delle batterie ad alto rendimento (caratterizzate dall'aver un'ingente energia specifica Wh/Kg) sono una elevata equivalenza elettrochimica (elevato numero di Coulomb in uscita per un dato peso del materiale) e un elevato potenziale di elettrodo.

Dalla Tabella sottostante, che elenca le caratteristiche dei principali metalli utilizzati come anodi nelle batterie, si può notare chiaramente che il litio è un ottimo candidato.

Il litio è un metallo alcalino ed è il più leggero di tutti gli elementi metallici, con una densità di circa la metà di quella dell'acqua, il suo potenziale standard e l'equivalenza elettrochimica sono le più alte dei metalli, inoltre il litio è preferito agli altri metalli alcalini per le sue migliori caratteristiche meccaniche e una minore reattività.

Anche il calcio, in passato è stato studiato come possibile materiale da utilizzare nell'anodo al posto del litio, perché il suo punto di fusione è superiore (838° C rispetto a 180,5°C per il litio), permette di avere un funzionamento più sicuro riducendo la possibilità di instabilità termica che può verificarsi alle temperature elevate delle celle interne.

Tuttavia celle con elettrodi di calcio ad oggi non sono state ancora prodotte.[2]

elemento	Peso atomico [g]	Potenziale standard a 25°C [V]	Densità [g/cm ³]	Punto di fusione [°C]	Elettroni di valenza	Equivalenza elettrochimica		
						[Ah/g]	[Ah/g]	[Ah/g]
Li	6.94	-3.05	0.534	180	1	3.86	0.259	2.08
Na	23	-2.7	0.97	97.8	1	1.16	0.858	1.12
Mg	24.3	-2.4	1.74	650	2	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.7	2.7	659	3	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.87	1.54	851	2	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44	7.85	1528	2	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76	7.1	419	2	0.82	1.22	5.8
Cd	112	-0.40	8.65	321	2	0.48	2.10	4.1
Pb	207	-0.13	11.3	327	2	0.26	3.87	2.9

Tabella 1: Caratteristiche dei materiali anodici [2]

L'idea di poter utilizzare il Litio nelle celle elettrochimiche (inizialmente come accumulatori primari) risale agli anni '70 del secolo scorso.

La ragione principale per l'interesse verso questo elemento risiede nel fatto che, per via della sua estrema leggerezza (massa atomica pari a 6,94 uma) comporta una carica teorica massima che può essere messa in gioco dalla sua ionizzazione (Li- > Li+) di 3,86 Ah/g, ampiamente superiore a quella di molti altri componenti.

Inoltre questo materiale presenta caratteristiche fisiche (punto di fusione, proprietà meccaniche, ecc.) che ne rendono abbastanza agevole l'utilizzo in celle elettrochimiche.

Qui sotto sono riportati alcuni parametri fisici fondamentali del litio.[2]

Temperatura di fusione	180.5 °C
Temperatura di ebollizione	1347 °C
Densità	0.534 g/cm ³ (25 °C)
Calore specifico	0.852 cal/g (25 °C)
Resistenza specifica	9.35*10 ⁶ Ω*cm (20 °C)
Durezza	0.6 (scala Mohs)

Un'altra caratteristica peculiare del litio è quella di reagire violentemente con l'acqua, formando idrogeno e idrossido di litio secondo la seguente reazione:



Questa reazione non è così vigorosa come quella tra sodio e acqua, probabilmente a causa della bassa solubilità e aderenza del LiOH alle pareti metalliche in determinate condizioni, comunque il calore generato da questa reazione può far incendiare l'idrogeno e farlo bruciare.

In commercio non esiste un'unica tipologia di batteria al litio ma moltissimi tipi diversi che differiscono tra loro per i diversi materiali che vengono utilizzati nella costruzione degli elettrodi o dell'elettrolita. L'unico elemento in comune tra le diverse tipologie è lo ione portatore della carica elettrica, ossia lo ione Litio Li^+ .

Il litio è l'elemento che ha il potenziale più negativo ($E_0 = -3.045$ V, riferito ad un elettrodo di riferimento) e quindi, accoppiandolo a un altro elemento si ottiene una elevata differenza di potenziale elettrochimico, il quale è che è direttamente proporzionale all'energia di una cella.

La scelta dei materiali anodici e catodici e dell'elettrolita determina la tensione di lavoro, e indirettamente anche l'energia specifica della singola cella.

Indipendentemente dal materiale utilizzato per la costruzione degli elettrodi, nella maggiore parte delle celle a litio si supera facilmente i 3 V di tensione a vuoto.

Il litio ha un modesto peso atomico e una notevole reattività, ciò fa anche sì che esso e tutti i materiali utilizzati nella costruzione dell'accumulatore debbano essere manipolati in un ambiente estremamente controllato e privo di umidità. Di conseguenza anche lo stesso accumulatore al litio è potenzialmente pericoloso perciò bisogna porre molta attenzione sia durante la preparazione di quest'ultimo che nelle fasi successive di esercizio o di riciclo. [1]

Sistema	NCA grafite	LFP grafite	MS TiO	MNS TiO	MN grafite
Elettrodi positivo:	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05}	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄	LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	Li _{1.2} Mn _{0.6} Ni _{0.2} O ₄
negativo:	Grafite	Grafite	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Grafite
Capacità [mAh/g]					
Positivo:	155	162	100	130	275
Negativo:	290	190	170	170	290
Tensione a 50% del SOC [V]	3.6	3.35	2.52	3.14	3.9
Sicurezza	Discreta	Buona	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Potenziale vita	Buono	Buono	Eccellente	Sconosciuto	Sconosciuto
Costo	Moderato	Moderato	Basso	Moderato	Moderato
Stato dell'arte	Scala pilota	Scala pilota	Sviluppo	Ricerca	Ricerca

NCA = Nichel-Cobalto; LFP = Litio Ferro Fosfato; MNS = Manganese Spinello; MN = Manganese Ossido

Tabella 2: Caratteristiche di alcune batterie al litio-ione in sviluppo per applicazioni veicolari ed elettroniche di consumo [1]

Data la grande varietà di soluzioni costruttive riguardanti in particolare la scelta dei materiali da utilizzare per la costruzione degli elettrodi (oltre all'ovvio utilizzo del litio), al giorno d'oggi è disponibile in commercio una notevole varietà di diversi tipi di accumulatori al litio.

Ogni tipologia è caratterizzata in base alla funzione specifica che deve svolgere l'accumulatore. Sono presenti, ad esempio, batterie al litio che possiedono una potenza specifica (potenza per unità di peso W/Kg, come quelle con ossido di titanio nel materiale anodico) molto elevata, e che sono in grado di erogare elevate quantità di energia in tempi molto brevi. Oppure ci sono anche batterie al litio con elevata energia specifica che sono invece in grado di erogare l'energia accumulata al carico in tempi più lunghi.

Pertanto le batterie al litio rispetto ad altri sistemi di accumulo ed in particolare agli altri sistemi di accumulo elettrochimici presentano un importante vantaggio: la grande versatilità di questa tipologia, che permette ad essa di essere adatta all'utilizzo in vari campi di utilizzazione diversi. Questo determina oltre ad una elevata commercializzazione e diffusione di tali accumulatori, anche una spinta verso un continuo sviluppo e continui miglioramenti in termini sia tecnici che economici in quanto si possono realizzare ampie economie di scala produttiva.[1]

Le batterie al litio si possono distinguere in due tipologie principali [1]:

- Litio metallico
- Litio-ione

Per quanto riguarda le batterie litio metallico, esse sono caratterizzate dal fatto che l'anodo è costituito da litio metallico, mentre l'elettrolita può essere sia solido che liquido. I materiali usati per l'elettrolita possono essere di tipo ceramico, vetroso o polimerico. Questa batteria presenta notevoli vantaggi in quanto è caratterizzata da un' elevata capacità, una bassa resistenza interna, una elevata potenza specifica (W/kg) ed energia specifica (Wh/kg).

Tuttavia la batteria a litio metallico ha avuto una limitata diffusione a causa dell'estrema reattività dello ione litio metallico, il che rende la batteria potenzialmente pericolosa.

Le batterie litio-ione (a volte dette anche polimeriche) invece, utilizzano materiali elettrochimici ad intercalazione, che riescono ad accumulare e rilasciare elevate quantità di litio in maniera reversibile. In questo caso l'anodo ha prestazioni inferiori a quelle del litio metallico, ma essendo meno reattivo, offre una maggiore stabilità e sicurezza.[1]

Queste celle non contengono Litio in forma metallica in nessuno dei due elettrodi, garantendo così una maggiore sicurezza a parità di energia specifica.

Inizialmente le prime batterie al Litio erano tutte al Litio metallico, tuttavia dai primi anni '90 c'è stato però un importante sviluppo delle batterie al Litio, in quanto per la prima volta Sony ha cominciato a commercializzare le batterie Litio-ione.

In questo elaborato si preferisce fornire una spiegazione più dettagliata del funzionamento delle batterie Litio-ione. Per le batterie Litio metallico invece si dà una descrizione più generale e meno dettagliata, in quanto questo tipo di batterie sono ancora in via di sviluppo, e anche meno diffuse in commercio.

2.2. Batterie litio-ione [1]

Tale tipologia di batteria è caratterizzata dal fatto che l' elettrolita è liquido, e una matrice polimerica inerte è immersa in esso. Tale matrice ha la funzione di separatore.

Il separatore è impregnato di liquido elettrolitico, il quale è composto da uno o più solventi organici polari in cui vengono sciolti uno o più sali di litio come LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiAsF_6 , ecc.

Come già detto, essendo il litio un metallo che reagisce violentemente con l'acqua, tutti i materiali usati in questi sistemi devono essere non acquosi ma anidri (privi di acqua) e contemporaneamente polari affinché possano dissolvere il sale di litio.

I *vantaggi* delle batterie litio-ione rispetto agli altri sistemi elettrochimici di accumulo sono moltissimi, tra cui: [1]

- Tensione ai morsetti molto alta (da 3 a 4.2 V);
- Alta energia specifica (fino a 230 Wh/kg);
- Alta densità di energia (fino a 530 Wh/l);
- Alta potenza specifica (fino a 500 W/kg per 20 s);
- Funzionamento in un ampio intervallo di temperature: molte delle batterie al litio lavorano in un intervallo di temperatura da circa 70 a - 40°C;
- Bassa auto scarica;
- Numero di cicli molto elevato;
- Lunga durata della carica dopo immagazzinamento;
- Non presentano effetto memoria (Alcuni tipi di batterie ricaricabili, se ripetutamente caricate prima che la loro carica sia completamente esaurita, "ricordano" la capacità energetica precedente alla ricarica, ovvero, se una batteria completamente carica si utilizza al 60% e successivamente si sottopone a ricarica, il 40% dell'energia somministrata non viene riconosciuta e risulta quindi inutilizzabile);
- Accettano cariche e scariche profonde (100% della capacità e 80% della potenza);
- Spessori sottili;
- Efficienza coulombica di quasi il 100%;
- Efficienza energetica maggiore del 90%;
- Nessuna manutenzione (sono sigillate);

Mentre gli *svantaggi* che riguardano le batterie litio-ione sono:

- La costruzione della batteria deve essere condotta in ambiente controllato;
- Potenzialmente pericolose, necessitano di un microchip per evitare sovraccariche e sovra scariche;
- Necessità di controllo delle batterie (bilanciamento se più di 3 in serie);
- Tempi di ricarica spesso troppo lunghi;
- Costi ancora elevati rispetto agli altri accumulatori;
- Invecchiamento crescente con il tempo di stoccaggio, la temperatura e lo stato di carica;

Una batteria litio-ione è composta da sottili strati costituenti il catodo, il separatore e l'anodo. Questi sono immersi in un elettrolita che permette il trasporto degli ioni litio tra anodo e catodo. Questo tipo di celle solitamente ha una struttura che può essere cilindrica, prismatica, oppure a bottone. Alcune foto delle strutture sono riportate qui sotto:

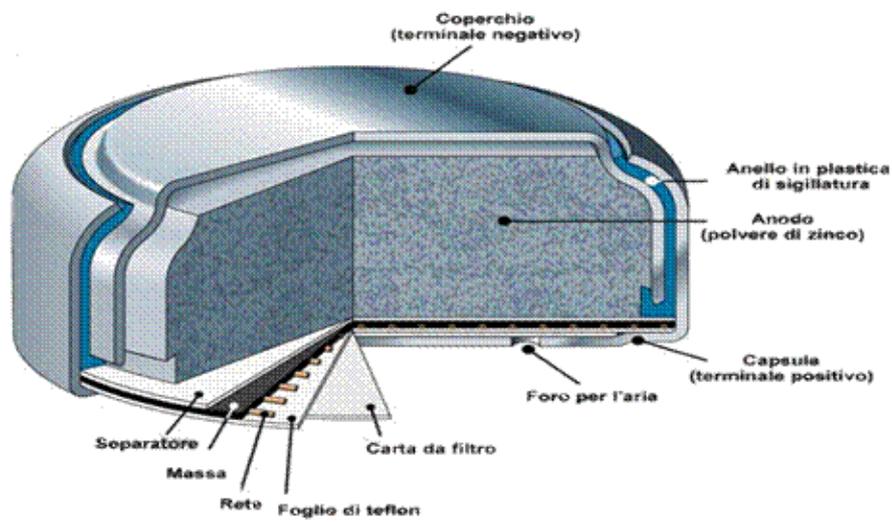


Figura 35: Struttura a bottone

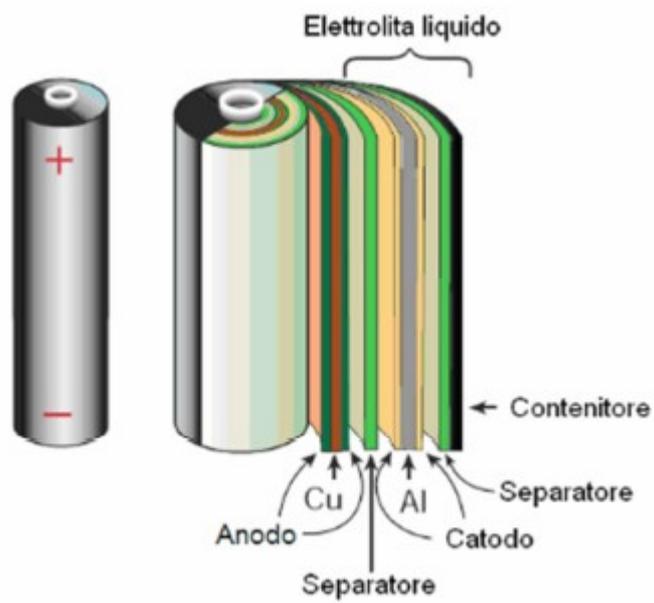


Figura 36: Struttura cilindrica

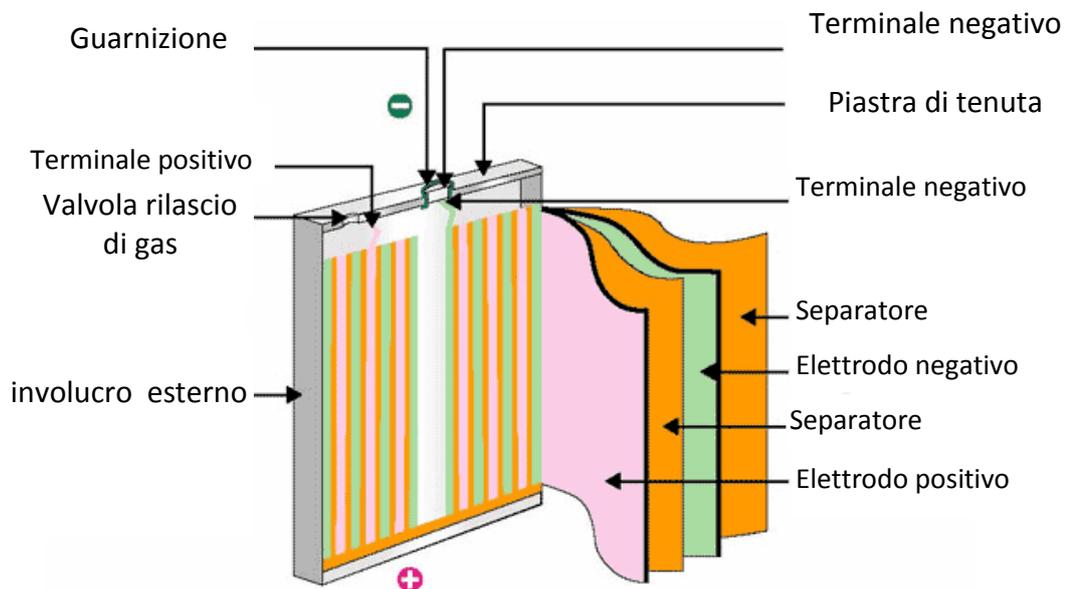


Figura 37: Struttura prismatica

La struttura a bottone è utilizzata principalmente per le batterie la cui capacità è molto piccola, mentre per capacità maggiori sono preferibili le altre due strutture.

La struttura cilindrica permette di ottenere una batteria con una vita utile superiore rispetto alle batterie con struttura prismatica e con un costo di realizzazione contenuto.

Le batterie prismatiche sono più adatte a formare moduli, grazie alla loro struttura che favorisce la dispersione del calore, poiché a parità di volume hanno una superficie di scambio termico maggiore. [11]

Si da ora una rapida descrizione dei componenti principali di una batteria litio ione:

2.2.1. Elettrodo negativo. [1]

L'elettrodo negativo (l'anodo nella scarica) è in genere composto da grafite o carbone coke, o raramente, da un altro materiale ad intercalazione o da leghe metalliche del litio. Questi composti hanno tutti la caratteristica di poter accettare (intercalare) ioni litio all'interno della loro struttura. [1]

La scelta di utilizzare il carbone o la grafite deriva dal fatto che essi presentano delle caratteristiche chimico-fisiche che li rendono molto adatti all'utilizzo combinato con il litio.

Essi presentano la capacità di intercalare ioni litio fino a un rapporto massimo di 1 Li^+ per 6 atomi di carbonio e per il fatto che essi hanno potenziali prossimi a quelli del litio metallico. Inoltre dal momento che gli ioni di litio si legano più debolmente alla grafite che agli ossidi metallici, il loro spostamento verso il catodo durante la scarica è favorito. Tuttavia, ovviamente, durante la carica questa tendenza è invertita.

Oltre a ciò bisogna anche dire che la scelta è determinata da una valutazione di tipo economico in quanto essi presentano un basso costo e rendono più economica la costruzione della batteria. La capacità teorica di un anodo di grafite supera i 370 Ah/kg mentre altri tipi di carbone hanno una capacità compresa tra 300 e 320 Ah/kg.

Un aspetto negativo di tali elementi è che la struttura che viene intercalata dal litio subisce un rigonfiamento (anche del 10-15% in volume) che può portare, con il passare del tempo, ad una riduzione della capacità di quest'ultima, causando una perdita di contatto tra le particelle. Anche se bisogna affermare che la limitazione della capacità di una batteria non dipende tanto dall'elettrodo negativo ma soprattutto in quello positivo.

Già durante il primo ciclo di carica di una litio-ione, si ha una parziale perdita irreversibile di capacità e quindi, deve essere previsto un leggero eccesso di materiale anodico per compensarla.

Altre leghe, (come quella di bismuto, stagno e cadmio introdotta a partire dal 1980) caratterizzate da capacità molto elevate (600Ah/kg e 2200 Ah/l), sono state studiate ma esse presentano il problema che subiscono un deterioramento molto rapido soprattutto a causa dell'enorme rigonfiamento della struttura. Inoltre si osserva che la tensione di tali batterie è inferiore.

In passato sono stati anche studiati, come materiali anodici, composti dei metalli di transizione, come WO_2 , TiS_2 , MoO_2 aventi però una differenza di potenziale inferiore ai 2V e una bassa capacità.

2.2.2. Elettrolita liquido [1]

L'elettrolita liquido è composto da uno o più solventi e da uno o più sali di litio.

È stato dimostrato che, a parità di condizioni, configurazione di cella, sale utilizzato, la conducibilità degli ioni litio, è sempre notevolmente maggiore se l'elettrolita presenta una coppia di solventi anziché essere caratterizzato dalla presenza di un unico tipo di solvente. Per quanto riguarda la presenza di due solventi, si massimizza la conducibilità se uno di essi è caratterizzato dall'averne un'elevata costante dielettrica, mentre l'altro dall'averne una modesta viscosità.

Il solvente deve necessariamente essere polare per poter sciogliere il sale di litio e deve essere stabile in tutto l'intervallo di tensione e corrente utilizzato.

Solitamente fa parte di una delle tre famiglie di prodotti organici, ossia: i carbonati alchilici, gli esteri e gli eteri.[1]

Il sale di litio comunemente più utilizzato è il $LiPF_6$ (Litio esafluoro fosfato), è il sale più usato, per la sua elevata conducibilità ionica e per la sua stabilità elettrochimica, ma deve essere trattato in ambiente estremamente controllato perché, se a contatto con l'acqua potrebbe facilmente reagire, formando acido fluoridrico, il quale è estremamente corrosivo. E' molto sensibile anche alla variazione della temperatura.

L'elettrolita si decompone durante la carica formando un sottile strato passivo in corrispondenza dell'interfase anodo-elettrolita.

Tale strato è isolante per gli elettroni ma molto conduttivo per gli ioni litio, perciò arresta un'ulteriore decomposizione dell'elettrolita permettendo agli ioni litio di intercalare.

Questa interfaccia, chiamata SEI (Solid Electrolyte Interface) è in genere costituita da una miscela di composti (prevalentemente del litio quali carbonato di litio, ossido e alcossidi di litio, idrossido e fluoruri di litio, oltre al carbonato di litio alchilato, ecc.) che dipendono dai componenti presenti nell'elettrolita, dalla temperatura e dalla tensione.

I prodotti di decomposizione sono quasi tutti insolubili nella soluzione elettrolitica e precipitano all'interfase. La composizione di quest'ultima è abbastanza complessa, tuttavia

sperimentalmente si è osservato che la SEI è formata soprattutto da alcossidi se ci sono eteri come solventi, carbonati in presenza di esteri e alchilcarbonati con gli analoghi carbonati alchilici. Tuttavia possono essere presenti nel SEI anche polimeri come polietilene e polipropilene.

Inoltre se sono presenti tracce di acqua, queste possono reagire con gli alchilcarbonati per dare alchilalcol e carbonati di litio.

Da questa veloce descrizione dei componenti del SEI si capisce che la composizione dell'interfaccia è molto complessa. La struttura di tale strato non è omogenea in quanto è composta da strati paralleli agli elettrodi, e ciò può determinare una distribuzione non uniforme del flusso degli ioni litio e quindi alla formazione di un gradiente di densità di corrente ed eventualmente corto circuiti interni della batteria.

Per tali motivi vengono aggiunti dei particolari additivi all'elettrolita che servono a formare una interfase solida omogenea e flessibile, in modo tale da assorbire variazioni di volume degli elettrodi dovuta all'intercalazione. Inoltre tali additivi servono anche a garantire una conducibilità ionica ottimale.

La scelta del solvente è un punto fondamentale nella progettazione dell'accumulatore, in quanto va scelto in funzione del sale che si utilizza, del tipo di elettrodo, della temperatura e anche in funzione dell'intervallo di tensione tra i due elettrodi.

Ciascun additivo aggiunto all'elettrolita svolge una specifica funzione, ci sono, per esempio, additivi che favoriscono la formazione dell'interfaccia solida, altri che in caso di aumento eccessivo di temperatura diminuiscono la conducibilità ionica garantendo un certo grado di sicurezza intrinseca all'accumulatore, oppure altri che impediscono la corrosione di elementi interni e la precipitazione dello ione litio, ed altri ancora che stabilizzano il sale evitando la sua decomposizione.[1]

2.2.3. Separatore [1]

Il separatore è posto tra l'anodo e il catodo che ha il ruolo essenziale di separare gli elettrodi ed evitare che essi possano venire in contatto, determinando gravi danni.

Il materiale con cui costruire il separatore viene determinato in base ai materiali utilizzati per gli elettrodi.

Solitamente nelle batterie al litio, indipendentemente dalla tipologia degli elettrodi, per il separatore vengono utilizzate membrane di polietilene che devono avere determinate caratteristiche, tra cui:

- uno spessore molto sottile (in genere da 10 a 30 μm);
- essere resistente ai solventi;
- essere stabile alle temperature di esercizio;
- avere una buona resistenza meccanica;

La resistenza meccanica è un fattore fondamentale in quanto le batterie al litio sono preparate solitamente avvolgendo gli elettrodi con in mezzo il separatore oppure piegando a fisarmonica i tre strati. Successivamente viene aggiunto l'elettrolita liquido che penetra all'interno dei materiali (non solo nel separatore), per assicurare una adeguata conducibilità ionica poiché sia l'anodo che il catodo di per se non hanno una conducibilità ionica sufficiente e quindi lo ione litio non potrebbe raggiungere tutti i grani degli elettrodi.

La porosità della membrana è molto importante perché deve ritenere il più possibile la soluzione per capillarità ma favorire anche il passaggio degli ioni litio.[1]

2.2.4. Elettrodo positivo [1]

L'elettrodo positivo (il catodo durante la scarica) è il punto più problematico delle batterie litio-ione, esso rappresenta il fattore determinante che limita il valore della sua capacità.

Nelle batterie litio-ione il litio viene inserito nella cella insieme al materiale attivo del catodo (composti litiati).

Il materiale attivo è un materiale in grado di intercalare all'interno della propria struttura gli ioni litio in maniera reversibile, esso ha una struttura formata da tanti microscopici grani. Tale materiale ha la caratteristica di essere poco conduttivo per gli ioni, per cui gli ioni litio che arrivano all'interfaccia che affianca l'elettrodo positivo, non sono in grado di entrare all'interno di esso ma si intercalano solamente in prossimità della superficie e non vanno in profondità.

Per permettere agli ioni di giungere e di essere intercalati più all'interno dell'elettrodo è necessario che nel catodo sia presente anche l'elettrolita, che permette di aumentare la conducibilità ionica dell'elettrodo positivo. Ovviamente anche gli elettroni devono raggiungere tutti i grani e per questo deve essere creato un cammino continuo di materiale conduttivo il più possibile leggero (solitamente viene usato il carbone).

L' elettrodo è composto da polveri molto fini di materiale attivo litiato (ad es. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , ecc.) miscelate con circa il 5% di carbone e un altro 5% di legante come PVDF (polivinilidene fluoruro) o PTFE (teflon). La miscelazione viene fatta utilizzando un opportuno solvente che evaporerà poi in un secondo momento.

Successivamente viene formato l'elettrodo positivo per pressatura, in questo modo presenta la caratteristica fondamentale di una buona porosità superficiale.

Dopo essere stato seccato in ambiente controllato, il catodo viene unito all'elettrodo negativo e al separatore e dopo aver fatto il vuoto nella cella si immette l'elettrolita che penetra negli elettrodi e nel separatore.

Gli accumulatori sono caricati, poi scaricati e ricaricati di nuovo in fabbrica, prima della commercializzazione (primo ciclo e mezzo).

I materiali catodici più utilizzati in questa tipologia di batteria sono gli ossidi di metalli di transizione e solfuri opportunamente litiati.[1]

I principali materiali catodici usati nelle celle al litio sono riportati nella tabella sottostante:

Materiale catodico	Tensione [V]	Capac. Spec. Teorica [Ah/kg]	Capac. volumetrica teorica [Ah/l]	Num. cicli	Densità energia [Wh/l]	Energia specifica [Wh/kg]
LiMnO_2	3.0	-	-	-	-	-
LiMn_2O_4	3.6	148	634	-	270	120
LiCoO_2	3.7	137	706	1000	220-350	90-140
LiNiO_2	3.6	192	919	-	-	-
LiFePO_4	3.5	170	-	1000	-	-
V_2O_5	3.0	-	-	100	-	-

Tabella 3: Principali materiali catodici usati nelle celle al litio-ione [1]

Si da ora una rapida descrizione dei vari materiali catodici riportati in tabella:[1]

- ***LiCoO₂***
E' il materiale catodico più usato finora per la sua stabilità, anche se non garantisce alla cella una capacità molto elevata. Il cobalto (che tra l'altro è un materiale tossico) presente in natura non permette di soddisfare le quantità richieste per la produzione globale di accumulatori al litio.
- ***LiMn₂O₄***
La formula corretta sarebbe $Li_xMn_{2-x}O_4$, questo materiale presenta una struttura a spinello (l'ossido di manganese spinello). Pur avendo prestazioni inferiori alla cobaltite garantisce una maggiore potenza grazie alla migliore velocità di inserzione dello ione litio nella struttura. Rispetto al cobalto e al nichel il manganese non è tossico, costa poco, ed inoltre può dissolversi nell'elettrolita ma presenta una inferiore ciclabilità. A questo problema si è fatto fronte inserendo elementi come Co, F, Al.
- ***LiNiO₂***
L'ossido di nichel garantisce un potenziale e una capacità specifica molto più alta del $LiCoO_2$ ma presenta molti problemi di sicurezza ed è molto meno stabile poiché la struttura collassa quando durante la carica il litio viene estratto e passa a una struttura a spinello.
Tuttavia può essere stabilizzato con aggiunta di Co(5%) e Al(15%) formando il composto stabile $LiNiCoAlO_2$ che viene chiamato NCA.
Molte altre miscele di materiali attivi sono state studiate, come il NMC ($LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$).
- ***LiFePO₄***
Il litio ferro fosfato ha una struttura tridimensionale, una tensione più bassa rispetto agli altri materiali citati (3.3 – 3.5 V), ha un basso costo, non è tossico, ha una lunga vita ciclica e sopporta bene le alte temperature. Garantisce una capacità specifica di circa 170 Ah/kg.

2.3. Batterie litio ione polimerico [1]

Questa tipologia di batterie rappresenta uno sviluppo tecnologico dell'accumulatore litio-ione. Ci sono due tipologie per questa categoria di accumulatori:

La prima tipologia è quella delle batterie in cui l'elettrolita è costituito da una matrice polimerica laminata a spessori molto sottili (30-50 μ m) e sagomati nel modo più opportuno. Nonostante garantisca un livello di sicurezza intrinseca maggiore, tale tipologia di elettrolita è caratterizzata da una conducibilità inferiore rispetto a quella degli elettroliti liquidi.

A differenza delle batterie litio-ione, in queste batterie l'elettrolita polimerico va aggiunto agli elettrodi prima dell'assemblaggio degli elettrodi.

L'elettrodo negativo è composto da una miscela composta da: polveri di grafite o carbone, dal polimero e dal sale di litio seccate molto bene e con una elevatissima purezza.

L'elettrodo positivo è costituito invece: dal materiale attivo, da carbone necessario per assicurare la conducibilità elettronica, dal polimero e dal sale che compongono anche l'elettrodo negativo e l'elettrolita.

La tensione delle celle litio-ione polimerico varia da circa 2,7 V (scariche) a circa 4,23 V (cariche), e tali batterie devono essere protette dall'eccesso di carica limitando la tensione applicata a non più di 4,235 V per ogni cella usata in una combinazione di esse in serie. Questa batteria richiede che la ricarica avvenga al più presto quando la tensione scende sotto circa 3.0 V per cella (se usate in una combinazione in serie), altrimenti la batteria come conseguenza non potrà essere caricata più a lungo.

Si riporta nella tabella sottostante una rapida schematizzazione delle principali batterie al litio oggi in commercio. [1]

La seconda tipologia è rappresentata da delle batterie che sono molto simili alle tradizionali batterie litio-ione e differiscono soltanto per il fatto che l'elettrolita è gelificato in una matrice polimerica (in genere viene usato PVDF, polivinilidene fluoruro). Queste batterie vengono chiamate batterie litio ione polimerico gelificato.

Essendo costruttivamente molto simili hanno le stesse prestazioni delle litio-ione e sono anche afflitte dagli stessi problemi. [1]

CLASSIFICAZIONE	ELETTR. POSITIVO	ELETTROLITA	ELETTR. NEGATIVO	ISTITUTO DI RICERCA
Batteria litio-ione	LiCoO ₂	Elettrol. liquido	Carbonio	SONY
Batteria litio- polimero (gel)	LiMn ₂ O ₄	Elettrol. Gel polimerico	Li	Univ. Roma
Batteria litio- polimero (solido)	V ₂ O ₅	Elettrol. Polimerico solido	Li	HQ
Batteria litio-ione polimero (gel)	LiMn ₂ O ₄	Elettrol. Gel polimerico	Carbonio	Bellcore
Batteria litio-ione polimero (solido)	LiFeO ₄	Elettrol. Polimerico solido	Carbonio	HQ/CRIEPI
Batteria litio- polimero (elettrodo)	PPy	Elettrol. liquido	Li	Univ. Waseda

Tabella 4: Tipi di batterie al litio oggi in commercio

2.4. Batterie al litio metallico [1]

In questo tipo di batteria l'anodo è composto da litio metallico, che è molto reattivo e a contatto con l'elettrolita si ossida immediatamente, formando un'interfase che serve a proteggerlo da ulteriore corrosione. Il litio metallico è usato ormai da vari decenni nelle batterie primarie commerciali, ma in quelle secondarie non è ancora utilizzato, per motivi di sicurezza.

Il problema principale relativo a questo tipo di accumulatori è la formazione sull'anodo di dendriti, i quali sono dovuti alla presenza di disomogeneità dello strato SEI all'interfase litio-

elettrolita, le quali comportano la formazione di cammini preferenziali per il passaggio dello ione litio e quindi possono provocare un cortocircuito interno.

La formazione dei dendriti è un fenomeno che avviene progressivamente all'aumentare del numero dei cicli di carica e scarica della batteria, questo perché durante la fase di carica, il litio si deposita soprattutto nei punti dove incontra una minore resistenza al trasferimento e non su tutta la superficie disponibile. In tal modo, col tempo e con numerosi cicli di carica, queste protuberanze aumentano di volume e se riescono a raggiungere il catodo provocano un cortocircuito che può condurre alla rottura della cella.

Anche in questo caso vengono aggiunti additivi per migliorare le prestazioni della batteria, tuttavia nonostante questo, i risultati raggiunti non sono ritenuti ancora sufficienti per un accumulatore secondario destinato alla commercializzazione.

Una soluzione costruttiva di recente introduzione consiste nel ricoprire la superficie dell'anodo con un conduttore protettivo ceramico di ioni litio, i benefici di questo metodo e il costo economico che ne deriva devono ancora essere valutati ma sembra essere una buona strada da seguire per lo sviluppo di questa tecnologia.

Come già detto pocanzi, uno dei maggiori problemi che limita la diffusione delle batterie al litio è la tendenza del litio, nelle batterie con elettrolita liquido, che porta alla formazione di dendriti con rischi concreti di cortocircuiti interni alla batteria.

Una soluzione per eliminare questo problema sembra essere quella di utilizzare elettroliti polimerici solidi costituiti da una matrice polimerica ed un sale di litio. Tra questi il più studiato è quello a base di polietilene ossido (PEO) che presenta una buona conducibilità ma per temperature superiori ai 70°C.

Il PEO è un composto moderatamente polare in grado di sciogliere solo alcuni sali di litio non è tossico ed è stabile in un discreto campo di tensioni (fino a 3.8 V) e correnti ed è abbastanza plastico per mantenere il contatto con gli elettrodi.

Tuttavia esiste anche con questa tipologia di elettrolita la possibilità che si formino dei dendriti, anche se la probabilità è minore rispetto al caso dell'elettrolita liquido, e in generale si può affermare che esso garantisca un buon livello di sicurezza della batteria. [1]

Le celle con elettrolita polimerico presentano una struttura completamente costituita da fogli flessibili (struttura piatta) e spesso pieghevoli (laminato polimerico), che rendono possibile l'adozione di qualsiasi forma costruttiva, inoltre essendo sottili sono molto adatte a formare moduli caratterizzati da capacità considerevoli.

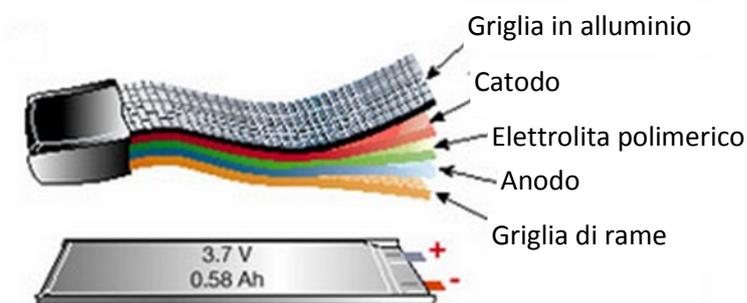


Figura 38: Struttura di una batteria litio metallica

2.5. Tipologie di batterie al Litio [3]

Ad oggi le diverse tipologie di batterie al litio presenti sul mercato possono essere raggruppate in cinque grandi famiglie:

- *Batterie LMO (Lithium-Manganese Oxyde)*
Batterie caratterizzate dal fatto di avere l'anodo di grafite con litio interstiziale e il catodo composto da ossido litiato di manganese LiMn_2O_4 . Garantiscono una buona potenza ed energia specifica (Wh/Kg), ma i metalli che costituiscono il catodo fanno sì che la batteria abbia un costo elevato.
- *Batterie NMC (Nichel- Manganese-Cobalto)*
Hanno il catodo formato di $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ che consente migliori prestazioni e costi ridotti rispetto ad una batteria con matrice M monolitica di soli Ni Co o Mn.
- *Batterie NCA (Nichel-Cobalto-Alluminio)*
Hanno il catodo formato di $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$. Riducendo la quantità di Cobalto all'interno di queste batterie si è riuscito a contenere molto i costi di produzione.
- *Batterie LFP (Litio-Ferro-Fosforo)*
Sono caratterizzate da un catodo a base di LiFePO_4 . Rispetto alle altre tipologie sono più robuste in quanto più stabili alle altre temperature e sono caratterizzate da una tensione di cella più bassa (finestra di tensione 1,5-2,8V contro 2,7-4,2V), e da un'energia e una potenza massima ridotte di circa il 25%. Nonostante questo questa tipologia è la più adatta per la trazione elettrica per il minor costo e il maggior grado di sicurezza. Una particolare sottofamiglia delle LFP è costituito dalle cosiddette *batterie LFP nanostrutturate*, batterie commercializzate dal costruttore A123, caratterizzate dal fatto di essere in grado di erogare e anche di assorbire un'altissima potenza specifica (fino a 2 kW/kg), che le rende quasi uniche, e per questo paragonabili per prestazioni ai supercondensatori.
- *Batterie LTO (titanato di litio)*
A differenza di tutte le altre tipologie descritte ora (il cui polo negativo è sempre costituito da una matrice di carbonio in forma di grafite), queste contengono all'anodo il titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) il quale garantisce un'ottimo grado di sicurezza e correnti di carica e scarica molto superiori a quelle di alte tipologie (correnti di breve durata anche 30 volte il valore relativo alla scarica in un'ora nominale, contro 2-8 volte). Queste batterie sono in diretta competizione con le batterie LFP nanostrutturate.

2.6. Sicurezza [3]

Gli accumulatori al Litio presentano significativi problemi di sicurezza in quanto in determinate situazioni possono anche esplodere, pertanto per un loro corretto e sicuro funzionamento si richiede la presenza di un sistema di gestione e supervisione (Battery Management System - BMS) che effettui le seguenti funzioni: [3]

- Fare in modo che tutte le celle collegate in serie di una batteria siano caratterizzate dallo stesso valore dello stato di carica. Questo è ottenuto con metodi definiti di *equalizzazione della carica* che possono essere realizzati in vario modo, ma tutti hanno la caratteristica di caricare selettivamente gli elementi che risultano più scarichi;
- Controllare costantemente la temperatura della batteria per fare in modo che essa non superi mai i 60°C (valore limite di sicurezza), e interrompa l'erogazione o l'assorbimento della corrente nel momento in cui esso rileva una temperatura maggiore;
- Evitare che la tensione e corrente di scarica rimangano all'interno del range determinato dai valori di massimo e di minimo di funzionamento ammissibile;

Se il BMS assume la funzione di solo monitoraggio (Battery Monitoring System), esso misurando la tensione di ogni singola cella, fa in modo che nessuna di essa superi il valore di tensione limite massimo imposto dal costruttore. Infatti può accadere che la carica presente in ognuna delle celle in serie si allontani da un unico valore comune. E questo accade nonostante la corrente che le attraversa sia la stessa.

Un altro compito che deve svolgere il BMS è quello di valutare e monitorare il fenomeno dell'auto scarica delle celle elettrochimiche e quindi di conseguenza della batteria. L'auto scarica è quel fenomeno per cui nel tempo, le celle, anche mantenute disconnesse da qualunque carico, a causa di reazioni parassite indesiderate perdono parte della loro carica. L'auto scarica delle batterie al litio è dell'ordine di pochi percento al mese, ma si può assistere ad una forti differenze individuali di auto scarica fra le varie celle. Di conseguenza la carica accumulata nel tempo varia da cella a cella.

Questo rappresenta un problema che deve essere risolto dal sistema di gestione, altrimenti in caso contrario si possono determinare malfunzionamenti della batteria stessa. Infatti, quando una batteria contiene celle in serie la cui carica accumulata assume valori diversi da cella a cella, non si riuscirà a caricare completamente la batteria in quanto la carica della batteria verrà arrestata nel momento in cui la tensione sulla cella più carica raggiunge il massimo valore consentito (ad es. 4,2V, per le Li-NMC).

Analogamente la scarica della batteria deve essere interrotta quando la più scarica fra le celle in serie raggiunge la tensione minima (ad es. 2,8V per talune celle Li-NMC). Il BMS quindi monitora le tensioni di tutte le celle e fa sì che i valori limite di tensione non siano superati.

Quindi con il termine *equalizzazione* si indica quel procedimento attraverso cui si ripristina un uguale valore di carica per tutte le celle della batteria, il cui valore varia da cella a cella a causa della non omogeneità del fenomeno di auto scarica su ciascuna cella.

L'equalizzazione può essere fatta secondo modalità diverse: può essere fatta durante la manutenzione periodica della batteria connettendo quest'ultima ad un apposito sistema in grado di scaricare (o caricare) selettivamente le singole celle, oppure l'equalizzazione viene fatta dal sistema integrato di gestione della batteria in modo autonomo, senza necessità di connessione ad apparecchiature esterne. I BMS dotati oltre che di capacità di monitoraggio (*Monitoring*, sempre necessario) anche di equalizzazione (quindi gestione, Management) sono detti *Battery Monitoring & Management Systems*, o, talvolta BM2S.

L'equalizzazione può essere:

- attiva
- passiva

L'equalizzazione attiva si basa sul principio di non dissipare energia in eccesso, in modo tale da migliorare l'efficienza globale del sistema-batteria. Perciò a tale scopo il BMS procede travasando l'energia da celle più cariche a celle meno cariche. Questo travaso può essere effettuato direttamente da cella a cella oppure indirettamente, nel senso che l'energia viene stoccata temporaneamente in un supercondensatore, dal quale verrà poi immessa nelle celle meno cariche.

L'equalizzazione passiva si basa sulla dissipazione di energia in eccesso, in quanto si inserisce in parallelo ad ogni cella dei resistori di piccola potenza attivabili da dei interruttori (*solid-state switch*) i quali vengono attivati per scaricare le celle più cariche (ognuna sulla propria resistenza) in maniera da raggiungere il bilanciamento della carica con le celle meno cariche. Le correnti di scarica in questo caso sono di modesta entità.

Sia l'equalizzazione attiva che passiva possono essere effettuate verso fine carica o verso fine scarica.

Se ad esempio il BMS effettua equalizzazione passiva a fine carica, nel caso in cui esso rileva che una cella sta per raggiungere la tensione limite massima, incomincia a scaricarla, in modo tale da ritardare il raggiungimento del valore massimo di tensione di tale cella e prolungare così la durata della carica e permettere alle celle della batteria che erano meno cariche di caricarsi di più. Tuttavia se una delle celle ha raggiunto il valore massimo di tensione il BMS interrompe la carica, ed eventuali sbilanciamenti residui saranno compensati durante le cariche successive.

Se invece si effettua l'equalizzazione a fine scarica, quando una delle celle in serie ha raggiunto la tensione minima, il BMS agisce attivando la resistenza di equalizzazione sulle celle ancora non completamente scariche, in modo tale che esse si scarichino ulteriormente.

Per quanto riguarda la scelta del tipo di equalizzazione da adottare si fa presente che il sistema di equalizzazione attivo è più costoso ma comporta maggiori benefici alla batteria, esso è conveniente per le batterie che necessitano molto frequentemente della equalizzazione.

Se invece la batteria non ha frequentemente la necessità di equalizzazione allora si può scegliere di montare sulla batteria un sistema di controllo che si basa sull'equalizzazione di tipo passivo.

In generale la presenza del sistema di gestione e supervisione influisce in modo non trascurabile sulla complessità e sul costo delle batterie al Litio, fattori che devono essere tenuti in conto nel momento in cui si progetta una nuova batteria al litio. [3]

2.7. Chimica della batteria [3]

In tutte le batterie al litio durante le reazioni di ossidoriduzione associate ai processi di carica e scarica, gli ioni litio migrano da un elettrodo all'altro reversibilmente.

In fase di scarica, quando la cella viene collegata ad un carico, ad esempio su una resistenza, gli atomi di Litio, intercalato nella matrice di grafite si ossidano rilasciando all'esterno gli elettroni mentre gli ioni litio Li^+ migrano verso il catodo attraversando l'elettrolita. In tal modo il catodo subisce una reazione di riduzione.

Contemporaneamente l'elettrone che si libera all'anodo percorre il circuito esterno ed arriva al polo positivo dove si combina con lo ione Li^+ formando nuovamente una molecola di litio interstiziale.

Se però si scollega la batteria dal carico e la si collega ad un generatore di forza controelettrica di valore superiore alla tensione di cella, il campo elettrico all'interno della cella si inverte rispetto alla scarica e perciò anche il processo elettrochimico appena spiegato si inverte. Tale processo, invertito rispetto alla scarica è ovviamente il processo di carica.

Durante il processo di carica lo ione litio Li^+ viene estratto dall'ossido metallico costituente il catodo e va in direzione dell'anodo, direzione che viene presa anche dagli elettroni, i quali passano dal catodo all'anodo attraverso il circuito esterno al quale è collegata la cella. Pertanto il metallo del catodo viene quindi ossidato.

All'anodo invece, nella matrice di grafite, il processo di carica determina l'intrappolamento dello ione Li^+ , che combinandosi con un elettrone si riduce a litio.

Per questa caratteristica del litio, che si muove dall'anodo al catodo e viceversa, questa batteria viene anche soprannominata come "batteria a sedia a dondolo" (*rocking-chair battery*).

A differenza delle batterie al piombo viste nel capitolo precedente l'elettrolita è utilizzato soltanto come mezzo per il transito degli ioni, e non partecipa direttamente alle reazioni. Pertanto la sua densità non varia durante i processi di carica e scarica.[3]

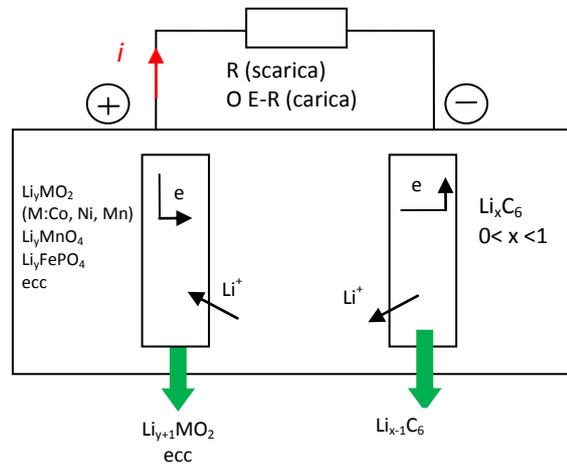


Figura 39: Principio di funzionamento delle batterie agli ioni di litio

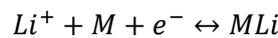
Definendo:

M= matrice del polo positivo

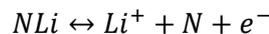
N= matrice del polo negativo

Le reazioni chimiche che avvengono in corrispondenza dei due elettrodi sono:

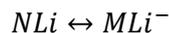
- all'elettrodo positivo :



- all'elettrodo negativo



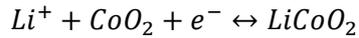
Complessivamente le reazioni ai due elettrodi possono essere descritte mediante un'unica reazione complessiva:



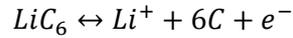
Cioè durante la scarica, il litio passa dall'essere incapsulato nella matrice M alla matrice N, mentre passa dalla matrice N alla matrice M durante la carica. [3]

Per rendere chiare le reazioni appena descritte, si riporta di seguito le reazioni che avvengono agli elettrodi di una batteria al litio con catodo a base di cobalto:[3]

- all'elettrodo positivo:



- all'elettrodo negativo:



Dal confronto tra le formule appena scritte si vede chiaramente che nella batteria con catodo al cobalto, la matrice M in questo caso è il CoO_2 mentre la matrice N è il C_6 .

Durante il primo ciclo di carica, oltre al trasferimento degli ioni litio nella grafite, si forma anche lo strato passivante tra elettrolita ed elettrodo negativo, (il SEI). Questo strato è importante per le prestazioni delle batterie poiché influenza il numero di cicli, la capacità e la sicurezza.

Sempre a titolo di esempio si riporta qui sotto il processo di carica e scarica di un accumulatore litio-ione, per una cella con catodo di $LiCoO_2$ ed anodo in grafite ed elettrolita allo stato liquido:

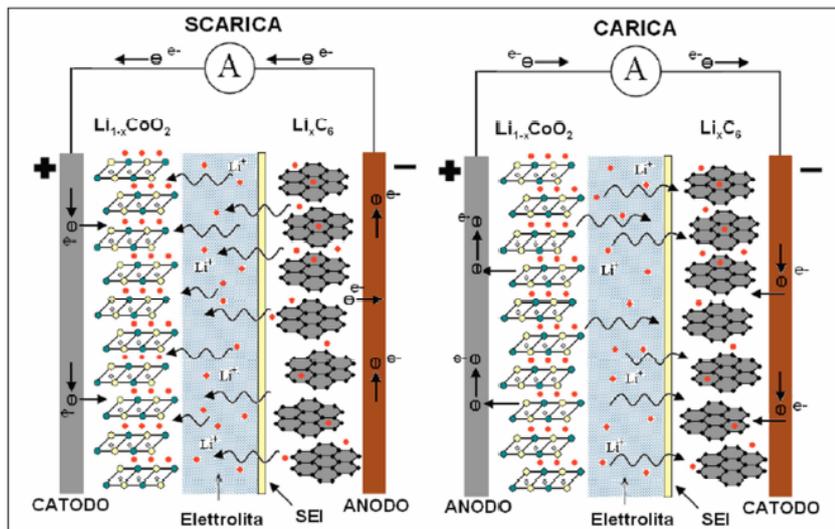


Figura 40: Processo di carica e scarica di una batteria Litio-Ione [11]

2.8. Tensione durante la scarica

Analogamente alle batterie al piombo-acido, la tensione di una batteria è data dalla sua tensione a circuito aperto (OCV) e dalle sovratensioni che si verificano a causa di processi di diffusione, reazioni elettrochimiche, e resistenze ohmiche. A causa di queste sovratensioni, la tensione della cella è sempre maggiore della OCV durante la carica ed è sempre inferiore alla OCV durante la scarica.

La tensione della batteria durante la scarica può essere espressa in una approssimazione del primo ordine secondo la seguente equazione:

$$U_{batteria} = U_{ocv} - IR - \eta_{reazione} - \eta_{diffusione}$$

Dove:

- U_{ocv} è il valore del potenziale elettrochimico che si ha tra i due elettrodi, il cui valore dipende dal materiale utilizzato per la loro fabbricazione. Tale valore è dato dalla somma dei potenziali elettrochimici relativi ai due elettrodi, ossia la U_{ocv} è la somma del potenziale elettrochimico generato dalla reazione redox del catodo, e del potenziale elettrochimico generato dalla reazione redox dell'anodo;
- IR è la caduta di tensione determinata dalla polarizzazione ohmica, che è legata alla resistenza offerta dell'elettrolita, dagli elettrodi solidi e dagli eventuali componenti in metallo interni presenti nella batteria;
- $\eta_{reazione}$ è la sovratesione di reazione (o di attivazione), legata alla resistenza al trasferimento di carica, che è descritta dall'equazione Butler-Volmer;
- $\eta_{diffusione}$ è la sovratesione legata al lento trasferimento di massa dei reagenti e dei prodotti in uno degli elettrodi oppure in entrambi. In questo tipo di batteria la diffusione viene considerata il modo principale con cui si sviluppa il trasferimento di massa. Questo tipo di sovratesione è ben presente nelle celle al litio, a causa della lenta diffusione degli ioni litio nel reticolo degli elettrodi intercalanti;

Il grafico qui sotto mostra le curve di scarica tipiche di alcune celle in funzione dello stesso valore di corrente di scarica. Si può notare che ogni batteria ha una propria tensione di circuito aperto e una propria curva di scarica.

Alcune batterie, come in particolare quella agli ioni di litio hanno una curva di scarica abbastanza piatta, mentre altri, come le batterie piombo acido hanno una pendenza un po' più accentuata.

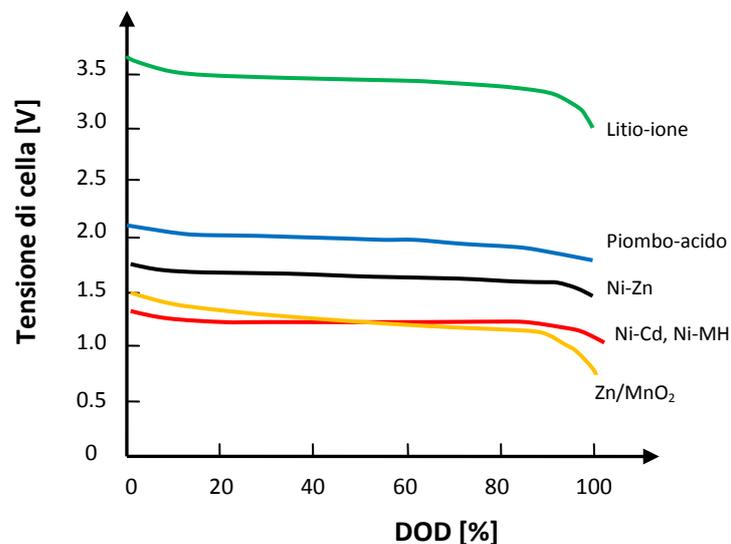


Figura 41: Curve di scarica di varie batterie[4]

La batteria al litio quindi, con la sua curva di scarica piatta garantisce una tensione di uscita molto elevata rispetto alle altre tipologie di celle elettrochimiche e sostanzialmente costante per tutto il ciclo di scarica. Questo è un grande vantaggio delle celle al litio, in particolare in tutti i casi in cui si vogliono avere tensioni operative ai morsetti della batteria elevate utilizzando il minor numero di celle e quindi, a parità di potenza, avere un peso ed un volume della batteria minore.

Perciò per tale motivo la batteria al litio diventa un sostituto ideale per la batteria tradizionale al piombo per alte prestazioni.

Tuttavia la batteria al litio presenta un'altra caratteristica che bisogna considerare, ossia al variare della corrente di scarica, variano i profili di tensione. In particolare più la corrente di scarica di una batteria aumenta, più la tensione ai capi della batteria diminuisce. Per capire ciò bisogna pensare che la batteria è come un generatore di tensione ideale con in serie un'impedenza equivalente, se la corrente di scarica aumenta, la caduta di tensione attraverso l'impedenza aumenta e di conseguenza la tensione ai capi della batteria diminuisce. [4]

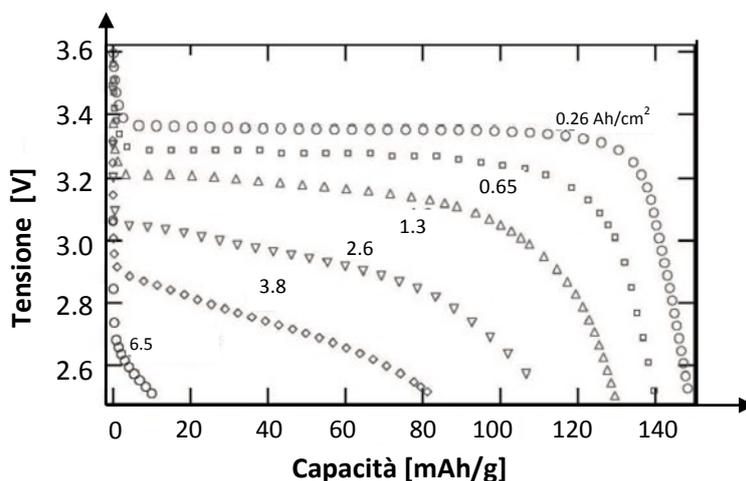


Figura 42: Curva di scarica in funzione della corrente di scarica[4]

Un'altra caratteristica della batteria al litio che si può notare da questo grafico è che con l'aumentare della densità della corrente di scarica si assiste di pari passo alla diminuzione della capacità disponibile della batteria.

La corrente di scarica però, fa aumentare la temperatura di lavoro, la quale influisce sulla tensione ai morsetti della cella. Questo lo si può vedere chiaramente dal grafico sottostante.

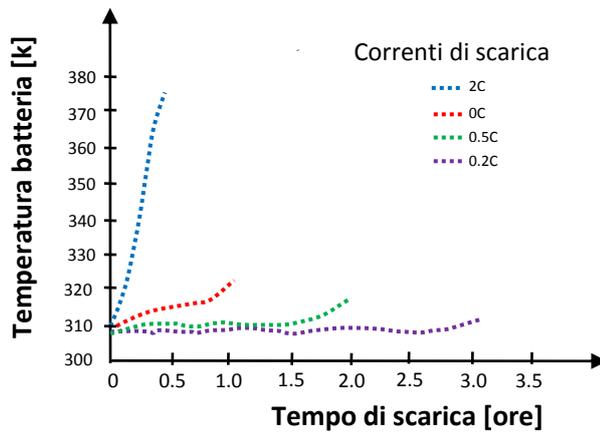


Figura 43: Andamento della temperatura durante la scarica [11]

I valori della corrente di scarica sono espressi in funzione della capacità della batteria, $X \cdot C$. Dove C è la capacità nominale della batteria, ed X è un fattore moltiplicativo. Per esempio una batteria con una capacità nominale di 50 Ah e con una curva di scarica con una corrente pari a $2C$, ha una corrente di scarica pari a 100 A. Come si nota dal grafico, a fine scarica la temperatura aumenta più rapidamente.

Per questo motivo è importante raffreddare la batteria, in modo tale da far sì che la temperatura rimanga al di sotto del valore limite massimo ammissibile. Il raffreddamento è molto importante quando la batteria viene impiegata in applicazioni che richiedono scariche a fondo dell'accumulatore, ad esempio nell'ambito della trazione elettrica. [11]

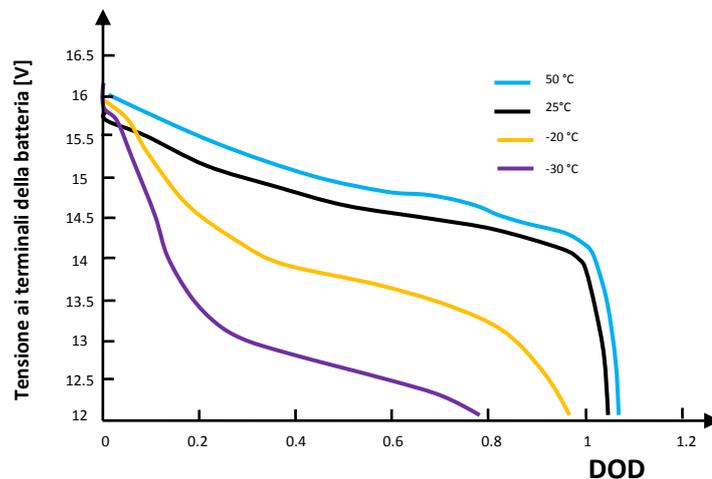


Figura 44: Andamento della tensione in funzione della temperatura e dello stato di scarica [11]

La temperatura di funzionamento della batteria al litio è un fattore che influisce notevolmente sulle sue prestazioni. In particolare la batteria è molto sensibile agli sbalzi di temperatura e può avere problemi di funzionamento alle alte e alle basse temperature.

Se la batteria viene fatta funzionare in un ambiente caratterizzato da alte temperature, esse comportano un aumento della velocità con cui avvengono le reazioni chimiche (secondo la legge di Arrhenius) che determinano un aumento della potenza erogabile dalla cella. Quindi se la corrente di scarica rimane costante, questo aumento di potenza porta ad un aumento della tensione ai capi della cella ($P=VI$), la quale a sua volta fa aumentare la temperatura. Si instaura quindi un *effetto a valanga* che può portare all'esplosione della cella se non viene tenuto sotto controllo.

Invece alle basse temperature, la velocità con cui avvengono le reazioni chimiche diminuisce rispetto alle condizioni normali, questo si ripercuote sulla capacità di trasporto della corrente, che diminuisce, determinando di conseguenza una diminuzione anche l'energia che può erogare dalla cella. Inoltre se si mantiene la batteria per un tempo prolungato al di sotto di una certa temperatura minima limite, essa può subire una perdita di capacità irreversibile. [11]

2.9. Modello elettrico equivalente della batteria al litio

Per avere un buon controllo dell'accumulatore è necessario conoscerne a fondo le sue caratteristiche operative, e queste vengono determinate mediante l'utilizzo di modelli, che come già spiegato nelle batterie piombo-acido, possono essere di vario tipo.

Questi modelli si differenziano per complessità di calcolo e accuratezza nella riproduzione delle grandezze elettriche. In questo elaborato, come nel precedente capitolo, ci si sofferma solamente sui modelli elettrici che riguardano le batterie al litio.

Come già detto nel capitolo precedente, in questo elaborato si fornisce un'elencazione dei principali modelli circuitali per le batterie al litio presenti nella letteratura scientifica. Per approfondimenti su quanto trattato nei prossimi paragrafi di tale capitolo si rimanda agli articoli scientifici a cui si è fatto riferimento, i cui titoli sono riportati nella bibliografia a fine capitolo.

2.9.1. Modello elettrico della batteria al litio - modello Rint [5][6]

Come per la batteria piombo-acido, anche la batteria al litio può essere rappresentata mediante una semplice analogia circuitale.

Tale modello, chiamato anche modello Rint, come mostrato nella figura sottostante è formato da un generatore di tensione ideale U_{oc} che riproduce la tensione a circuito aperto della batteria (ossia il potenziale elettrochimico che si genera tra gli elettrodi), e la resistenza R_o che modella in modo più semplice possibile la impedenza interna della batteria. Sia la tensione U_{oc} che la resistenza R_o sono funzioni dello SOC e della temperatura. I_L è la corrente della batteria che ha un valore positivo per la scarica mentre è di valore negativo durante la carica, U_L è la tensione del terminale.

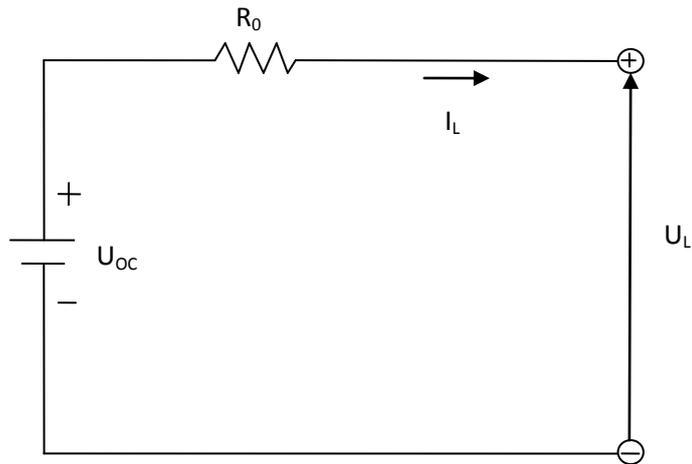


Figura 45: Schema del modello Rint [5]

Per quanto riguarda la determinazione di U_{oc} e di R_o la procedura da seguire è:
 per quanto riguarda U_{oc} , la determinazione del suo valore in funzione del SOC viene eseguita con il metodo MST spiegato nel paragrafo 2.9.2.3.

Invece per quanto riguarda l'impedenza interna R_o , si sottopone la batteria ad un regime di scarica caratterizzata da una corrente di scarica riportata in Figura 46, al quale corrisponde un andamento di tensione che è riportato in Figura 47.

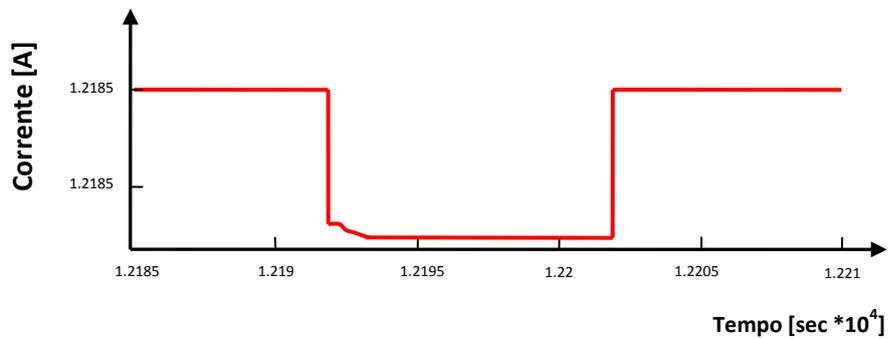


Figura 46: Andamento della corrente di scarica [6]

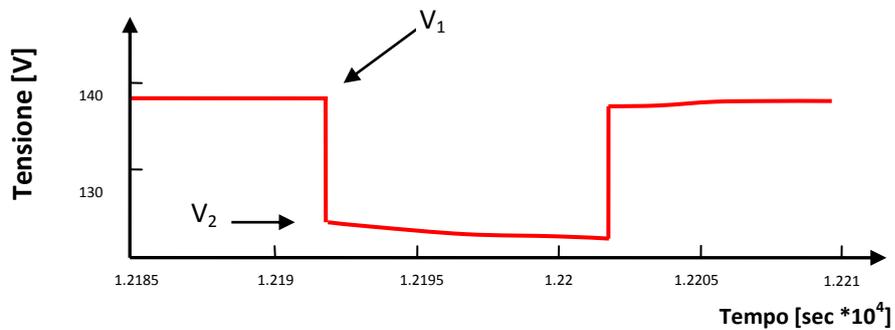


Figura 47: Andamento della tensione ai morsetti in funzione della corrente di scarica [6]

Dalla Figura 47 si vede chiaramente che la tensione, nell'istante in cui la corrente passa dal valore 0 al valore di scarica, varia a gradino e passa dal valore V_1 al valore V_2 . Per cui la resistenza interna della batteria viene calcolata come:

$$R_0 = \frac{V_1 - V_2}{I}$$

La resistenza interna della batteria R_0 è soggetta a variare, questo avviene perché R_0 è influenzata dal valore del SOC, dalla temperatura, dai valori della corrente di carica e di scarica, nonché dai tempi di carica e di scarica.

Per cui il procedimento di misurazione della resistenza viene ripetuto a diversi valori dello stato di carica della batteria e anche viene calcolata finché la batteria è sottoposta a regime di carica e anche in questo caso a diversi valori dello SOC.

Durante la carica della batteria, i profili di corrente e di tensione sono analoghi ma duali rispetto a quelli di scarica:

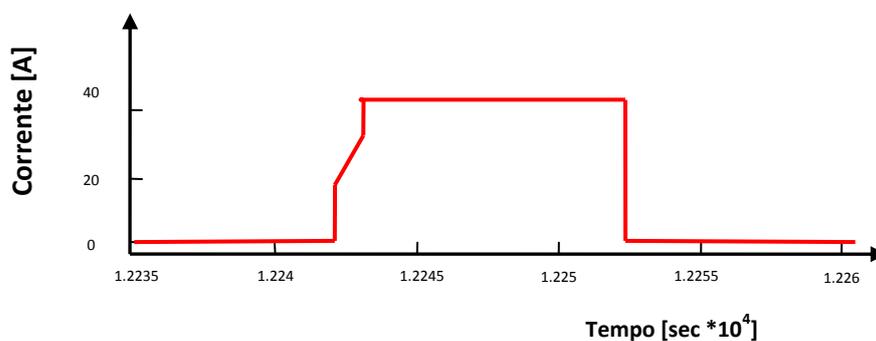


Figura 48: Andamento della corrente di carica usata per la misurazione della resistenza interna della batteria [6]

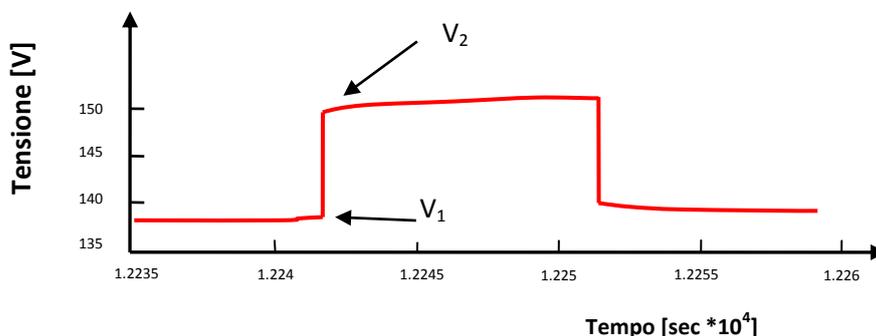


Figura 49: Andamento della tensione in corrispondenza all'andamento della corrente di carica [6]

I grafici della resistenza interna riportati qui sotto riguardano una batteria agli ioni di litio, modello H18650CB, che è prodotta dalla *China BAK Battery Inc.* [6]

La batteria è costituita da 36 moduli in serie ognuno composto da 15 celle in parallelo, ha una tensione nominale che raggiunge i 129,6 V e la capacità nominale raggiunge 30 Ah.

Il fitting dei valori della resistenza interna R_0 in funzione dello SOC è stato fatto mediante l'utilizzo di funzioni polinomiali di forma quadratica, cubica, e di quarto grado.

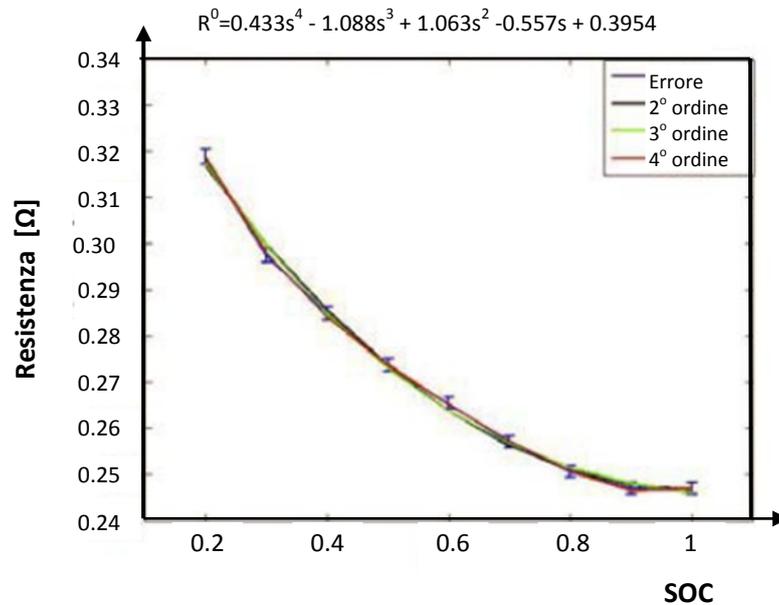


Figura 50: Andamento della resistenza interna valutata durante la scarica, le curve sono state determinate utilizzando funzioni interpolanti di diverso grado [6]

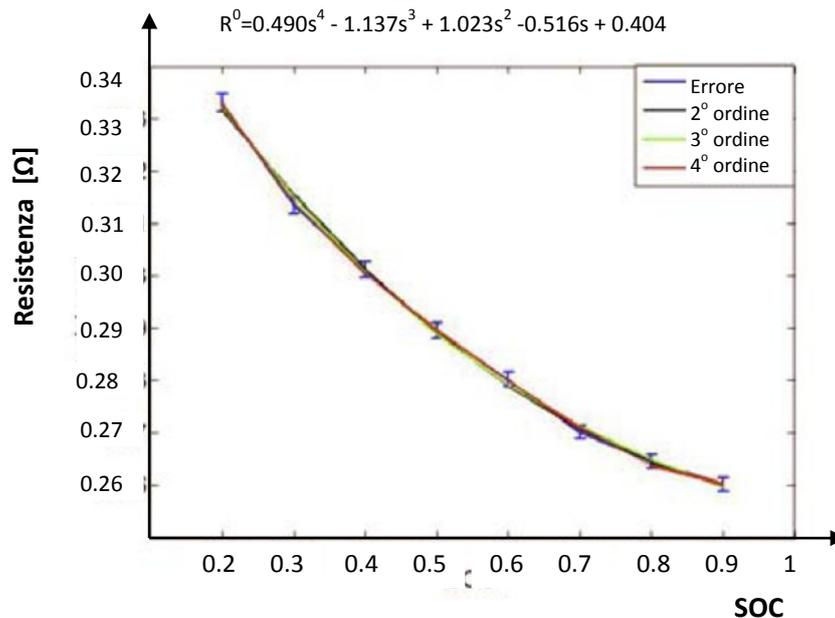


Figura 51: Andamento della resistenza interna valutata durante la carica, le curve sono state determinate utilizzando funzioni interpolanti di diverso grado [6]

Dal confronto dei due grafici di Figura 50 e Figura 51 è facilmente visibile il fatto che i valori delle resistenze interne in corrispondenza dello stesso indice di SOC sono diversi, si vede in modo chiaro che la resistenza calcolata durante la carica ha mediamente valori maggiori della resistenza valutata durante la scarica.

Per quanto riguarda a tensione a circuito aperto U_{oc} , il grafico sottostante riporta l'andamento di essa in funzione dello stato di carica della batteria.

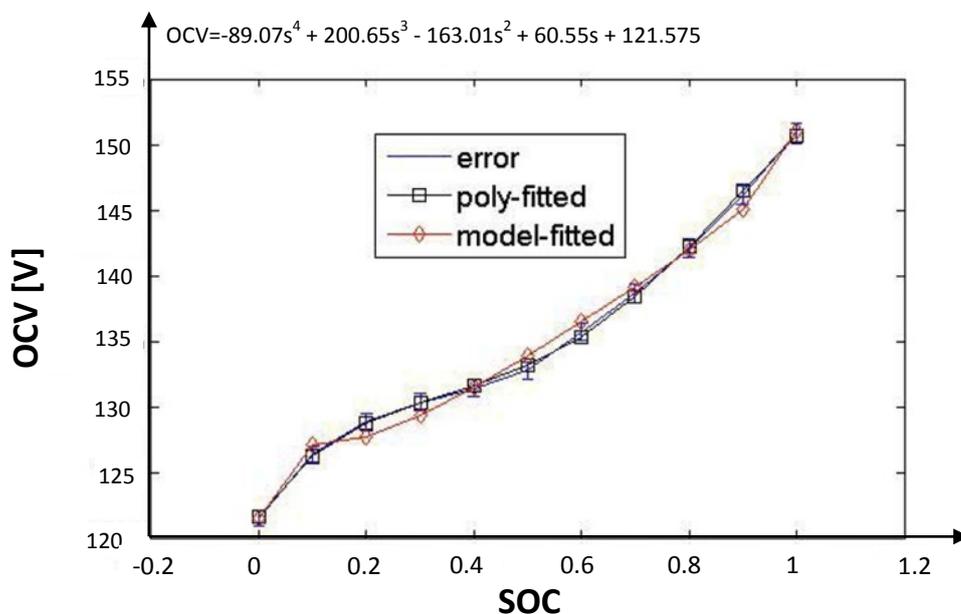


Figura 52: Valore della U_{oc} in funzione del SOC [6]

2.9.2. Modello elettrico dinamico [7] [8]

Il modello dinamico della batteria al litio presentato qui di seguito in questo elaborato fa riferimento al lavoro di ricerca svolto dal Prof. Massimo Ceraolo, per cui per la stesura della seguente parte relativa allo schema e al modello proposto fa riferimento agli articoli scientifici da lui pubblicati. Nella bibliografia sono riportati gli articoli da cui si è attinto per la scrittura di tale modello.

Le tecniche di stima in tempo reale dello SOC sono necessarie per il corretto funzionamento del sistema di gestione della batteria (BMS) per il bilanciamento delle celle delle batterie che fanno parte dei sistemi di energia. La stima dell' SOC deve essere accurata indipendentemente dalle condizioni di funzionamento della batteria, e deve tenere conto delle variazioni di temperatura, dei diversi valori di corrente e dell'invecchiamento delle celle.

Per fare ciò è necessario creare un modello elettrico che sia in grado di riprodurre fedelmente l'andamento delle grandezze caratteristiche della batteria come:

- la tensione ai morsetti;
- lo stato di carica;
- la corrente di scarica o di carica;

Mediante tale modello è quindi possibile conoscere in tempo reale lo stato della batteria e poter fornire al sistema di gestione della batteria tutte le informazioni necessarie per poter gestire in modo corretto quest'ultima.

Per quanto riguarda il modello elettrico della batteria al litio il punto di partenza può essere rappresentato dal modello elettrico per le batterie piombo-acido. Quel modello elettrico si è dimostrato sperimentalmente essere adatto a qualsiasi accumulatore, indipendentemente dal tipo di chimica su quale si basa la batteria.[7] [8]

Quindi il modello elettrico di partenza (già spiegato nelle batterie piombo-acido) è:

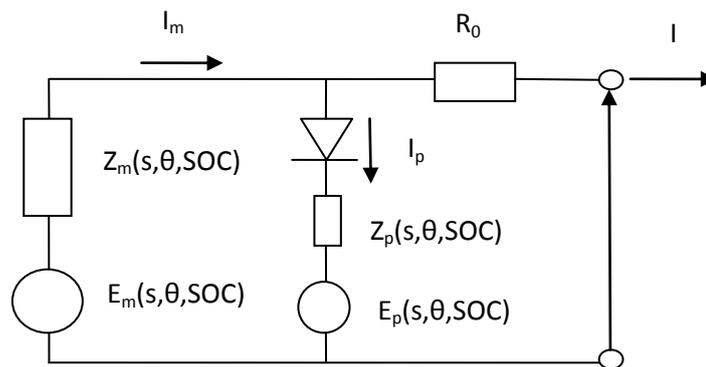


Figura 53: Schema elettrico equivalente della batteria

In questa figura si definisce:

- il ramo contenente E_m , che rappresenta la reazione principale reversibile della batteria, essa è funzione della temperatura dell'elettrolita θ e dello SOC. La carica immagazzinata durante il processo di carica è data dall'integrale nel tempo della corrente I_m che percorre tale ramo;
- il ramo contenente la fem E_p , che rappresenta le reazioni parassite che non sono associate alla accumulazione di carica all'interno della batteria;
- le impedenze Z_m e Z_p che rappresentano le componenti interne della batteria che determinano una resistenza o una capacità o un'induttanza;

Come già visto nel caso delle batterie piombo-acido questa rappresentazione può essere modificata, per arrivare ad ottenere la rappresentazione seguente:

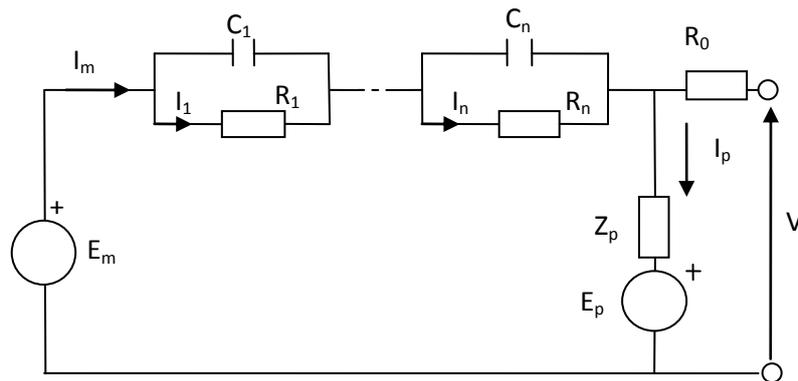


Figura 54: Circuito equivalente della batteria piombo acido

Ora per quanto riguarda le batterie al litio si può fare una semplificazione del modello elettrico qui riportato, in quanto in questo tipo di batterie le conseguenze delle reazioni parassite sono talmente lievi da poter essere tranquillamente non prese in considerazione in sede di creazione del modello elettrico. Quindi visto che le reazioni parassite e anche il fenomeno dell'autoscarica sono sostanzialmente di poco conto e quindi trascurabili, nel circuito elettrico sopra riportato, si può eliminare il ramo parassita in quanto si può considerare $I_p \approx 0$. [8]
 Quindi il circuito elettrico diventa:

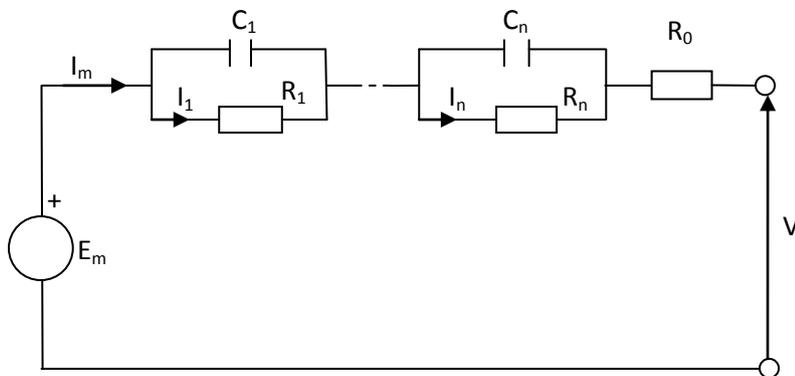


Figura 55: Circuito equivalente della batteria al litio [8]

Come già spiegato precedentemente la scelta della struttura del modello risponde a un compromesso tra la capacità di riprodurre i dati sperimentali e complessità circuitale equivalente che si riflette sulle difficoltà computazionali che il modello comporta.

Un circuito equivalente estremamente complesso si adatterebbe molto bene ai dati sperimentali, ma sarebbe molto costoso dal punto di vista computazionale, rendendolo inadatto per applicazioni di controllo della batteria in tempo reale. In generale, il livello di complessità del modello dovrebbe essere limitato dalle risorse computazionali disponibili e alla possibilità di associare a ciascun componente del circuito un determinato fenomeno elettrochimico all'interno della cella.

Quindi in relazione alle caratteristiche del problema che bisogna analizzare, il numero di blocchi RC tipicamente varia da uno a due, poiché un numero più elevato di blocchi comporta un sforzo computazionale importante senza un analogo significativo aumento della accuratezza del modello.

Per cui il modello con un singolo blocco RC è adeguato a rappresentare con adeguata accuratezza molti dei problemi di rilevanza di tipo industriale, e il modello viene qui adottato in questa trattazione. [8]

Il circuito elettrico di tale modello diventa allora:

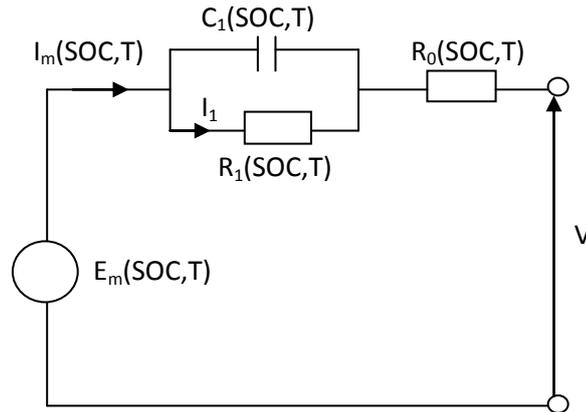


Figura 56: Circuito equivalente della batteria al litio, o circuito di Thevenin [8]

Con R_0 che modella la resistenza interna dello ione di litio mentre il parallelo tra la capacità ed la resistenza R_1 e C_1 ha il compito di modellizzare il processo di diffusione dello ione di litio; questo parallelo permette di riprodurre il comportamento dinamico della batteria, ossia l'andamento della tensione durante i transitori dovuti alle variazioni di carico.

Si ricorda che E_m, R_1, C_1, R_0 sono tutti componenti del circuito che devono essere determinati e che sono funzione dei parametri SOC e della temperatura dell'elettrolita θ .

2.9.2.1. Modello termico per la valutazione della temperatura θ [8]

Per quanto riguarda la temperatura dell'elettrolita, è necessario che essa sia valutata in modo più preciso possibile in quanto come già più volte ripetuto i componenti del circuito elettrico sono funzione di tale parametro, per cui un'errata stima della temperatura comporterebbe di riflesso un'errata stima dei valori dei componenti del circuito.

Il metodo di determinazione della temperatura interna è uguale a quello relativo alle batterie piombo-acido (d'altronde il modello elettrico è uguale), per cui si riporta qui lo stesso procedimento di determinazione di θ .

La batteria al suo interno presenta componenti di una certa grandezza ed è facile dedurre che la temperatura interna sia diversa da punto a punto. Tuttavia è pensabile di dedurre un unico valore della temperatura equivalente interna della batteria. [8]

La temperatura la si può determinare attraverso un'equazione differenziale nel dominio del tempo, riportata qui sotto:

$$C_{\theta} \frac{d\theta}{dt} = -\frac{\theta - \theta_a}{R_{\theta}} + P_s \quad [8]$$

Equazione che può essere riscritta esplicitando la temperatura θ e scriverla nel dominio delle trasformate di Laplace s:

$$\theta = \frac{P_s R_{\theta} + \theta_a}{1 + R_{\theta} C_{\theta} s} \quad [8]$$

Dove:

- C_{θ} è la capacità termica della batteria $\left[\frac{J}{m^3 K}\right]$;
- θ è la temperatura dell'elettrolita $[^{\circ}C]$;
- θ_a è la temperatura dell'ambiente (normalmente aria) che circonda la batteria $[^{\circ}C]$;
- R_{θ} è la resistenza termica che si ha tra la batteria e l'ambiente circostante $\left[\frac{W}{m^2 K}\right]$;
- P_s è il calore che viene generato all'interno della batteria dalla conversione di energia elettrica in energia chimica $[W]$;

2.9.2.2. Capacità della cella e stato di carica SOC [8]

La capacità della cella (intesa come quantità di carica (Ah) estraibile dalla batteria) dipende da un certo numero di fattori, tra cui:

- corrente media di scarica e tempo di scarica;
- temperatura media interna;
- valore della tensione a fine scarica;
- presenza e intensità dell'auto scarica;
- numero di cicli di carica-scarica che la cella ha subito (invecchiamento);

Nel caso consideriamo il funzionamento della batteria in un breve periodo di tempo, la lista dei fattori da cui dipende la capacità della cella può essere ristretta a:

- corrente media di scarica e tempo di scarica;
- temperatura media interna;

quindi si può esprimere la capacità come $C_Q = C_Q(I, T)$.

Per quanto riguarda invece lo stato di carica SOC, la definizione comunemente data è:

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_Q} \quad [8]$$

Dove C_Q è la capacità della cella corrispondente alla temperatura e alla corrente di scarica considerata, mentre Q_e è la carica estratta dalla batteria dal tempo $t=0$ quando la batteria è totalmente carica, al tempo t . Ossia Q_e si definisce come l'integrale nel tempo della corrente di scarica:

$$Q_e = \int_0^t I_m(\tau) d\tau \quad [7]$$

In questo tipo di batteria, la determinazione in tempo reale del SOC è facilmente ottenibile visto che si trascura totalmente la corrente che scorre nel ramo parassita (che per chiarezza nello schema circuitale è stato tolto), quindi basta una semplice integrazione temporale della corrente di scarica per ottenere una stima accurata dello stato di carica. Questo non poteva essere fatto nelle batterie piombo-acido a causa della corrente I_p che circolava nel ramo parassita.

Il problema con l'utilizzo dell'integrale della corrente della batteria è che questa valutazione è soggetta a diverse cause di errori che si accumulano nel tempo, ossia:

- rumore e gli errori sulla misura della corrente (tra cui la precisione del sensore, risoluzione, conversione analogico-digitale, errori di arrotondamento);
- errori dovuti all'integrazione numerica;
- errori dovuti alla efficienza coulombica della batteria non propriamente uguale al 100%, anche se quest'ultima si aggira intorno al 99% (ciò significa che in realtà la corrente $I_p \neq 0$).

Pertanto vanno previsti alcuni mezzi per la correzione degli errori di integrazione.

2.9.2.3. *Determinazione dei parametri dei componenti del circuito equivalente* [8]

Come già detto precedentemente ogni componente del circuito è funzione dello stato di carica e della temperatura:

$$\begin{aligned} E_m &= E_m(SOC, T) \\ R_0 &= R_0(SOC, T) \\ R_1 &= R_1(SOC, T) \\ C_1 &= C_1(SOC, T) \end{aligned}$$

Un metodo molto utilizzato per determinare il legame tra i componenti del circuito e il SOC e θ è il seguente: la batteria viene prima di tutto caricata, successivamente viene sottoposta ad una serie cicli di scarica parziali, intervallati da intervalli di tempo in cui la batteria viene lasciata a "riposo".

Nel grafico sottostante si può notare l'andamento della tensione misurata della batteria (rossa) e l'andamento della corrente di scarica (verde).

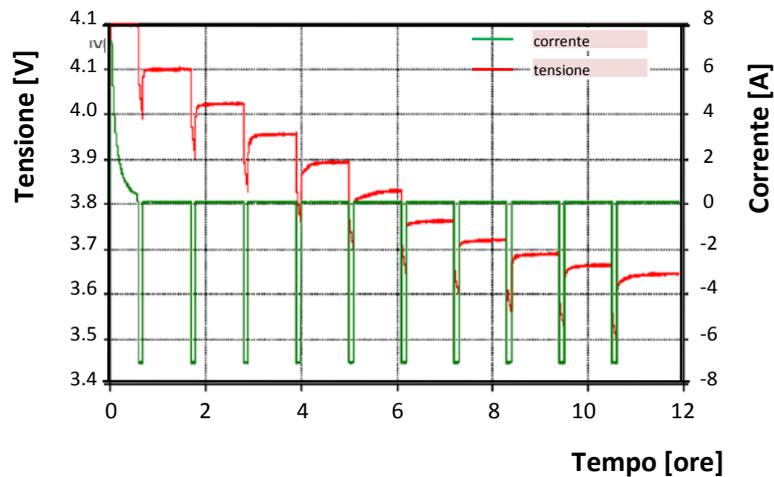


Figura 57: Test sperimentale per la determinazione del legame OCV-SOC; VERDE: corrente [A], ROSSO: tensione [V]; nell'ascissa è riportato il tempo [s] [8]

Alla fine di ogni impulso di scarica, dopo un certo tempo, la tensione è indipendente dalla corrente della batteria precedente, assume un valore sostanzialmente costante e per questo può essere considerata una buona stima della OCV quindi è una buona indicazione dello stato di batteria di carica.

Il test mostrato in Figura è in grado di dare molte informazioni sulla batteria. Questo tipo di test solitamente viene chiamato col nome Multiple-Step Test (MST).

Questa prova può essere eseguita esattamente come è riprodotta in Figura, o partendo da una batteria completamente scarica e ricaricata utilizzando cicli di carica duali a questi appena mostrati.

Pertanto, il MST può essere basato anche su fenomeni di ricarica della batteria.

Dalla conoscenza della corrente assorbita dalla batteria ad ogni passo e la misura della relativa tensione di riposo la curva di correlazione mostrata qui sotto può essere derivata.

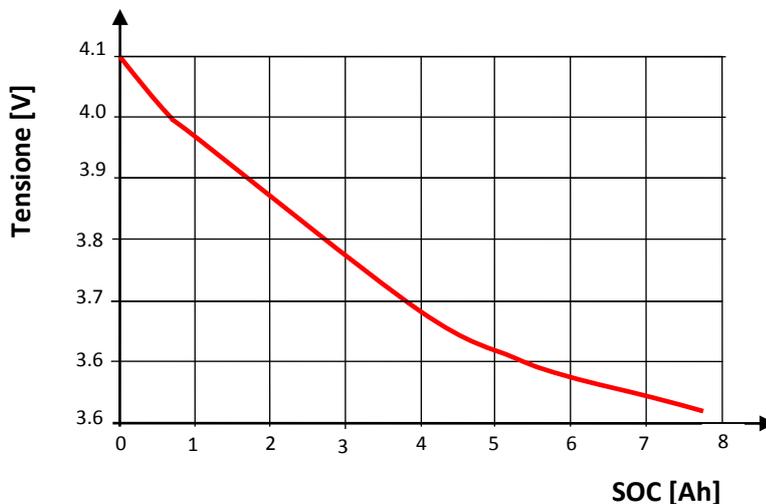


Figura 58: Curva di correlazione OCV-SOC per una batteria al litio, dai risultati di figura precedente

Una cosa di cui tenere conto è che quest'ultimo grafico ha una funzione molto importante. Quando la batteria usata mostra una correlazione OCV-SOC del tipo illustrato in Figura 58, monotona decrescente questa curva è un modo molto efficace e semplice per correggere gli errori SOC accumulati durante l'integrazione in corso.

Un metodo per determinare i valori dei componenti del circuito elettrico consiste nell'utilizzare metodi dei matematici di interpolazione.

L'idea di base è quella di sottoporre la batteria ad un regime di scarica come quella rappresentata in Figura 57, e di valutare i valori dei componenti del circuito solamente in corrispondenza di determinati valori dello stato di carica SOC e di memorizzare in tabelle questi valori. Solitamente si fa in modo di calcolare i valori per non più di 6 o 7 valori diversi di SOC, questo perché altrimenti il metodo poi richiede un costo computazionale troppo elevato e quindi un tempo di calcolo molto alto.

Questa procedura di scarica della batteria con conseguente calcolo dei valori dei parametri a diversi livelli di SOC viene eseguita mantenendo la batteria ad una temperatura costante durante tutta la durata della scarica. Tuttavia ogni volta che si ripete la procedura di misurazione dei valori e quindi si ripete la scarica della batteria si modifica la temperatura a cui è sottoposta la batteria.

È bene chiarire che questa procedura viene fatta totalmente in modo automatico e informatizzato, ad esempio attraverso il tool di *Matlab: Simulink Design Optimisation*.

Utilizzando *Simscape* si rappresenta mediante uno schema a blocchi il circuito elettrico equivalente della batteria che si vuole modellizzare. Nella Figura 60 è riportato il blocco con cui si rappresenta ciascuno degli elementi resistivi del circuito.

Invece in Figura 61 è rappresentato il circuito di carica della batteria. [8]

Si riportano qui sotto gli schemi di tali circuiti:

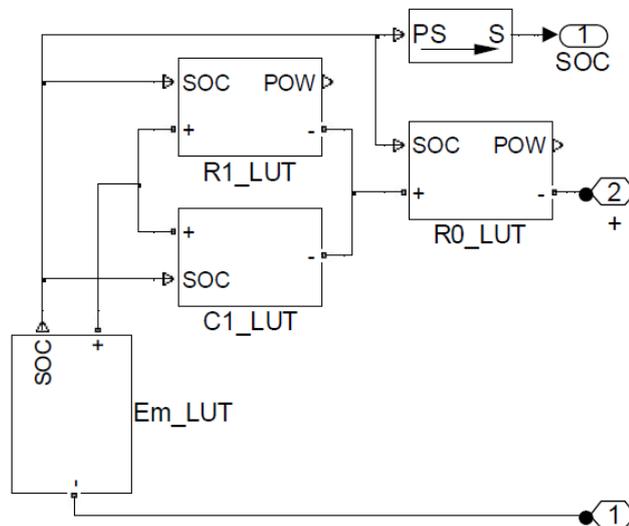


Figura 59: Circuito equivalente elettrico a singolo blocco RC costruito con schema a blocchi Simscape [8]

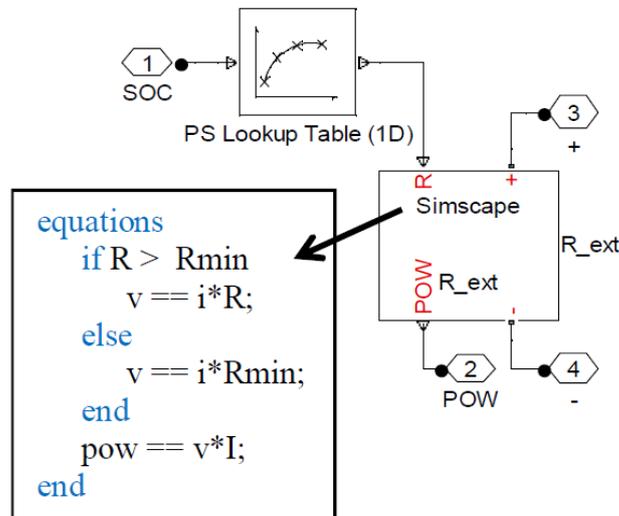


Figura 60: Schema Simscape dell'elemento resistivo del circuito a resistenza variabile con relativo codice di linguaggio Simscape [8]

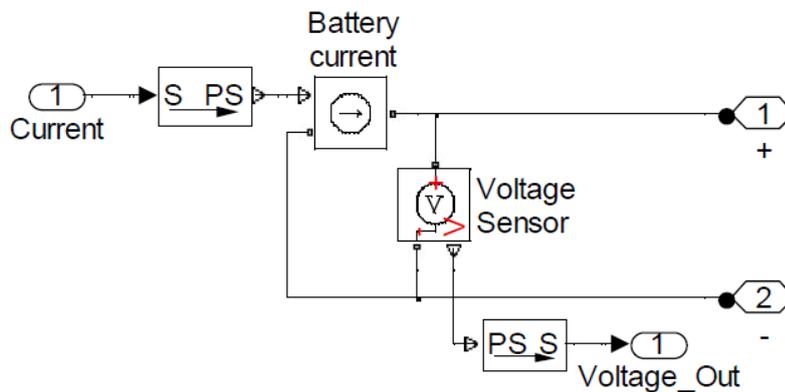


Figura 61: Schema Simscape del circuito di carica della batteria [8]

La procedura di valutazione dei valori dei componenti del circuito è totalmente automatica, per ciascuna delle diverse temperature scelte, la curva di scarica viene riprodotta mediante il modello Simscape che sfrutta il circuito elettrico di Figura 59 e i valori calcolati vengono memorizzati dall'elaboratore.

Per creare queste tabelle di dati, Simulink Design Optimisation simula il profilo di scarica in Simscape e contemporaneamente compara la tensione della batteria simulata con quella sperimentale, e mediante un procedimento iterativo di affinamento dei valori simulati rispetto a quelli sperimentali arriva a determinare in modo molto accurato i valori del circuito. Questo procedimento si può capire in modo semplice attraverso il diagramma a blocchi qui riportato.

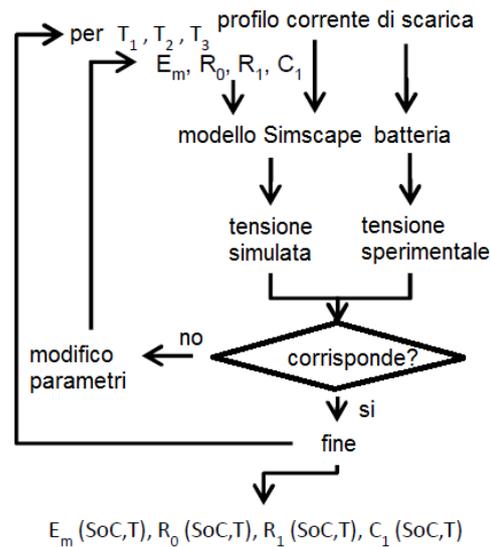


Figura 62: Diagramma a blocchi della procedura di stima dei parametri [8]

Questo metodo permette di avere una serie di valori di ciascun componente del circuito per differenti livelli di carica della batteria, e inoltre anche per 2 o 3 temperature diverse. Mediante poi procedimenti di interpolazione è quindi possibile determinare i valori dei parametri per qualsiasi valore di stato di carica e di temperatura della batteria.

2.9.2.4. Correlazione tra circuito elettrico e batteria vera

Come per la batteria al piombo-acido, nello schema elettrico proposto per la modellazione si riesce a trovare una corrispondenza tra i vari componenti del circuito e i fenomeni che avvengono realmente all'interno della batteria. Analogamente alla batteria al piombo si può affermare che:

- R_0 è la resistenza associata alle parti metalliche interne e degli elettrodi e dell'elettrolita, e determina la caduta di tensione istantanea ai morsetti della batteria nel istante in cui comincia la scarica.
- C_1 è la capacità relativa al doppio strato elettrico, ossia la struttura che si origina all'interfaccia elettrodo-elettrolita, in corrispondenza della quale si instaura un trasferimento di carica elettrica accompagnato dallo svolgersi di semireazioni redox. In questa zona, che per semplicità possiamo pensare ad uno strato piano di spazio, si forma un ammasso di carica elettrica.

Questa concentrazione di carica ammassata tra due strati piani di materiali diversi, sottoposti a tensioni diverse ricorda il concetto di capacità, tanto che questo effetto viene appunto chiamato *capacità del doppio strato elettrico*. C_1 tiene in considerazione entrambe le capacità: sia quella relativa all'elettrodo positivo sia quella relativa all'elettrodo negativo, inoltre considera eventuali altre capacità, come quelle eventualmente presenti e dovute all'adsorbimento, o alla presenza di pellicole passive come il SEI.

- R_l è la resistenza che si forma tra gli elettrodi e l'elettrolita e che è associata ai fenomeni della sovratensione di reazione e della sovratensione di diffusione.

2.9.3. Altri modelli elettrici equivalenti presenti in letteratura [5]

5.9.3.1. *Il modello DP* [5]

Sulla base dell'analisi di test delle caratteristiche di una batteria agli ioni di litio, si può osservare chiaramente il fenomeno della polarizzazione, la quale a sua volta determina una sovratensione. La caratteristica di polarizzazione può essere simulata dal modello precedente fino ad certa misura. Questo perché come già spiegato esistono due tipi di polarizzazione che intervengono durante i fenomeni di carica e scarica: la polarizzazione di concentrazione (che porta alla sovratensione di concentrazione o diffusione) e la polarizzazione elettrochimica (che comporta una sovratensione di attivazione o di reazione) le quali fanno sì che il modello proposto determini una simulazione imprecisa nei momenti di fine carica o scarica. Un modello di circuito che permette di tener conto con maggior precisione della polarizzazione è quello riportato nella Figura sottostante.

Tale modello viene definito di doppia polarizzazione (DP), e si usa per migliorare la descrizione delle caratteristiche di polarizzazione e simulare la polarizzazione di concentrazione e la polarizzazione di reazione in modo separato.

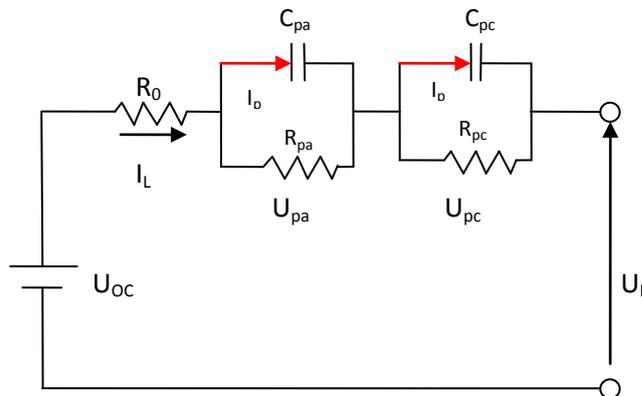


Figura 63: Schema del circuito DP [5]

Il modello DP è composto da:

- Il generatore di tensione a circuito aperto U_{oc} ;
- Le resistenze interne quali la resistenza ohmica R_o che rappresenta le resistenze dovute agli elettrodi, ai contatti metallici e all'elettrolita, che determina la caduta di tensione istantanea ai morsetti della batteria quando ad essi si collega un carico e comincia la scarica; le resistenze di polarizzazione, che sono rappresentate da R_{pa} per rappresentare la resistenza effettiva caratterizzante polarizzazione elettrochimica e R_{pc} per rappresentare la resistenza effettiva caratterizzante la polarizzazione di concentrazione;
- le capacità C_{pa} e C_{pc} , che sono le capacità d'interfaccia tra l'elettrolita e l'elettrodo (che includono la capacità del doppio strato elettrico, e altri componenti capacitivi associati,

dovuti all'adsorbimento, alla presenza di pellicole passive come il SEI) e che sono utilizzate per caratterizzare la risposta transitoria durante il trasferimento di potenza da/alla batteria e per descrivere rispettivamente la polarizzazione elettrochimica e la polarizzazione di concentrazione.

Il blocco $R_a C_a$ è il blocco che determina la dinamica veloce della batteria, esso tiene conto degli effetti della cinetica della reazione riguardante il trasporto di carica, e anche degli effetti sulla superficie degli elettrodi (come la eventuale formazione del SEI).

Mentre il blocco $R_b C_b$ tiene conto dei fenomeni di diffusione della materia nell'elettrolita e nei materiali attivi della batteria, determina la dinamica lenta della batteria ed è caratterizzato da una costante di tempo che raggiunge la durata anche di alcune ore. [5]

U_{pa} e U_{pc} sono le tensioni attraverso C_{pa} e C_{pc} , rispettivamente.

I_{pa} e I_{pc} sono le correnti di deflusso del C_{pa} e C_{pc} , rispettivamente.

Il comportamento elettrico del circuito può essere espresso dal sistema di equazioni:

$$\begin{cases} U_{pa} = -\frac{U_{pa}}{R_{pa}C_{pa}} + \frac{I_L}{C_{pa}} \\ U_{pc} = -\frac{U_{pc}}{R_{pc}C_{pc}} + \frac{I_L}{C_{pc}} \\ U_L = U_{oc} - U_{pa} - U_{pc} - I_L R_o \end{cases} \quad [5]$$

Il modello a doppia polarizzazione (DP) proposto si basa sulle valutazioni del modello tradizionale di Thevenin aggiungendo un circuito RC supplementare a quest'ultimo, considerando e simulando la polarizzazione elettrochimica e la polarizzazione di concentrazione in modo separato.

2.9.3.2. Il modello RC [5]

Tale modello, come mostrato in Figura 64, si compone di due condensatori (C_c , C_b) e tre resistori (R_t , R_e , R_c). La capacità C_c , che è molto piccola, rappresenta gli effetti superficiali della batteria, infatti essa è chiamata *surface capacitor*. La capacità C_b invece, che è molto elevata, rappresenta la capacità della batteria di immagazzinare cariche elettriche e prende il nome di *bulk capacitor*.

Per quanto riguarda le resistenze: la R_e rappresenta la resistenza interna della batteria, la R_t riproduce la resistenza dei terminali della batteria, mentre la resistenza R_c , chiamata *capacitor resistor*, e la resistenza che modella il comportamento reale del *surface capacitor*.

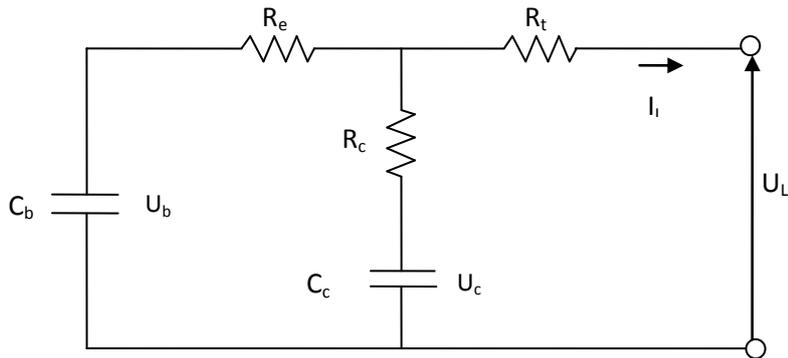


Figura 64: Schema del modello RC [5]

2.9.3.3. Il modello PNGV [5]

Tale modello di batteria al litio è stato presentato dal consorzio PNGV (Partners of New Generation of Vehicles), il quale è formato da agenzie federali statunitensi e dalle principali case automobilistiche americane. Questo tipo di modello ha come struttura base il modello di Thevenin, con l'aggiunta di un ulteriore condensatore C_p , che serve a rappresentare il cambiamento della tensione V_{oc} quando la batteria è connessa ad un carico. In altre parole la tensione di circuito V_{oc} , prima del collegamento con il carico, e pari alla tensione ai morsetti della batteria V_L . La V_{oc} in questa rappresentazione circuitale è una tensione costante, mentre la variazione della tensione viene rappresentata tramite il condensatore C_p .

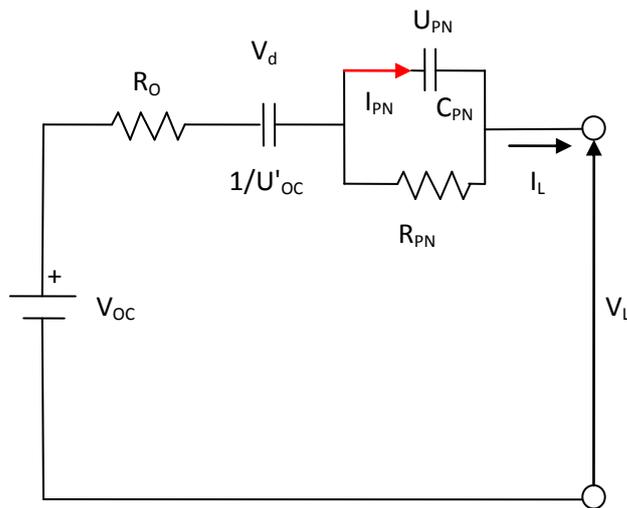


Figura 65: Schema del modello PNGV [5]

Per valutare l'accuratezza che ciascun dei quattro modelli qui proposti è in grado di fornire, mediante prove in laboratorio si è cercato di riprodurre l'andamento reale della tensione di una batteria agli ioni di litio, corrispondente ad una corrente di scarica che ha l'andamento riportato nella Figura sottostante.

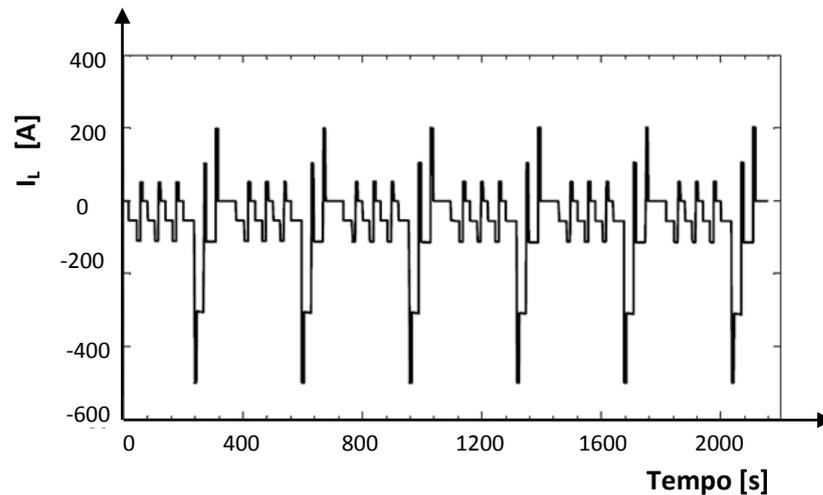


Figura 66: Profilo della corrente di scarica [5]

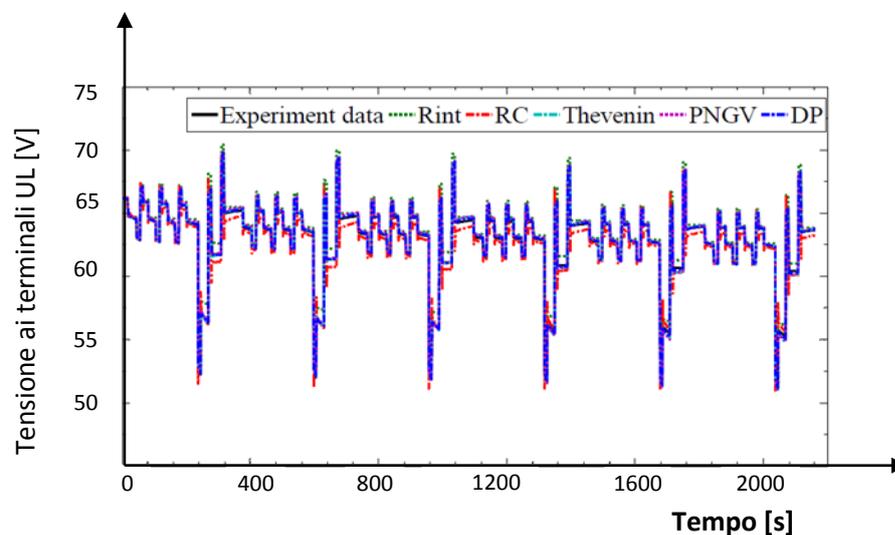


Figura 67: Profilo di tensione sperimentale e profili di tensione dedotti mediante i modelli proposti [5]

I modelli qui proposti sono sostanzialmente i modelli più utilizzati per la modellizzazione delle batterie al litio, ciascun modello ha delle proprie peculiarità che lo distinguono dagli altri, comunque si può affermare con sicurezza che i modelli normalmente più accettati e utilizzati sono il modello a singolo RC e il modello a doppio RC.

Questi due modelli infatti sono quelli che comunque garantiscono una maggiore precisione nella simulazione delle grandezze elettriche della batteria e garantiscono anche un più che buono rapporto tra l'accuratezza della simulazione e lo sforzo computazionale che essi comportano. [5] Quindi si può restringere il discorso e l'analisi sulle caratteristiche su questi due modelli appena citati.

Sperimentalmente si può constatare che il modello DP garantisce le migliori prestazioni dinamiche e dà una più accurata stima SOC. Tuttavia il modello tradizionale proposto (Thevenin) garantisce un errore massimo nella riproduzione delle della tensione rilevata sperimentalmente che non supera mai l'1%. Infatti dal grafico sottostante che descrive l'andamento temporale del valore dell'errore della tensione, si può notare che il circuito di Thevenin approssima molto bene l'andamento reale della tensione della batteria durante la scarica.

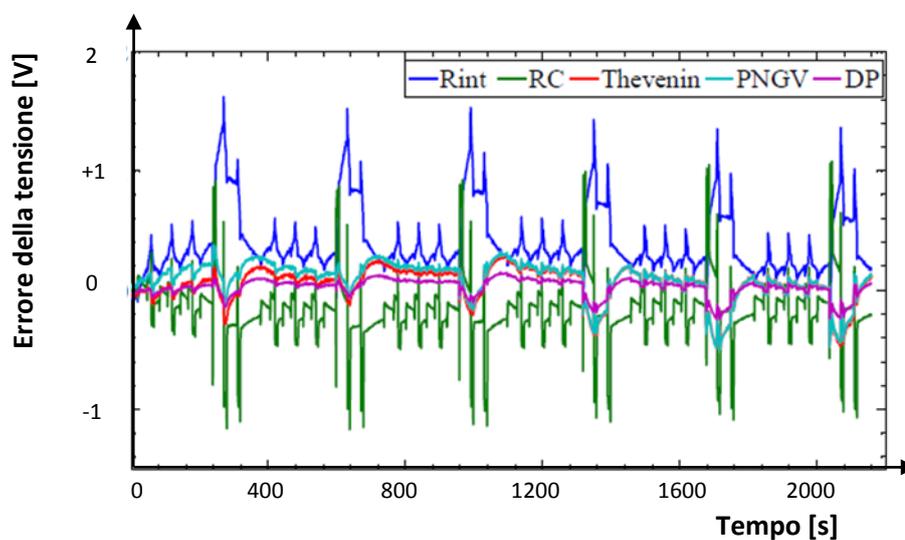


Figura 68: Curve dell' errore relativo alla differenza tra la tensione ai terminali sperimentale e quella simulata [5]

Anche per quanto riguarda la stima dello SOC, sia il modello con singolo RC e quello con doppio RC sono entrambi in grado di garantire un'ottima accuratezza, come si può notare nel grafico sottostante.

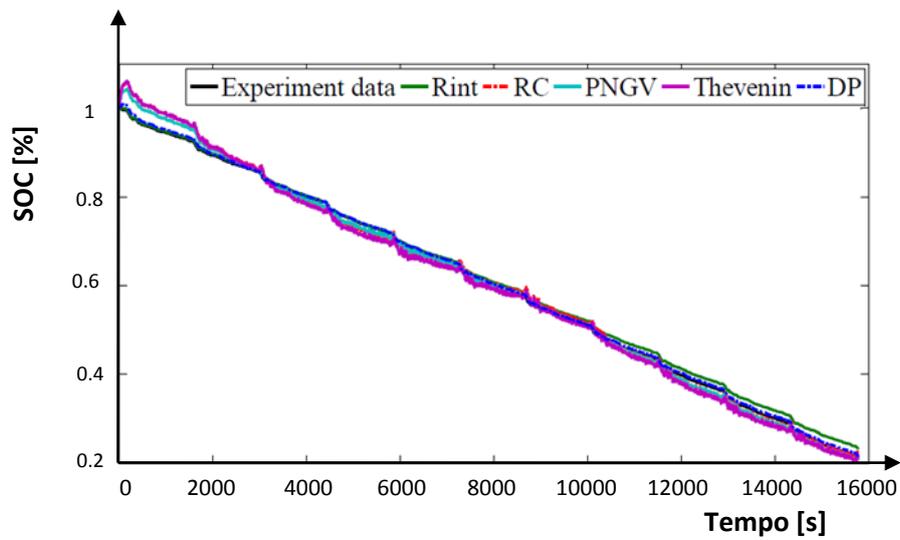


Figura 69: Andamento dello SOC sperimentale e dello SOC simulato mediante i vari modelli [5]

Se tuttavia si fa un'analisi più approfondita dei dati simulati da questi due modelli, in particolare ci si focalizza sull' intervallo di tempo in corrispondenza al fine della scarica della batteria, oppure a fine della carica della batteria, e si confrontano gli andamenti delle tensioni simulate e della tensione sperimentale, si può notare questo:[9]

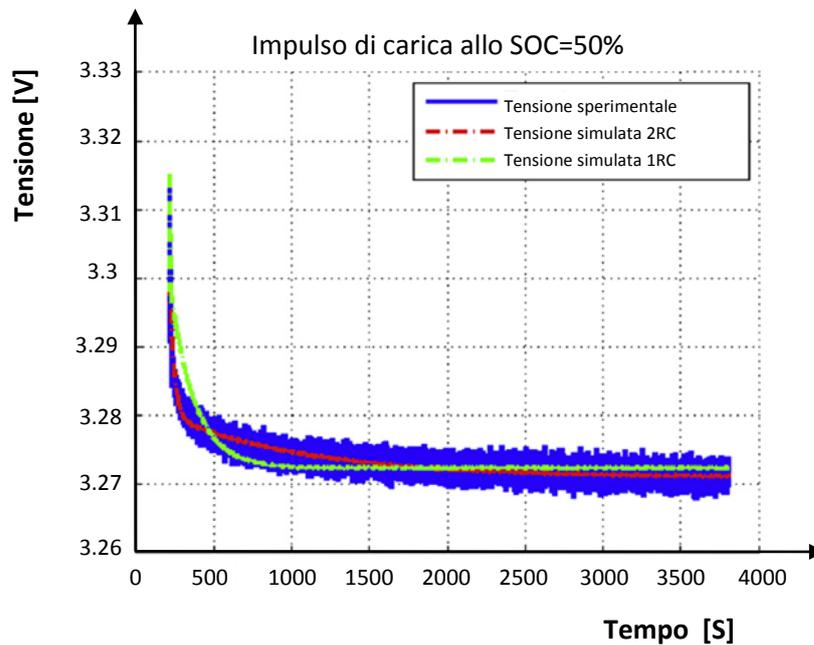


Figura 70: Andamento della tensione al termine del processo di carica. Confronto tra tensione sperimentale e le tensioni simulate [9]

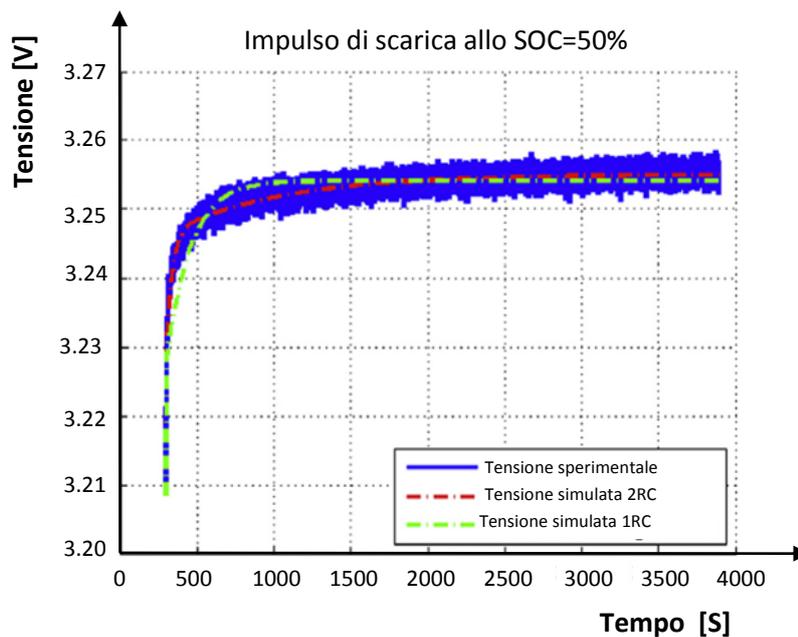


Figura 71: Andamento della tensione al termine del processo di scarica. Confronto tra dati sperimentali e i modelli [9]

Dai due grafici si nota chiaramente che il modello a due blocchi RC dà ottimo risultato anche durante la prima parte dei due transitori considerati. Ossia il modello DP garantisce una migliore risposta dinamica nella prima parte del transitorio che fa sì che la tensione stimata sia più aderente alla tensione sperimentale rispetto al modello di Thevenin. Tuttavia poi andando a regime anche il modello a singolo RC garantisce un'ottima riproduzione della tensione sperimentale. Si può pertanto concludere che il modello a due blocchi RC è in grado di mantenere un'ottima accuratezza, a spese di un maggiore costo computazionale rispetto al modello a singolo RC che garantisce un'accuratezza minore, in particolare in corrispondenza di dinamiche veloci della tensione ma comunque accettabile. Quindi la scelta di quale modello utilizzare non è così scontata e diretta, in quanto bisogna fare una valutazione che tenga conto dell'esigenza di avere simulazioni molto precise e l'esigenza di avere dati derivanti dalle simulazioni nel più breve tempo possibile.

2.9.4. Isteresi e circuito equivalente [10]

Precedentemente si è parlato del fenomeno dell'isteresi, particolarmente pronunciato nelle batterie al litio in particolare nelle LFP e nelle LMO. Questo fenomeno comporta il fatto che la tensione ai morsetti della batteria a circuito aperto durante la scarica sia mediamente minore della tensione fra gli stessi morsetti durante la carica. Questo lo si può vedere in modo chiaro nel grafico sottostante:

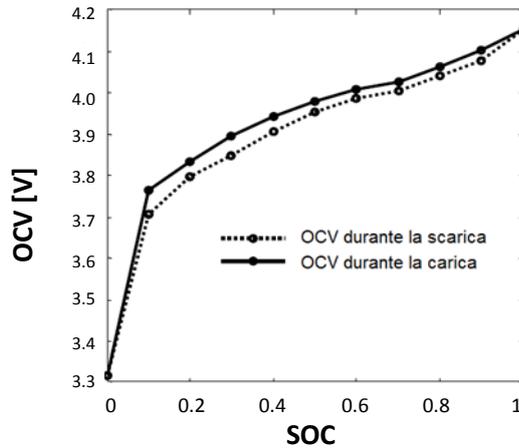


Figura 72: Tensione OCV durante la carica e durante la scarica di una cella al litio [10]

Questo avviene perché, sia durante la scarica che durante la carica il passaggio di corrente all'interno della batteria è ostacolato dalle resistenze interne della batteria, e se nel caso della scarica tali resistenze causano una diminuzione della tensione rispetto al valore del potenziale elettrochimico; durante la fase di carica la tensione ai morsetti sarà maggiore di tale potenziale per il fatto che le resistenze interne alla batteria si oppongono al passaggio di corrente. Gli andamenti della tensione che si vedono nella stessa figura sono diversi, questo significa che le resistenze interne che si hanno in fase di scarica sono diverse dalle resistenze interne che si hanno in fase di carica. Per cui si introduce qui un modello circuitale che tiene conto di questo fenomeno e lo modella in modo corretto.[10]

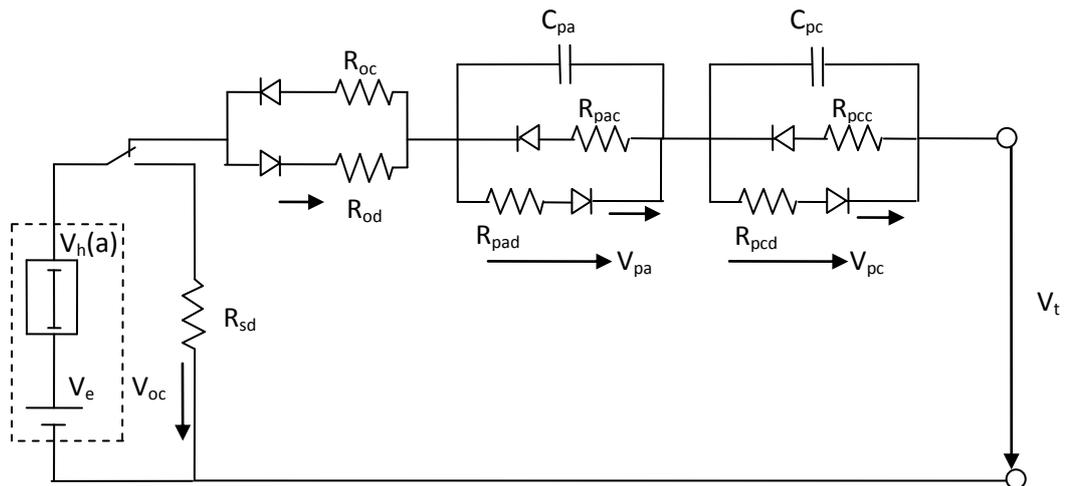


Figura 73: Schema elettrico del modello della batteria al litio che tiene conto dell'isteresi [10]

In tale circuito si possono individuare:

- 1) la tensione a circuito aperto V_{oc} , che si compone di un potenziale di equilibrio medio V_e e da una tensione di isteresi V_h ;
- 2) La resistenza interna R_i comprendente la resistenza ohmica R_o e le resistenze di polarizzazione R_{pa} e R_{pc} . R_{pa} rappresenta la resistenza associata alla polarizzazione di attivazione mentre R_{pc} rappresenta la resistenza associata alla polarizzazione di concentrazione;
- 3) Le capacità efficaci C_{PA} e C_{PC} , che vengono utilizzate per descrivere la polarizzazione di attivazione e polarizzazione di concentrazione, in particolare utilizzate per caratterizzare la risposta transitoria della batteria;

Inoltre, i diodi ideali sono aggiunti in modo che i parametri di resistenza diversi vengano usati durante la carica e la scarica, ossia la corrente, in funzione del suo senso di percorrenza, passa attraverso le resistenze corrispondenti alla scarica R_{pad} e R_{pcd} , oppure attraverso le resistenze corrispondenti alla carica R_{pac} e R_{pcc} .

Il comportamento elettrico del circuito può essere espresso dalle seguenti equazioni differenziali come segue: [10]

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{pa} = -\frac{V_{pa}}{R_{pa}C_{pa}} + \frac{I}{C_{pa}} \\ V_{pc} = -\frac{V_{pc}}{R_{pc}C_{pc}} + \frac{I}{C_{pc}} \\ V_h = -\alpha \text{sign}(I)(V_{h,max} + \text{sign}(I)V_h) \end{array} \right. \quad [10]$$

$$V_t = V_e + V_h - V_{pa} - V_{pc} - IR_o$$

dove I è la corrente che attraversa la batteria, $V_{h,max}$ rappresenta la tensione massima di isteresi della batteria in funzione del SOC, che è definito come s , e α è il coefficiente di isteresi, e V_t è la tensione della batteria. Inoltre, la tensione media a circuito aperto della batteria è considerata come il potenziale di equilibrio V_e .

BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 2

- [1] F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, M. Conte - "*Studio di fattibilità tecnica sull'applicabilità delle batterie al litio nelle reti elettriche – Stato dell'arte e limiti scientifici e tecnologici*", ENEA Report RdS/2010/233;
- [2] David Linden Thomas B. Reddy- "*HANDBOOK OF BATTERIES*", McGraw-Hill, Third Edition;
- [3] Massimo Ceraolo- "*Sistemi di accumulo elettrochimico*", dispense fornite dal Professore disponibili sulla sua pagina didattica;
- [4] Mehul Oswal, Jason Paul, Runhua Zhao - "*A comparative study of Lithium- Ion Batteries*", UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA, 2010/5/7;
- [5] Hongwen He , Rui Xiong and Jinxin Fan - "*Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach*", *Energies* 2011;
- [6] Yu Zhang, Ximing Cheng, Yuanqi Fang, Yilin Yin - "*On SOC estimation of lithium-ion battery packs based EKF*", Proceedings of the 32nd Chinese Control Conference, July 26-28, 2013, Xi'an, China;
- [7] Tarun Huria, Massimo Ceraolo, Javier Gazzarri, Robyn Jackey - "*High Fidelity Electrical Model with Thermal Dependence for Characterization and Simulation of High Power Lithium Battery Cells*", Electric Vehicle Conference (IEVC), 2012 IEEE International ;
- [8] Ceraolo, M., Lutzemberger, G., and Huria, T., "*Experimentally-Determined Models for High-Power Lithium Batteries*" SAE Technical Paper 2011-01-1365, 2011;
- [9] T. Huria, G. Ludovici, G. Lutzemberger - "*State of charge estimation of high power lithium iron phosphate cells*" , *Journal of Power Sources* Volume 249, 1 March 2014, Pages 92–102;
- [10] Caiping Zhang, Jiuchun Jiang, Weige Zhang and Suleiman M. Sharkh- "*Estimation of State of Charge of Lithium-Ion Batteries Used in HEV Using Robust Extended Kalman Filtering*", *Energies* 2012;
- [11] Fabio Bandiera - "*LE BATTERIE E LE INFRASTRUTTURE DI RICARICA DEI VEICOLI ELETTRICI*", tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica, Politecnico di Milano, 2013;

BATTERIE Na-BETA

Nei prossimi due capitoli si espongono due modelli di batterie che rientrano nella stessa famiglia di accumulatori, ossia la famiglia dei accumulatori Na-Beta.

Tale tipologia di accumulatori è caratterizzata dal fatto che il sodio liquido viene usato come componente chimico costituente l'elettrodo negativo.

Sono delle batterie che hanno trovato un certo sviluppo e una certa diffusione solo negli ultimi 20 anni, per cui sono ancora oggetto di studi e innovazioni tecniche.

Queste batterie a differenza delle altre viste nei capitoli precedenti, lavorano a temperatura estremamente più elevate, in un range di temperatura ottimale che va dai 280°C ai 360°C, per cui esse vengono anche definite "*batterie ad alta temperatura*".

Inoltre visto che per un corretto funzionamento di tali batterie è necessario che la loro temperatura sia mantenuta il più costante possibile, sono necessari dei sistemi ausiliari di riscaldamento collegati ad esse.

Per tale motivo esse trovano un gran utilizzo in applicazioni di potenza abbastanza consistente, ad esempio all'interno di sistemi di generazione, distribuzione e trasmissione dell'energia elettrica, anche se esse vengono utilizzate anche per applicazioni non stazionarie, ad esempio, nei veicoli elettrici.

Altra caratteristica sostanziale che le differenzia dagli accumulatori visti in precedenza è l'utilizzo della beta-allumina (β -Al₂O₃) come elettrolita ceramico solido.

La sua struttura permette agli ioni di sodio di muoversi liberamente in direzione di conduzione, pertanto garantisce una alta conduttività ionica che risulta essere comparabile con quella dell'elettrolita di altre tipologie di batterie. Tuttavia la β -allumina pur essendo un'ottima conduttrice di ioni impedisce qualsiasi spostamento degli elettroni, che quindi non possono migrare da un elettrodo all'altro.

Fanno parte della famiglia Na-Beta:

- le *celle sodio-zolfo* (Na-S), che utilizzano sodio fuso;
- le *celle sodio-cloruro di nichel* (Na-NiCl₂) o celle ZEBRA che invece utilizzano cloruri metallici;

Vediamo ora, nei prossimi due capitoli, più in dettaglio queste due tipologie di batterie che fanno parte della famiglia delle Na-Beta.

CAPITOLO 3: BATTERIE SODIO-ZOLFO (NaS)

3.1. Informazioni generali sulle batterie NaS

Le basse densità energetiche che si riescono ad ottenere con gli accumulatori più tradizionali quali quelli al piombo o al nichel-cadmio, e l'utilizzo di materiali che sono costosi, scarsi in natura e in alcuni casi di importanza strategica (come il nichel), ha spinto, negli anni scorsi, molte aziende e molti ricercatori a cercare delle nuove coppie elettrochimiche formate da materiali economici e abbondanti in natura ma che garantiscano elevate densità di energia.

Il sodio è stato quindi individuato come un ottimo materiale da utilizzare come elettrodo nelle celle perché è economico, abbondante in natura, non tossico, ha un'alta densità di carica gravimetrica, e ha un potenziale elettrochimico molto negativo ($E_0 = -2,71$ V).

Negli anni 60' di conseguenza viene individuata una nuova coppia elettrochimica: la coppia sodio-zolfo.

Si è subito visto che affinché tale coppia elettrochimica potesse garantire il massimo delle prestazioni era necessario utilizzare lo zolfo e il sodio allo stato liquido (e perciò a temperature sensibilmente superiori a quella ambiente).

Il problema associato allo sviluppo della nuova tipologia di cella era rappresentato dal "separatoro" situato fra i due elettrodi, sodio e zolfo, che deve permettere la conduzione ionica (per poter avere nel circuito esterno un passaggio di corrente) impedendo contemporaneamente la conduzione degli elettroni (altrimenti si avrebbe un corto circuito fra i due elettrodi). Gran parte degli sforzi di sviluppo di questa cella sono stati dedicati proprio alla struttura e al materiale del separatore.

Negli anni 80' è stato messo a punto un materiale ceramico di nuova concezione, la "beta-allumina" che, con successivi graduali miglioramenti, rappresenta ancora oggi la soluzione usata in queste celle.



Figura 74: Celle sodio-zolfo

La tecnologia delle batterie Sodio-zolfo (NaS), trova le sue origini con le applicazioni di tipo veicolare a partire dagli anni '60 del secolo scorso. Verso la fine del 1970 è stata sviluppata una

prima serie di accumulatori sodio-zolfo ad elevata tecnologia, per applicazioni che vanno dalle comunicazioni satellitari ad applicazioni stazionarie ad elevata energia. Durante i primi anni '80, la Tokyo Electric Power Company (TEPCO) ha scelto la tecnologia delle sodio-zolfo come mezzo preferito per lo stoccaggio di energia nell'ambito degli impianti idroelettrici.

Negli anni successivi la TEPCO ha individuato nello sviluppo del separatore ceramico il punto focale per il miglioramento delle prestazioni di tale batteria, soprattutto nel campo delle applicazioni di potenza stazionarie. Di conseguenza si è affidata alla partecipazione del costruttore di isolatori *NGK Ltd. (NGK)*. Dopo un ampio programma di sviluppo, test e di dimostrazioni, TEPCO e NGK hanno iniziato a commercializzare con successo la tecnologia in Giappone dall'aprile 2002 con il marchio batteria "NaS". [1]

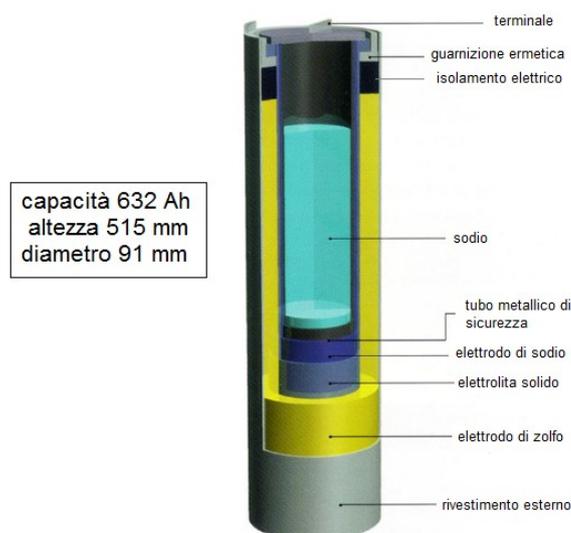


Figura 75: Rappresentazione sezionata di una cella sodio-zolfo

La cella NaS sviluppata dalla NGK è illustrata nella Figura 75. Come si può notare la cella presenta una struttura stratificata. L'elettrodo negativo composto da sodio liquido si trova nella parte centrale della cella, ed è circondato o meglio contenuto all'interno del tubo di β "-allumina, che funge da elettrolita solido e che permette il passaggio ionico.

La β "- allumina, che assume la cosiddetta forma a bicchiere, a sua volta è circondata dall'elettrodo positivo di zolfo.

All'interno di tale elemento tubolare è presente un rivestimento metallico che permette di evitare sovracorrenti e temperature elevate in caso di danneggiamento allo strato di β "-allumina. L'elettrodo positivo si presenta nel normale funzionamento nello stato liquido ed è situato nella zona compresa tra il contenitore metallico esterno della cella stessa ed il tubo formato dall'elettrolita.

Quando la batteria è carica il sodio liquido riempie il serbatoio centrale. Quando la cella viene invece scaricata, il sodio liquido viene convogliato attraverso un anello stretto tra la superficie interna del elettrolita solido e il tubo di sicurezza. Il tubo di sicurezza serve per controllare la quantità di sodio e di zolfo che possono potenzialmente venire a contatto nell'evento improbabile che il tubo di β "-allumina si rompa.

Il volume dei reagenti potenziali è limitato a quello contenuto nell'anello tra il tubo di elettrolita e il tubo di sicurezza, impedendo la generazione di calore sufficiente a rompere la cella. [1]

Questa struttura di cella viene definita *a sodio centrale* ed è la struttura più utilizzata per la costruzione delle celle NaS.

Tale struttura presenta alcuni vantaggi: [2]

- Potenziale molto elevato per cella e grande affidabilità delle batterie;
- Elevata potenza e densità di energia;
- Maggiore sicurezza della batteria come conseguenza di un elevato grado di partizionamento dei materiali reattivi;
- Flessibilità necessaria per soddisfare una vasta gamma di applicazioni;
- Grande tolleranza agli shock termici e meccanici;

Oltre ad avere l'elettrolita solido, un'altra caratteristica peculiare di questa di questa tecnologia è quella di avere una di temperatura di lavoro che si aggira attorno ai 300-350°C, necessari sia per mantenere allo stato fuso i materiali degli elettrodi, sia per aumentare la conducibilità dell'elettrolita. Per tale motivo tale batteria viene anche chiamata *batteria ad alta temperatura*.

Alla temperatura di circa 350 °C la resistività ionica dell'elettrolita ceramico è di circa 5-6 Ω per cm, molto vicino ai valori di resistività tipici degli altri elettroliti acquosi in commercio. Inoltre a tale temperatura sia il sodio sia lo zolfo si trovano allo stato liquido, in quanto la temperatura di fusione dei due elementi è rispettivamente 97.8°C e di 115.2 °C. [7]

Il punto di forza di questa tecnologia è l'energia specifica molto più elevata di quella degli accumulatori con elettrolita acquoso (circa quattro volte quella di un accumulatore al piombo), per tale motivo essa ha visto, a partire dagli anni '70, una notevole attività di ricerca e sviluppo principalmente per applicazioni su veicoli elettrici (ci sono state comunque applicazioni sperimentali anche nello stazionario).

Trattandosi, come già detto, di una batteria ad alta temperatura essa ha bisogno di una coibentazione termica particolarmente efficace per diminuire il più possibile la dispersione termica. Essa è inoltre dotata di un sistema di riscaldamento interno che si attiva quando la temperatura scende sotto un certo valore limite. Con la batteria a riposo l'autonomia termica può essere di qualche giorno ma non è infinita. Questo costringe il sistema di riscaldamento ad essere attivo e a collegare la batteria alla rete elettrica per alimentarlo.

Un'altra caratteristica molto importante è che la risposta dinamica della cella sodio-zolfo è molto veloce e rende la batteria particolarmente adatta ad applicazioni di Power Quality.

Le caratteristiche principali di questo tipo di batteria sono: [3]

- Numero di cicli di vita elevato;
- Elevata energia e buona densità di potenza;
- Il rendimento amperometrico praticamente unitario, grazie alla mancanza di reazioni parassite;
- L'assenza di auto scarica, grazie al fatto che l'elettrolita solido è un perfetto isolante elettronico, questo comporta che la batteria abbia un'efficienza coulombica pari al 100%;
- La capacità della cella è indipendente dal regime di scarica e dalla temperatura;
- Funzionamento della batteria flessibile;
- Le prestazioni della batteria non sono influenzate dalla temperatura ambiente per il fatto che lavora a temperature maggiori di 250°C e grazie anche all'elevata coibentazione termica;
- Necessità di un sistema di gestione della temperatura interna;
- Assenza di effetto memoria;
- Potenzialmente più economiche rispetto ad altre batterie di analoghe prestazioni;

Parametri	Modulo E50 PS	Modulo G50	Modulo PQ50
Tensione [V]	64 o 128	64 o 128	640
Temperatura di lavoro [°C]	290-360	290-360	290-360
Numero di celle	384	320	320
Disposizione celle (s=serie, p=parallelo)	(8s×6p) ×8s (8s×12p) ×4s	(8s×5p) ×8s (8s×10p) ×4s	320s
Capacità nominale [kWh]	430	360	360
Potenza nominale [kW]	50	50	50
Potenza massima [kW]	100 kW × 2h	100 kW × 2h	250 kW × 30h
Efficienza energetica del sistema [%]	85	85	85
Perdite termiche in stand-by [kW]	3.4	3.4	2.2 kW se usato solo per PQ
Dimensioni [mm]	2270×1740×720	2270×1740×720	2270×1740×720
Peso [kg]	3500	3500	3500

Tabella 5: Caratteristiche di alcuni moduli NaS disponibili in commercio [4]

Nella Tabella sovrastante sono riportate in dettaglio le caratteristiche di alcuni moduli disponibili in commercio.

Le batterie NaS attualmente vengono utilizzate per la maggior parte nell'ambito dell'accumulo stazionario di potenza, e in tale ambito le tipologie costruttive di tali batterie possono sostanzialmente essere divise in due grandi categorie: [4]

- *I moduli di tipo PS* (moduli Peak Shaving, il sistema di accumulo è dimensionato per tagliare una parte dei picchi dei profili di carico), solitamente hanno un'energia specifica di circa 130 Wh/kg corrispondente ad una densità di energia di circa 160 Wh/l.
- *I moduli di tipo PQ* (moduli di Power Quality) hanno energie specifiche di 110 Wh/kg, possono erogare per pochi secondi picchi di potenza di 250 kW, pari a 5 volte la potenza nominale dell'accumulatore stesso, e hanno una potenza specifica di 100 W/kg.

Qui sotto si riporta la foto di una batteria NaS di tipo PS:



Figura 76: Batteria NaS di tipo PS

Il modulo PS è progettato per un lungo periodo di scarica ed è caratterizzato da una modesta caduta di tensione, mentre il modulo PQ è progettato per fornire elevati impulsi di potenza con tensione di scarica a partire da 0,9 Vpc.

Le differenze di design più importanti tra i due tipi di batterie riguardano i collegamenti tra le celle e la protezione elettrica. Le celle sono strettamente distanziate e connesse in serie e parallelo per quanto riguarda i moduli PS mentre sono connesse solamente in serie per il modulo PQ. Uno spazio vuoto è lasciato tra le pareti interne ed esterne del contenitore per gestire la perdita di calore.

Gli interstizi tra le celle sono riempite con sabbia, che funziona sia come materiale di imballaggio che come dissipatore di calore.[5]

La tensione a circuito aperto della cella totalmente carica a 350 ° C è 2.075 V.

La batteria zolfo-sodio solito lavora ad una temperatura compresa tra 300 ° C e 350 ° C, alla quale sodio e zolfo, nonché il polisolfuro prodotto dalla reazione si trovano allo stato liquido, il che contribuisce all'elevata reattività degli elettrodi. Pertanto, una batteria sodio-zolfo presenta elevata potenza e densità di energia, stabilità alla temperatura, bassi costi e buoni livelli di sicurezza.

L'energia specifica della batteria raggiunge 760 Wh / kg a 350 ° C, facendo sì che le dimensioni di tale batteria siano di circa un terzo dello spazio richiesto per la batteria al piombo per applicazioni commerciali simili.

Normalmente la capacità di queste celle attualmente in commercio varia da 10 Ah a 45 Ah, tuttavia in Giappone stanno sviluppando celle con capacità molto più grandi (300-600 Ah) che verranno utilizzate in applicazioni di tipo stazionarie per il livellamento del carico.

La batteria sodio-zolfo è vantaggiosa dal punto di vista ambientale, perché è completamente chiusa e sigillata, il che impedisce emissioni di sostanze potenzialmente tossiche durante il funzionamento, inoltre più del 99% dei materiali utilizzati per la costruzione della batteria può essere riciclato. Solamente il sodio deve essere maneggiato con cura in quanto materiale fortemente reattivo; inoltre queste batterie richiedono una limitata manutenzione periodica

Da un punto di vista operativo, le NaS garantiscono elevate efficienze di carica e di scarica, e una durata di vita di circa 15 anni, che ben più elevata di quella di altre categorie di batterie, quali per esempio, agli ioni di litio.

Anche se bisogna chiarire che il tempo di vita di una batteria è legato alle modalità di lavoro a cui è sottoposta, ossia esiste una relazione di proporzionalità inversa tra il numero di cicli di lavoro che la batteria riesce a completare nella sua vita utile e la profondità di scarica di tali cicli.

Il numero di cicli di vita che una cella NaS garantisce se sottoposta ogni volta a scarica totale si aggira intorno ai 2500. Allo stesso modo di altre tipologie di celle, anche per le sodio-zolfo tale limite di vita si allunga al diminuire della profondità di scarica nei vari cicli di funzionamento. [6]

Come si può vedere dal grafico sottostante, risulta infatti, che con cicli di scarica al 90% il limite di durata arriva a 4500 cicli, al 65% si raggiungono i 6500 cicli, fino a raggiungere i 40000 cicli per profondità di scarica non superiori al 20%. [6]

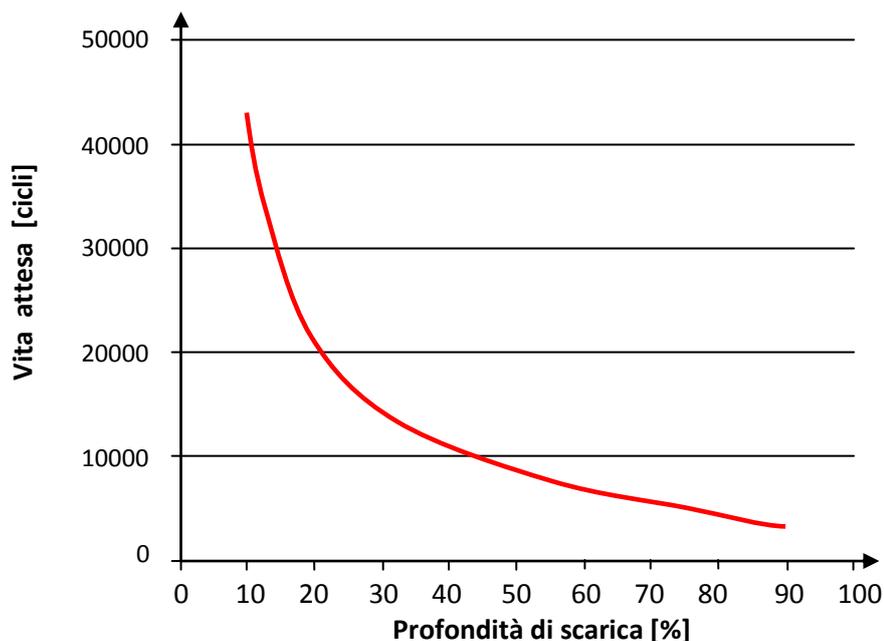


Figura 77: Vita attesa di una batteria NaS in funzione del regime di lavoro

Tuttavia, solitamente, si cerca di evitare di raggiungere la scarica totale delle celle anche per motivi legati alla alta corrosività del polisolfuri di sodio (Na_2S_3) e per evitare possibili sovra scariche locali dovute a disuniformità all'interno dei moduli contenenti le celle.

Questo fenomeno viene spiegato meglio nei prossimi paragrafi.

Il sistema di batterie NaS incorpora un sistema di conversione di potenza bidirezionale (PCS) per controllare la carica della batteria e la scarica, nonché un sistema di gestione della batteria (BMS) che protegge la batteria.

Il BMS comprende un relè di disconnessione che disconnette la batteria da qualunque carico a cui essa è collegata se il valore di un parametro della batteria è al di fuori del campo operativo predefinito che può dipendere esigenze applicative. I parametri controllati sono la temperatura, la corrente e la tensione di una serie di celle interne.

3.2. Design della batteria [3] [7]

Per le normali applicazioni a cui questa batteria è destinata, quasi sempre né la tensione né la potenza o la capacità di una singola cella è sufficiente per alimentare il carico a cui è collegata. Quindi è necessario collegare più celle in serie in modo tale che si riesca ad ottenere un valore di tensione accettabile per quel determinato carico.

Per ottenere invece valori di potenze erogabili elevate, si collegano poi più serie di celle in parallelo fra di loro. Questo ha l'effetto anche di aumentare anche la capacità della batteria. [7] Sono quindi adoperabili più soluzioni costruttive diverse, ognuna caratterizzata da dei vantaggi e svantaggi.

Lo schema più semplice di collegamento tra le celle è quello in serie, che come appena detto permette di accrescere la tensione disponibile della batteria.

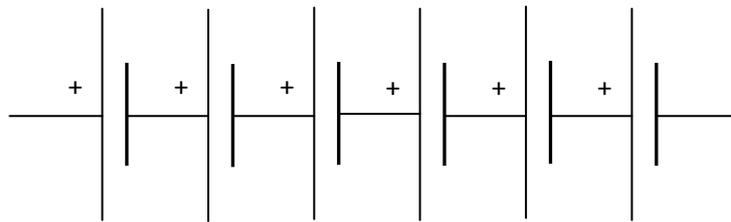


Figura 78: Schema rappresentativo delle celle collegate in serie [7]

In caso di guasto alle celle, varie possibilità devono essere considerate.

Se ad esempio, il guasto di una cella comporta l'interruzione del flusso di corrente elettrica sull'intera serie, tale cella rotta rende l'intero serie inutilizzabile e quindi anche la stessa batteria risulta fuori uso.

Quindi per evitare questo inconveniente, la soluzione tecnica adottata è quella di installare un dispositivo di cortocircuitazione che permette la circolazione del flusso di corrente attorno alla cella guasta, tale dispositivo deve essere installato su ogni cella che fa parte della batteria.

L'installazione di tali dispositivi comporta in caso di guasto di una cella, solamente una diminuzione della tensione ai morsetti della batteria pari alla tensione della singola cella che non funziona più. Questo dispositivo è sostanzialmente un cortocircuatore, e pertanto deve operare in modo estremamente affidabile onde evitare cortocircuitazioni premature.

Molta cura inoltre deve essere posta nel fare in modo che le singole celle che compongono la batteria abbiano lo stesso valore di capacità, in quanto differenze troppo grandi del valore delle capacità possono portare a fenomeni di sovraccarica o sovra scarica di quest'ultime, con le relative conseguenze negative per le celle stesse.[7]

Come già accennato, per ottenere un aumento della capacità e un aumento della potenza disponibile della batteria si procede a collegare più serie di celle in parallelo fra loro.

Un semplice schema indicativo della struttura è riportato nella figura sottostante. Tale schema viene chiamato schema del parallelo totale. [7]

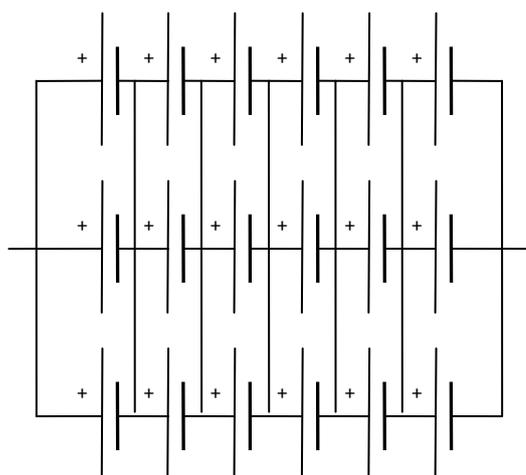


Figura 79: Schema rappresentativo del parallelo delle serie delle celle [7]

In questo caso, la resistenza di ciascuna cella guasta deve essere alta per prevenire la scarica delle celle "sane" rimanenti in parallelo. Poiché questa condizione non esiste quasi mai nella realtà, deve essere posto in serie con ciascuna cella un dispositivo, che fa sì che la cella guasta vada in una condizione di circuito aperto. Tale dispositivo deve comunque presentare una bassissima resistenza elettrica quando si trova nelle condizioni di riposo, ossia quando la cella funziona regolarmente.[7]

Un altro schema utilizzato per il collegamento delle celle è quello riportato nella Figura 80, nel quale i collegamenti in parallelo sono previsti ad intervalli frequenti e regolari lungo le serie. Questo schema fornisce un compromesso tra le prime due opzioni e può eliminare la necessità di utilizzare dispositivi di separazione delle celle guaste.

Il principale svantaggio di questa configurazione è che la rottura di una cella comporta la rimozione delle restanti celle della serie, insieme con il loro contributo alla energia della batteria. Inoltre, se si utilizzano celle di grande capacità, il numero di percorsi paralleli in una batteria è limitato, facendo sì che le celle della batteria diventino molto sensibili alla rottura. [7]

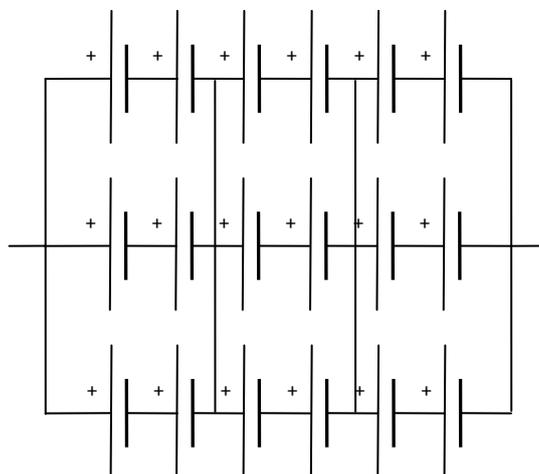


Figura 80: Schema di collegamento chiamato "matrice serie-parallelo" [7]

3.3. Elementi principali della cella [3] [7]

I principali componenti della cella NaS possono essere così definiti:

- *Elettrolita*: formato dalla beta allumina ($\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$), una ceramica solida, che ha funzione di conduttore per quanto riguarda gli ioni sodio, ma allo stesso tempo funge da isolatore per quanto riguarda gli elettroni, che per tale motivo non attraversano lo strato di elettrolita solido. La β'' -allumina è composta da carbonato di sodio (Na_2CO_3), nitrato di sodio (NaNO_3), idrossido di sodio e da ossido di alluminio (Al_2O_3) che vengono miscelati insieme ad una temperatura di circa 1497°C . È un composto non stechiometrico la cui composizione approssimata è $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ oppure $\text{Na}_2\text{O} * 11\text{Al}_2\text{O}_3$. [7]
Alle normali temperature di funzionamento la conduttività ionica della β'' -allumina è approssimativamente equivalente alla conduttività dei normali elettroliti acquosi usati nelle altre tipologie di batterie, ed a 350°C essa vale circa $0,4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.
Inoltre, questo componente è impermeabile ai reagenti fusi, in questo modo l'elettrolita funziona anche come un ottimo separatore per gli elettrodi di metallo fuso, evitando qualsiasi fenomeno di auto scarica della cella e garantendo così che quest'ultima abbia un'efficienza coulombica pari al 100%. In tutte le moderne celle NaS, l'elettrolita assume la forma di un tubo chiuso sul fondo, chiamata "*forma a bicchiere*".
- *Elettrodo negativo*: Questo componente contiene il sodio metallico liquido che viene ossidato elettrochimicamente durante la scarica, e dal conduttore metallico inerte per il trasferimento di corrente al terminale (collettore di corrente).
Il collettore di corrente è formato dall'asta metallica e dal contenitore metallico.
Il sodio è posizionato all'interno del tubo dell'elettrolita. Questa configurazione di cella è la preferita da tutti gli sviluppatori ed è definita a sodio centrale. Il contenitore metallico interno limita il flusso di sodio verso elettrolita, limitando inoltre la quantità di sodio che può venire a contatto con lo zolfo in caso mancata tenuta o anche di rottura dell'elettrolita. [3]
- *Elettrodo positivo*: Il componente di questo elettrodo è lo zolfo sotto forma di feltro di grafite, che si riduce durante la scarica, e da un collettore di corrente. Il collettore di corrente, consiste nel contenitore metallico esterno e da uno strato di carbonio o grafite compressi, che sono situati nello spazio tra l'elettrolita e il contenitore metallico. Le fibre di carbonio sono necessarie per la conduzione degli elettroni attraverso lo zolfo. [3]
- *Contenitore metallico esterno*: Questo componente facilita imballaggio e una manipolazione sicura della cella, e come noto inoltre funziona come un collettore di corrente. Nella cella a sodio centrale, il contenitore esterno deve resistere all'attacco corrosivo dei polisolfuri di sodio fusi (che sono il prodotto di reazione durante la scarica).
I materiali più resistenti alla corrosione che sono stati identificati per tale uso sono l'alluminio o il cromo. Solitamente l'involucro della cella è in alluminio rivestito internamente da una lega Fe-Cr 75. [3]
- *Guarnizioni*: per evitare che i reagenti interni della cella vengano a contatto con l'atmosfera esterna sono richieste delle guarnizioni ermetiche. A causa della elevata

temperatura di esercizio della cella e della presenza di liquidi corrosivi all'interno, la forma e i materiali utilizzati per la loro costruzione sono fattori molto importanti. Per questo tipo di celle sono necessari due tipi di sigilli: il primo che aderisce allo strato di β -allumina, e l'altro che aderisce ai collettori di corrente in metallo. I due componenti ceramici sono normalmente sigillati con vetro che è stabile rispetto al sodio, allo zolfo e ai polisolfuri di sodio, e ha inoltre un coefficiente di dilatazione termica simile a quello dei componenti ceramici. [3]

3.4. Applicazioni cella NaS [8]

Inizialmente i sistemi di batteria al sodio (quindi NaS e ZEBRA) sono stati sviluppati per l'alimentazione dei veicoli elettrici, ma durante gli ultimi 20 anni la batteria NaS ha perso terreno nei confronti delle ZEBRA per quando riguarda la propulsione elettrica ed il suo utilizzo si è incentrato maggiormente su applicazioni stazionarie di potenza di tipo industriali e commerciali, i fino a circa 50 MW / 400MWh per installazione.

Di seguito si dà un elenco di settori nei quali la batteria NaS è già utilizzata oppure rappresenta una valida scelta in un futuro prossimo come sistema di accumulo elettrochimico.

I principali campi di applicazione in cui le NaS trovano utilizzo sono: [8]

- *Sistemi alimentazione di emergenza:*

Dato il fatto che le interruzioni di corrente a causa di guasti o sovraccarichi sono frequenti nella maggior parte delle reti elettriche moderne, ciò rende necessario l'installazione di una fonte di energia ausiliaria per le infrastrutture ritenute critiche, che sia in grado di fornire l'alimentazione necessaria durante la perdita non pianificata di tensione.

Quindi le NaS, grazie alla loro elevata potenza e capacità intesa come Ah, possono rappresentare dei sistemi di alimentazione di emergenza in caso di mancanza di tensione di rete per l'illuminazione di sicurezza, per il controllo del traffico, per l'approvvigionamento idrico, per le comunicazioni durante e dopo gli eventi gravi quali calamità naturali.

Attualmente sistemi di batterie NaS con potenza dell'ordine dei MW, possono essere configurati per fornire fino a 8 ore di alimentazione in caso di emergenza.

- *Livellamento del carico:*

la batteria NaS può essere utilizzata dai gestori di rete nazionali come sistema di accumulo in grado di erogare energia ai carichi durante i periodi di picco della domanda da parte delle utenze, in modo tale da ridurre il carico sulla rete durante tali periodi; e di immagazzinare energia dalla rete durante i periodi di bassa domanda, che di solito si verifica nelle ore notturne.

Quindi, tali batterie servono ad attuare un "livellamento del carico" ossia far sì che la rete eroghi una potenza a sostanzialmente di valore costante alle utenze, indipendentemente dalle richieste di quest'ultimi, in quanto i picchi di potenza dei carichi vengono coperti con le NaS, ed eventuali surplus di potenza in rete rispetto a quella richiesta dai carichi viene immagazzinata in tali accumulatori.

Questo permette di ottimizzare le attività di generazione, trasmissione e distribuzione da parte del gestore di rete nazionale.

Tali tipologie di batterie sono state precedentemente denominate NaS PS (Peak Shaving).

I benefici derivanti dall'implementazione di questo sistema di accumulazione sono di ordine economico in quanto riguardano gli investimenti evitati o ritardati in aggiornamenti del sistema di grandi dimensioni per soddisfare il carico durante i periodi di maggiore richiesta che spesso avvengono solo per pochi giorni all'anno.

- *Regolazione della frequenza:*

In questo caso le batterie sodio-zolfo vengono utilizzate dagli operatori di rete per mantenere la stabilità e l'affidabilità di quest'ultima in corrispondenza a variazioni di alimentazione e della domanda da parte dei carichi. In particolare tali accumulatori possono essere utilizzati in funzione di attuare una regolazione di frequenza, ma anche come riserva di potenza attiva e di potenza reattiva.

Tali sistemi NaS sono particolarmente adatti alla regolazione di frequenza, che richiede la continua iniezione o assorbimento di potenza attiva per mantenere sostanzialmente paritari (una certa tolleranza) il valore della potenza assorbita dai carichi e il valore della potenza generata dai generatori di rete. Per cui la risposta istantanea e controllo preciso fanno sì che i sistemi NaS (con potenze dell'ordine dei MW) siano degli ottimi sistemi di regolazione di rete da affiancare alle convenzionali centrali di regolazione della frequenza.

Le batterie NaS utilizzate per questa funzione vengono denominate NaS PQ (Power Quality).

- *Sistemi di accumulo per impianti a fonti rinnovabili*

Negli ultimi anni, l'energia elettrica prodotta mediante l'utilizzo delle risorse rinnovabili ha visto un aumento sempre più marcato. Questo comporta degli aspetti positivi per l'ambiente, (ad esempio la produzione di energia senza emissione di gas serra), ma anche delle problematiche che interessano soprattutto i gestori di rete, ossia tali impianti a fonti rinnovabili sono tutti intermittenti e garantiscono limitati gradi di affidabilità per quanto riguarda la producibilità.

Perciò tali impianti hanno problemi di regolazione e gestione dell'energia prodotta, per cui anche in questo caso le batterie NaS possono svolgere un ruolo fondamentale nell'uso e nella gestione di tali impianti a fonti rinnovabili.

Esse sono in grado di gestire questi funzionamenti intermittenti, e grazie alla loro capacità di immagazzinamento di energia e di successiva erogazione, sono in grado di modulare e rendere più omogenea la fornitura di energia alle utenze, compensando il più possibile la fluttuazione del livello di potenza prodotto da tali impianti.

3.5. Chimica della cella [7]

Dopo una descrizione generale delle NaS vediamo con più attenzione le reazioni chimiche che avvengono all'interno della cella durante il suo normale funzionamento.

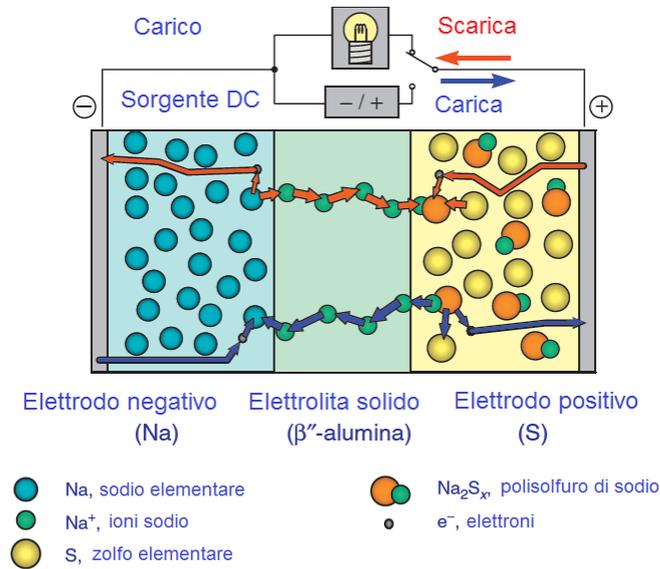


Figura 81: Schema semplificato della scarica e della carica all'interno di una cella NaS

Considerando la scarica di una cella su un carico qualsiasi si possono definire le seguenti reazioni chimiche:

- *All'elettrodo negativo* gli atomi di sodio si trasformano in ioni sodio positivi in quanto subiscono un'azione ossidante. Per cui la reazione chimica è:



Gli ioni sodio poi migrano verso l'elettrodo positivo, passando attraverso l'elettrolita. Il passaggio attraverso l'elettrolita può essere esemplificato attraverso la figura sottostante in cui è schematicamente rappresentata la struttura a strati sovrapposti della β''-allumina, e nel quale si vede chiaramente che gli ioni sodio passano attraverso gli interstizi tra questi strati in direzione parallela agli strati stessi.

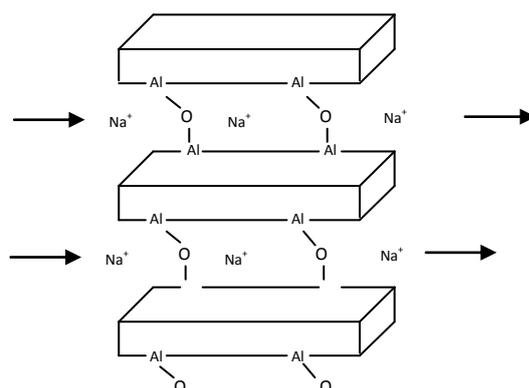


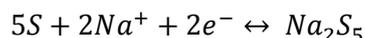
Figura 82: Struttura semplificata della β'' -allumina e meccanismo di propagazione dello ione sodio [7]

Gli ioni sodio dopo aver passato l'elettrolita ceramico arrivano:

- *all' elettrodo positivo*, dove reagiscono con gli atomi di zolfo i quali subiscono un processo di riduzione, tutto questo comporta la formazione di polisolfuri di sodio Na_2S_{5-x} . x indica il coefficiente stechiometrico dello zolfo, che aumenta con il procedere della reazione di scarica.

La reazione all'elettrodo positivo si può assumere che avvenga in 2 fasi distinte che avvengono l'una dopo l'altra:

la prima consiste nella reazione che porta alla produzione di Na_2S_5 immiscibile con il restante zolfo fuso, questo avviene secondo tale reazione:



Nella seconda fase il Na_2S_5 viene progressivamente convertito in polisolfuro di zolfo secondo la seguente relazione chimica:



Per cui si può affermare che la reazione totale che avviene all'interno della batteria è:



Ovviamente per quanto riguarda invece la carica della cella e le corrispondenti reazioni chimiche si può affermare che esse saranno inverse alle reazioni appena riportate per la fase di scarica.

La figura sottostante aiuta a capire ancora meglio la struttura interna della cella e la disposizione spaziale degli elementi che formano gli elettrodi.

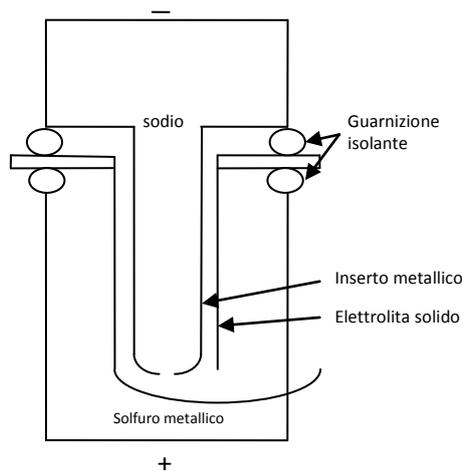


Figura 83: Sezione trasversale schematica di una batteria sodio-zolfo [7]

La sovraccarica della cella può causare danni del tubo dell' elettrolita solido, in particolare ad elevate tensioni (si può presentare la rottura della parete del tubo di β -allumina).

Fenomeni di sovra scarica invece determinano dei cambiamenti chimici irreversibili nell'elettrodo positivo, in particolare la produzione di Na_2S_3 determina fenomeni di corrosione all'interno dell'elettrodo positivo. Ragion per cui come già detto in precedenza è meglio far terminare la scarica della cella quando la tensione ai terminali è di circa 1.85-1.90V, in corrispondenza della quale nella cella si ha la produzione di Na_2S_4 nell'elettrodo positivo. Queste precauzioni si basano sul fatto che si è sperimentalmente verificato che la corrosività del polisolfuro di sodio Na_2S_{5-x} aumenta mano a mano che il coefficiente stechiometrico dello zolfo diminuisce (e quindi x aumenta), e quindi che la reazione di scarica continua.

Inoltre bloccare la scarica prima che la cella sia totalmente scarica serve anche per evitare sovra scariche locali che si determinano a causa della disomogeneità all'interno della cella. Se infatti si continua a scaricare la cella anche quando essa è arrivata ad una tensione di 1.9 V, si forma un ulteriore polisolfuro di sodio: il Na_2S_2 , che si trova allo stato solido.

Il risultato è quindi un nuovo sistema a due fasi. La fase solida presenta una grande resistenza elettrica, e potrebbe causare danni strutturali alla cella stessa. [7]

3.6. Tensione di circuito aperto [6]

La tensione di circuito aperto OCV è la somma dei potenziali delle due singole semireazioni che avvengono al catodo e all'anodo, ossia dei due potenziali elettrodi.

Tale somma viene calcolata nel momento in cui la cella è scollegata da qualsiasi altro circuito esterno, per tale motivo viene definita tensione a circuito aperto o tensione a vuoto OCV.

La tensione della batteria a circuito aperto (OCV) della batteria NaS dipende principalmente dalla profondità di scarica. A causa del tipo di reazione, la OCV della batteria NaS è relativamente costante, ed assume un valore di circa 2.076 V per cella, ma diminuisce linearmente dal momento in cui la profondità di scarica (DOD) supera il valore di circa il 60% , come mostrato nella figura sottostante. [6]

La diminuzione della tensione è dovuta al fatto che mano a mano che la cella si scarica all'elettrodo positivo si esaurisce lo zolfo e si forma il polisolfuro di sodio, quindi si crea una nuova coppia elettrochimica caratterizzata da un potenziale elettrochimico che è più basso di quello del sodio-zolfo. [7]

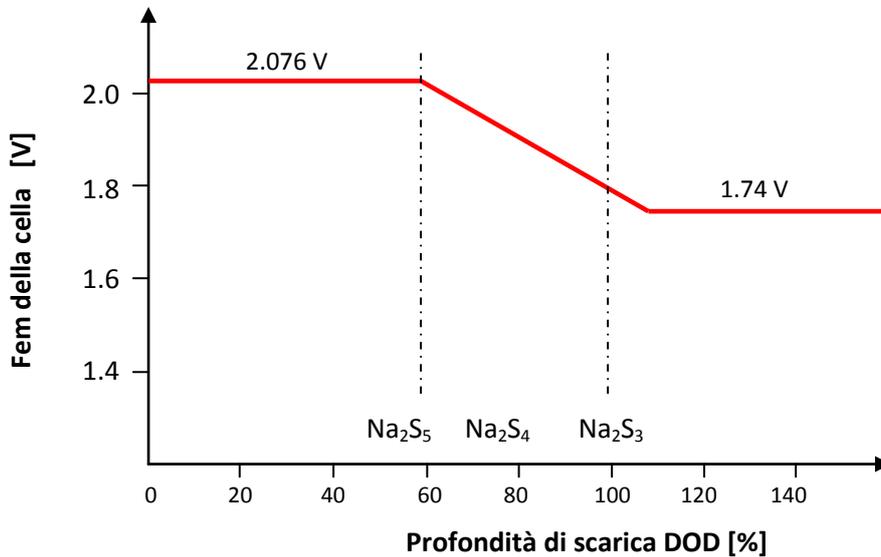


Figura 84: Tensione di circuito aperto in funzione dello stato di scarica SOC

In pratica, la batteria NaS è limitata, per quanto riguarda la scarica, a meno del 100% della sua capacità teorica, ossia la cella non può fornire al carico effettivamente tutta la carica che ha precedentemente immagazzinato. Questo avviene a causa delle proprietà fortemente corrosive del Na₂S₃ che viene prodotto durante la scarica, per cui è necessario fermare la reazione prima che inizi a formarsi una quantità considerevole di tale polisolfuro.

Oltre a questo motivo, la scarica viene volutamente interrotta prima anche per il fatto di impedire che tutto il sodio vada nell'elettrodo positivo, in quanto se tutto il sodio contenuto nell'elettrodo negativo si esaurisce, questo determina un malfunzionamento della cella stessa la quale diventa meno performante.

Quindi, viste le due problematiche appena spiegate, per evitare malfunzionamenti o rotture, la cella NaS fornisce tipicamente l'85-90% della sua capacità teorica che significa che a fine scarica la composizione approssimata del polisolfuro di sodio corrispondente a 1,82 V presente nella cella è una miscela di Na₂S₄ e Na₂S₂.

Questo fattore è importante e deve essere considerato nella fase di progettazione, in quanto il catodo deve essere progettato per contenere un volume maggiore di sodio rispetto a quello effettivamente necessario, ossia alla quantità necessaria a determinare la capacità nominale della cella.

La diminuzione della capacità effettiva deve essere tenuta in conto anche in fase di simulazione per osservare il livello di tensione di fine scarica e di prevedere l'eventuale potenza massima della batteria NAS in qualsiasi SOD.

3.7. Tensione della cella [3] [9]

La tensione ai morsetti della cella $U_{batteria}$, durante il funzionamento di quest'ultima, è ovviamente data dalla differenza di potenziale misurata tra i morsetti, quando essa è collegata ad un circuito esterno e la corrente fluisce attraverso la cella. La differenza di potenziale misurato consiste nella somma di:

- Potenziale elettrochimico di equilibrio determinato della reazione della cella, U_{ocv} ;
- Sovratensione anodica, sovratensione non di tipo ohmico localizzata nella semicella dove avviene l'ossidazione (anodo), $\eta_{anodica}$;
- Sovratensione catodica, sovratensione non di tipo ohmico localizzata nella semicella dove avviene la riduzione (catodo), $\eta_{catodica}$.
- Caduta di tensione associata alle resistenze ohmiche relative all'elettrolita e ai conduttori metallici interni alla cella che vengono percorsi dalla corrente, RI ;

Quindi si può scrivere schematicamente:

$$U_{batteria} = U_{ocv} - \eta_{anodica} - \eta_{catodica} - RI$$

A causa di queste sovratensioni, la tensione ai morsetti della cella è sempre maggiore della OCV durante la carica ed è sempre inferiore alla OCV durante lo scarica. Nel grafico sottostante viene riportato: l'andamento della tensione a circuito aperto della cella in funzione della profondità di scarica, l'andamento della tensione della cella durante la scarica e durante la carica di quest'ultima, e l'andamento della resistenza interna della cella in funzione della profondità di scarica.

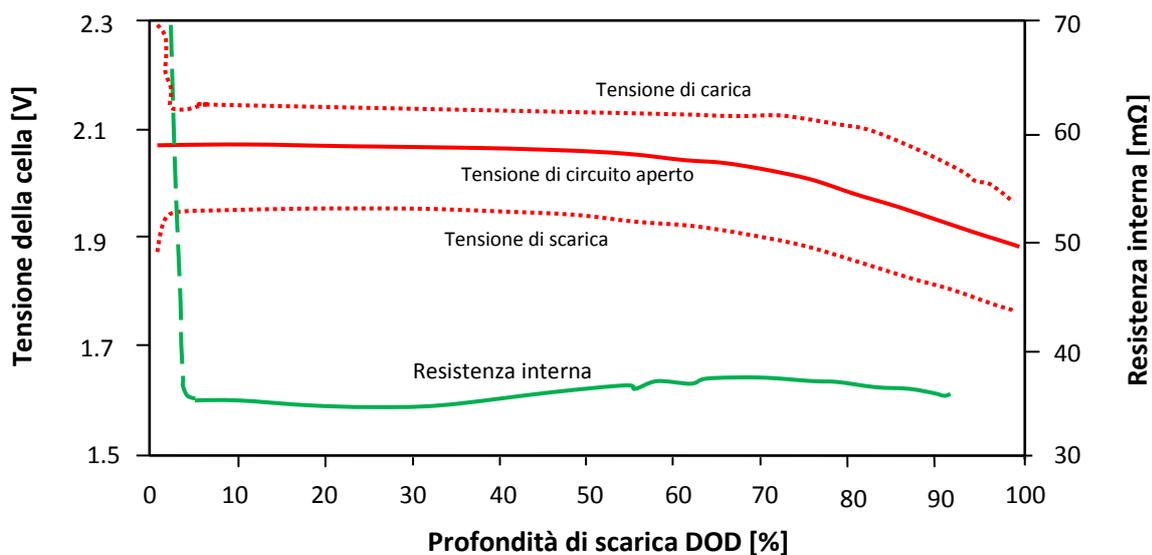


Figura 85: Tensione e resistenza interna della cella in funzione della profondità di scarica [3]

Molte altre caratteristiche importanti della coppia sodio-zolfo possono essere dedotte da questo grafico. Innanzitutto si può notare che a bassi valori del DOD la tensione durante la carica aumenta notevolmente, questo è dovuto alla natura isolante dello zolfo puro che si forma (dimostrato anche dall'aumento repentino della resistenza interna della cella, visibile nel grafico).

Questo stesso fattore provoca anche una leggera diminuzione della tensione della cella all'inizio della scarica, come si può vedere dal grafico.

L'energia specifica teorica sviluppata dalla coppia elettrochimica è di circa 755 Wh/kg.

Poiché non tutto il sodio viene recuperato durante la carica iniziale, le celle successivamente forniscono da 85 a 90% della loro capacità teorica in termini di amperora. Infine, l'esistenza di reagenti e prodotti totalmente fusi elimina i classici meccanismi di invecchiamento basati sulla morfologia dell'elettrodo, ottenendo così un alto numero di cicli di vita. [3]

3.8. Temperatura della cella [1] [11]

Nel grafico sottostante sono riportati gli andamenti temporali della tensione ai morsetti e della temperatura interna durante un ciclo di carica-scarica al 100% di un modulo PS NaS.

Come si può osservare dal grafico la temperatura interna del modulo aumenta rapidamente durante la modalità di scarica, questo è dovuto agli effetti combinati della potenza ohmica dissipata (che è proporzionale al quadrato della corrente) e al calore liberato dalla reazione chimica di scarica all'interno della cella, reazione chimica che in questo caso è esotermica.

Durante la carica invece, la potenza termica dissipata per effetto Ohm si combina con il calore assorbito dalla reazione di carica che è una reazione endotermica, questo comporta sostanzialmente un raffreddamento graduale della cella. [1]

Tuttavia per evitare variazioni di temperatura di questo tipo, come già detto, sono presenti dei riscaldatori a resistenza sul lato interno e inferiore dell'involucro che mantengono il modulo ad una temperatura costante e superiore ai 290°C durante la fase di standby della batteria.

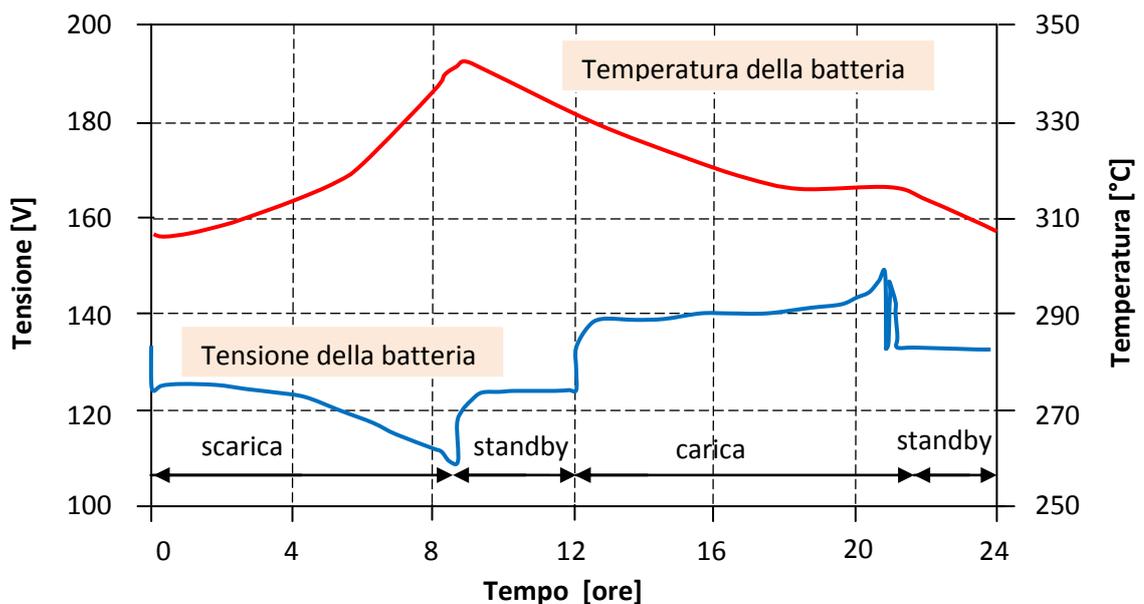


Figura 86: Andamenti temporali della tensione ai morsetti e della temperatura interna durante un ciclo di carica-scarica al 100% di un modulo PS NaS della NGK. [1]

L'effetto della temperatura sulla resistenza interna è un fattore molto importante da tenere in considerazione in quanto esso determina il limite massimo degli impulsi di potenza erogabile dalla batteria stessa.

In alcune applicazioni le batterie NaS, specialmente le batterie NaS PQ sono soggette ad impulsi di potenza che possono raggiungere valori pari a 4-5 volte il valore della potenza nominale della batteria stessa. Maggiore è la corrente durante questi impulsi, maggiore è il calore generato per effetto Joule (proporzionale a RI^2) e conseguentemente maggiore è l'aumento della temperatura interna della batteria.

Durante questi impulsi di potenza, la temperatura deve essere mantenuta all'interno del range consentito, al fine di evitare di raggiungere temperature inaccettabili per i componenti della batteria e anche la creazione di differenze di temperatura indesiderate all'interno della batteria.

[11]

Per esempio un modulo NaS da 50 kW, se sottoposto a un impulso di potenza pari a 5 volte la potenza nominale per una durata di circa 30 s, a causa di questo subisce un incremento di temperatura di circa 3°C. [11]

3.9. Resistenza interna della cella [11]

I fattori che concorrono a formare la resistenza interna della cella NaS sono due:

- Le resistenze ohmiche;
- Le resistenze di polarizzazione;

La resistenza ohmica è la resistenza fornita dal tubo di β -allumina, dai terminali metallici presenti negli elettrodi, dalle soluzioni acquose presenti nella cella. Tale tipologia di resistenza ha la caratteristica di diminuire con l'aumentare della temperatura interna della cella.

La resistenza di polarizzazione invece è il risultato dei vari stati chimici e varia con profondità di scarica e anche della temperatura. [11]

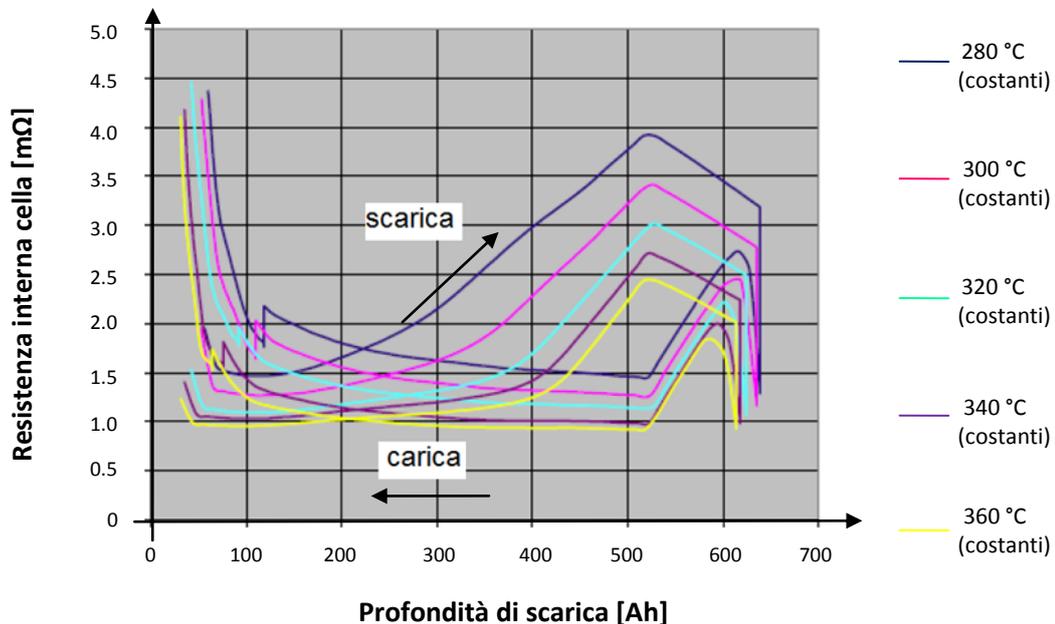


Figura 87: Resistenza interna della cella in funzione della profondità di scarica valutata a diversi valori di temperatura interna della cella [11]

Come si può notare dal grafico sovrastante la resistenza interna della cella (somma delle due tipologie di resistenze appena citate) aumenta all'aumentare della profondità di scarica fino a che quest'ultima non raggiunge un determinato valore, dopodiché la resistenza comincia a diminuire in modo anche brusco, finché non si scarica totalmente la cella. Questo accade poiché si assiste ad un cambiamento di stato chimico dei reagenti interni della cella.

Se si procede poi alla ricarica della batteria si vede che la resistenza interna della cella presenta un brusco aumento del suo valore per poi abbassarsi e rimanere costante fino quasi alla carica completa. Nell'ultimo tratto di carica l'impedenza interna cresce in modo brusco fino ad arrivare a valori elevati, questo accade poiché lo zolfo che si è ricomposto è molto poco conduttivo e quindi incrementa il valore della resistenza di polarizzazione e quindi della resistenza interna.

Si può osservare che la resistenza interna si riduce all'aumentare della temperatura interna da 280 ° C a 360 ° C. Proprio per tale motivo si fa in modo che la cella lavori ad una temperatura tra i 300 e i 350°C, in modo da minimizzare il più possibile il valore della resistenza interna.

Un'altra cosa su cui porre l'attenzione, e che si nota chiaramente dal grafico, è il fatto che a fine carica e a fine scarica la resistenza interna della cella aumenta bruscamente, questo è dovuto all'effetto della polarizzazione che diventa molto pronunciato e tende quindi ad aumentare la resistenza interna. È meglio quindi fare in modo che la cella si trovi a lavorare in un intervallo di valori del DOD tali per cui non si determini un eccessivo aumento della resistenza interna. Quindi come già detto si bloccherà la scarica della cella prima della sua effettiva scarica totale, ossia li limiterà la scarica fino ad un valore pari all'80 - 90% del DOD. [11]

Bisogna tuttavia affermare che la resistenza interna della cella assume valori compresi tra 1 - 4.5 mΩ, quindi comunque si parla di valori di resistenza abbastanza piccoli e di variazioni comunque contenute.

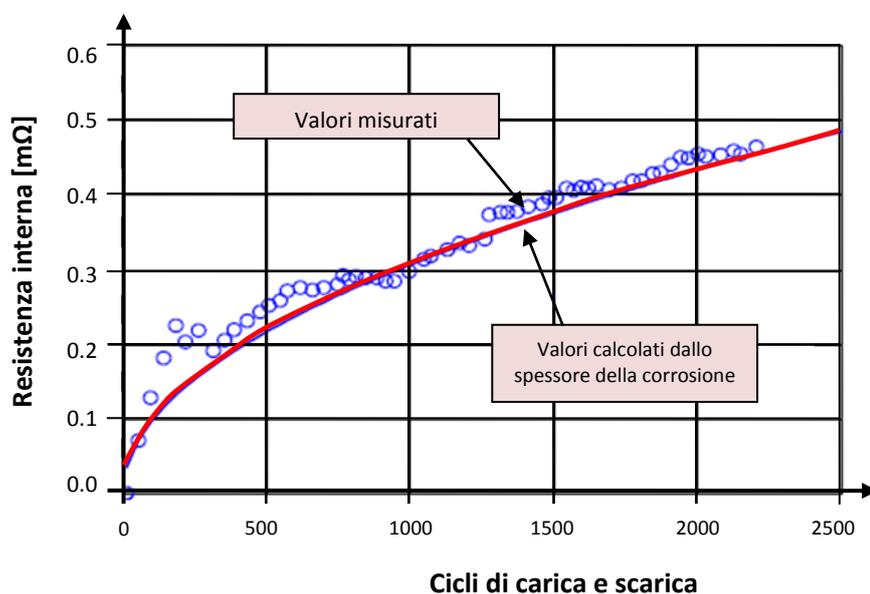


Figura 88: Andamento della resistenza interna in funzione del numero di cicli di carica-scarica [11]

La resistenza interna della cella non rimane costante con l'invecchiamento della cella, ma a causa del degradamento dei materiali, subisce un incremento progressivo di tipo esponenziale come si può vedere chiaramente dal grafico. La resistenza interna della cella, oltre ad essere funzione della temperatura e della profondità di scarica dipende quindi anche da un altro fattore, ossia dal numero di cicli di carica e scarica che la cella ha subito.

Come si può notare dalla Figura sovrastante la resistenza interna della cella aumenta all'aumentare del numero di cicli di carica-scarica. Questo legame tra resistenza e numero di cicli è molto importante per determinare la tensione ai morsetti della batteria e l'impulso di potenza massimo ancora disponibili ad un determinato valore di numero di cicli. [11]

3.10. Chiarimenti sulla resistenza di polarizzazione [9] [12]

Per chiarire il concetto della resistenza di polarizzazione innanzi tutto definiamo cosa significa il termine polarizzazione:

In elettrochimica, la polarizzazione è un fenomeno che determina la diminuzione dell'efficienza dei processi elettrochimici, rallentando il procedere delle reazioni di elettrodo e dando luogo a cadute della differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi della cella; tali cadute sono dette "sovratensioni"; le sovratensioni comportano a loro volta generazione di calore a causa della loro natura dissipativa e rappresentano delle deviazioni dalle condizioni di equilibrio della cella elettrochimica.¹

Con il termine *sovratensione* in elettrochimica si definisce la deviazione del potenziale dell'elettrodo dal suo valore di equilibrio, necessaria per provocare il fluire di una data corrente attraverso l'elettrodo stesso.²

Questo comporta che, affinché circoli una corrente tra i due elettrodi, il potenziale operativo dell'anodo debba diventare più positivo rispetto al suo potenziale di equilibrio, mentre a sua volta il potenziale del catodo diventi più negativo rispetto al suo potenziale di equilibrio. [9]

Per cui indicando col simbolo η la sovratensione si può scrivere:

$$\eta_{cat} = \varphi(I) - \varphi < 0 \text{ sovratensione catodica}$$

$$\eta_{anod} = \varphi(I) - \varphi > 0 \text{ sovratensione anodica}$$

Ora la sovratensione può essere quindi scomposta in più contributi a seconda del meccanismo che determina la polarizzazione, i due contributi principali sono dati da: [9]

- *Sovratensione di concentrazione (o di diffusione)* η_d , che descrive la limitazione al processo di trasferimento di carica causata da variazioni di concentrazione della specie elettroattive sulla superficie dell'elettrodo;
- *Sovratensione per trasferimento di carica (o di attivazione)* η_{ct} , che descrive la limitazione al processo di trasferimento di carica in corrispondenza dell'interfaccia elettrolita - elettrodo;

Come detto precedentemente la comparsa della sovratensione determina una dissipazione di energia che si manifesta sotto forma di calore, che forza la reazione elettrodica a procedere facendo in modo che circolazione di carica tra i due elettrodi determini una certa corrente I .

Si può pertanto esprimere un legame tra la sovratensione η e la corrente I , ossia:

$$\eta = I * R_p = I * (R_d + R_{ct}) \quad [9]$$

Dove con:

- R_p si indica la resistenza di polarizzazione dell'elettrodo;
- R_d si indica la resistenza associata alla sovratensione di concentrazione;
- R_{ct} si indica la resistenza associata alla sovratensione di trasferimento di carica;

¹ Definizione presa da Wikipedia

² Definizione presa da Wikipedia

È bene chiarire che la resistenza di polarizzazione R_p è ben distinta dalla resistenza ohmica R_{ohm} associata all'elettrolita e ai terminali di corrente degli elettrodi, ossia a tutte le resistenze ohmiche di tutti gli elementi del percorso di corrente nella batteria.

Per cui si può affermare che la resistenza totale della cella R_i è la somma della resistenza di polarizzazione e della resistenza ohmica, ossia:

$$R_i = R_p + R_{ohm} \quad [9]$$

Per un ulteriore approfondimento riguardo i due tipi di sovratensione si rimanda al paragrafo 1.7 del primo capitolo di questo elaborato.

3.11. Il Pulse Factor [6] [13]

Un'altra caratteristica molto importante delle celle sodio-zolfo è data dalla capacità di fornire impulsi di potenza anche di molto superiori rispetto alla loro potenza nominale, per intervalli di tempo inversamente proporzionali all'aumentare del valore dell'impulso.

Con il termine *pulse factor* si indica il rapporto tra il valore dell'impulso di potenza erogato dalla cella (o dal modulo) e la potenza nominale di quest'ultima (o del modulo). Tale rapporto solitamente viene espresso in termini percentuali.

Nella figura sottostante è riportato il pulse factor di una batteria G50 sodio-zolfo in relazione alla durata della scarica della batteria.

Le celle NaS, sono in grado di fornire potenze di picco fino a 5 volte quella nominale per un periodo di tempo della durata massima di 30 secondi.

Come si può notare il pulse factor ha un andamento esponenziale decrescente in funzione del periodo di scarica completa della batteria. Per valori di pulse factor pari a 500% (ossia 5 volte la potenza nominale) a cui corrisponde un periodo di scarica di 30 secondi, si passa a valori percentuali sempre minori a cui corrispondono periodi di scarica dell'impulso sempre più lunghi. Fino ad arrivare al valore di pulse factor pari al 100% ossia la batteria eroga la potenza nominale, a cui corrisponde una durata di scarica che vale 7.2 h per tale batteria. Nel grafico tale valore però non è riportato.

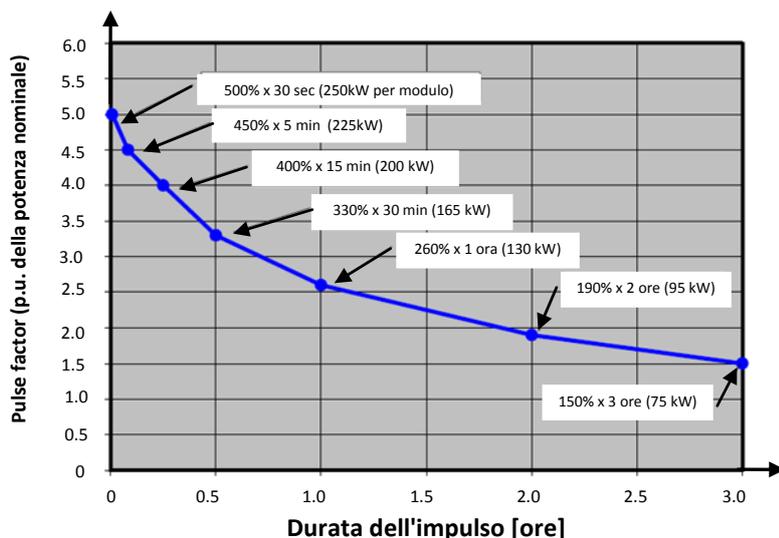


Figura 89: Pulse Factor celle sodio-zolfo [13]

Il fatto che queste batterie riescano a fornire impulsi di potenza molto elevati (potenze 5 volte la potenza nominale per circa 30 s) con tempi di risposta estremamente rapidi, le rende molto utili ed adatte alla regolazione di frequenza primaria nelle reti di trasmissione, portando grandi benefici in termini di energia regolante e di tempi di intervento.

3.12. Modelli elettrici per batterie NaS

Come per le batterie precedentemente analizzate, anche per le batterie NaS è possibile attraverso l'utilizzo di un modello, analizzare il loro comportamento, in particolare analizzare i fenomeni interni a quest'ultima e di avere informazioni on-line sullo stato di carica, di effettuare previsioni sulle possibilità di erogazione di corrente o potenza da parte del sistema stesso, nelle condizioni di lavoro attuali del sistema.

Per avere un buon controllo dell'accumulatore è necessario conoscerne a fondo le sue caratteristiche di funzionamento, e queste vengono determinate mediante l'utilizzo di modelli, che come già spiegato nei capitoli precedenti, possono essere di vario tipo.

Questi modelli si differenziano per complessità di calcolo e accuratezza nella riproduzione delle grandezze elettriche.

L'idea principale dietro i modelli di batterie elettrochimiche è quello di schematizzare quest'ultime mediante una analogia elettrica, cioè, di utilizzare reti formalmente composte dai componenti elettrici usuali: forze elettromotrici, resistori, condensatori, induttori, etc.

Per quanto riguarda la modellistica delle batterie, si possono individuare modelli statici e modelli dinamici.

Come già detto nei capitoli precedenti, in questo capitolo dell'elaborato si fornisce un'elencazione dei principali modelli circuitali per le batterie NaS presenti nella letteratura scientifica. Per approfondimenti su quanto trattato nei prossimi paragrafi di tale capitolo si rimanda agli articoli scientifici a cui si è fatto riferimento, i cui titoli sono riportati nella bibliografia a fine capitolo.

3.13. Modello statico della batteria NaS [11]

È il più semplice modello che permetta di rappresentare una batteria mediante un circuito elettrico.

Tale modello utilizza un generatore di forza elettromotrice, che serve a modellizzare la differenza di potenziale tra i due elettrodi e il cui valore viene calcolato mediante l'equazione di Nerst.

In serie ad esso viene inserita una impedenza che rappresenta l'impedenza interna della batteria. Tale impedenza determina una caduta di tensione che diminuisce la ddp ai morsetti nel momento in cui si collegano quest'ultimi ad un carico. Quindi la tensione V_o riportata in figura rappresenta la tensione effettivamente misurabile ai morsetti della batteria.

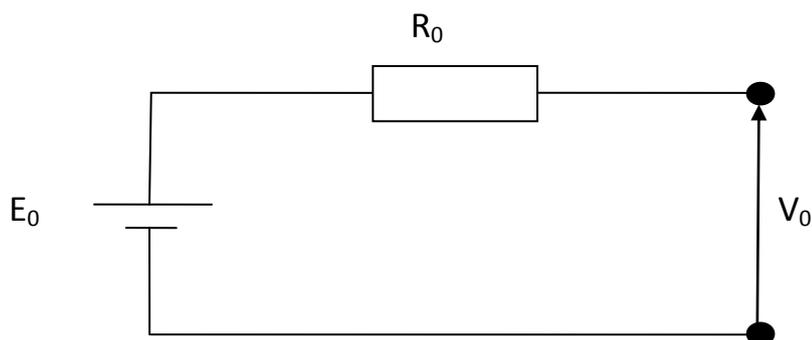


Figura 90: Modello elettrico statico equivalente della batteria

Poiché la resistenza interna della batteria NaS è sensibile e varia sia con la temperatura che con la profondità di scarica, questo modello non è adatto a modellizzare con accuratezza la batteria perché non tiene conto della variazione della resistenza interna della batteria rispetto alla profondità di scarica e alle variazioni di temperatura.

Tale modello è applicabile solo in alcune simulazioni in cui si presume che l'energia prelevata dalla batteria per essere illimitata o in cui lo stato di carica della batteria è di poca importanza. [11]

Questo tipo di modello viene chiamato statico in quanto non permette di riprodurre i transitori di tensione in seguito a variazioni della corrente di scarica o di carica.

Analogamente ai modelli elettrici statici relativi alle altre batterie già viste in precedenza, anche in questo caso il procedimento per la determinazione della resistenza interna della batteria è lo stesso. La resistenza interna del circuito viene determinata misurando la tensione ai morsetti della batteria dopo che questi sono stati collegati al carico, e anche la corrente di scarica. La resistenza poi la si determina facendo il rapporto tra la differenza delle due tensioni misurate ai morsetti prima e dopo la connessione al carico e la corrente di scarica, ossia:

$$R_i = \frac{E_{0i} - V_i}{I}$$

Qui sotto si riporta lo schema elettrico che rappresenta la batteria collegata al carico.

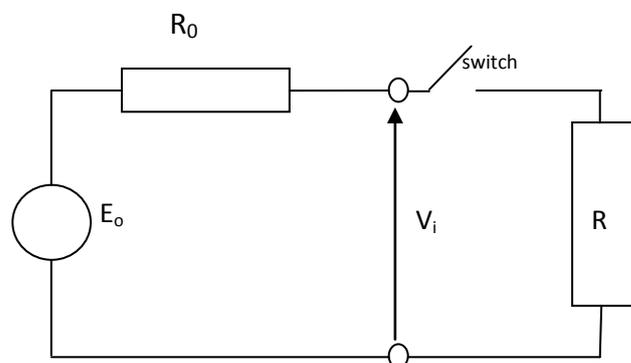


Figura 91: Batteria collegata al carico

3.14. Modello dinamico delle batterie NaS (modello di Thevenin) [11]

Analogamente alle altre batterie precedentemente viste, il modello statico presenta alcune limitazioni in quanto:

- il comportamento della batteria non è lineare; in particolare gli elementi interni E_0 e R_i sono funzione della profondità di scarica e della temperatura interna;
- il circuito di Figura 90 non è in grado di rappresentare i transitori di tensione in seguito a variazione delle correnti di carico;

Quindi in considerazione di questi fattori, se si vuole modellizzare la batteria in modo più accurato e che permetta di riprodurre il comportamento della batteria anche durante le fasi transitorie di carico a cui essa è sottoposta, il circuito riportato in Figura 90 non è adatto a questo scopo.

Il modello per cui utilizzato può essere quello di Thevenin.

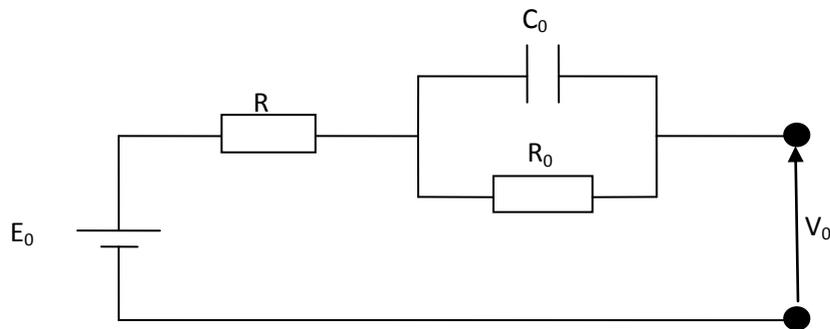


Figura 92: Modello elettrico di Thevenin

E_0 rappresenta il potenziale elettrochimico a vuoto della cella, R la resistenza interna, C_0 la capacità tra i due elettrodi mentre R_0 rappresenta il contributo alla resistenza non lineare relativa all'elettrolita e alle resistenze dei componenti metallici interni alla cella.

Nel modellare la batteria NaS, lo svantaggio di questo modello sta nel fatto che gli elementi del circuito sono assunti costanti, mentre in realtà tutti i valori degli elementi del circuito sono variabili in quanto funzione delle condizioni della batteria.

3.15. Modello modificato statico [11]

Si descrive ora un altro modello elettrico, che nonostante la sua semplicità presenta tutti i requisiti necessari a descrivere correttamente la batteria NaS. Si riporta nella Figura sottostante lo schema circuitale di tale modello. Questo schema permette di rappresentare correttamente il comportamento della cella NaS.

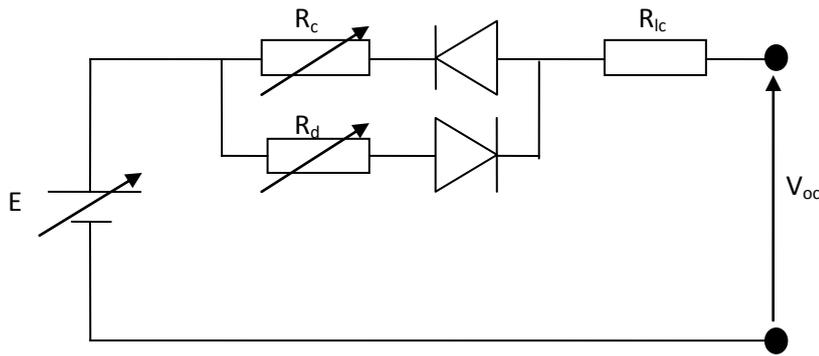


Figura 93: Modello modificato per le NAS [11]

Si tratta di un modello per la cella che deriva dal modello statico, ma appunto subisce una modificazione della struttura.

La differenza sostanziale risiede nel fatto che esso tiene conto della non linearità degli elementi della batteria (le resistenze e la fem) durante la carica e la scarica di quest'ultima, oltre al fatto che la resistenza interna dipende dalle variazioni della temperatura interna e della profondità di scarica della batteria, come già mostrato nei paragrafi precedenti. [11]

Come si può notare dallo schema sono presenti due resistenze in parallelo, ognuna con un diodo in serie.

Questo determina il fatto che il circuito presenti resistenze diverse a seconda che la cella lavori in carica o in scarica, e che a loro volta il loro valore vari durante la scarica o la carica.

R_c è la resistenza del circuito associata alla cella in fase di carica, infatti il diodo è orientato in modo tale da essere polarizzato positivamente (e quindi condurre) quando la corrente è entrante dai morsetti.

Mentre R_d è la resistenza associata al circuito che modella la resistenza di carica della cella, infatti il diodo è orientato in modo tale da poter condurre quando la corrente è uscente dai morsetti.

Anche se si intuisce dalle considerazioni fatte si precisa che le due resistenze R_c e R_d sono funzioni della temperatura interna e della profondità di scarica (DOD).

Nello schema è inoltre presente un'altra resistenza in serie al parallelo delle altre due appena viste, ossia la resistenza R_{lc} . Tale resistenza modella il deterioramento della batteria, che comporta che la resistenza interna di quest'ultima aumenti all'aumentare del numero di cicli di carica e scarica.

Per quanto riguarda la fem della cella, nel circuito essa è modellizzata attraverso un generatore di tensione continua variabile. Questo per il fatto che come già spiegato precedentemente la tensione disponibile ai morsetti della cella diminuisce all'aumentare della profondità di scarica.

Per cui la fem generata dal generatore del circuito è anche essa funzione della profondità di scarica, e il suo legame con la temperatura può essere esposto analiticamente secondo le formule: [11]

$$\begin{aligned} E &= E_0 && \text{per DOD} \leq 60\% \\ E &= E_0 - kf && \text{per DOD} \geq 60\% \end{aligned}$$

k è una costante di proporzionalità che lega la fem alla profondità di scarica (indicata dalla variabile f). Mentre con E_0 si indica la fem relativa alla batteria totalmente carica.

3.15.1. Implementazione e valutazione della accuratezza del modello [11]

Si riporta qui una rapida valutazione della bontà del modello appena proposto, in particolare si vuole mostrare il livello di accuratezza che tale modellizzazione garantisce.

La modellazione e la simulazione della cella NAS avviene mediante uno strumento di simulazione standard PSCAD / EMTDC, implementato per studiare il comportamento transitorio delle reti elettriche. Utilizzando questo software, i dati più importanti e i parametri della batteria forniti dai produttori sono memorizzati e tabulati. [11]

Questi dati permettono di determinare le caratteristiche dei componenti R_c , R_d , E e R_{lc} , in quanto esse vengono ottenute mediante interpolazione lineare o estrapolazione dei dati precedentemente tabulati, a seconda del valore di ingresso della profondità di scarica e della temperatura.

Nella Figura sottostante, a titolo di esempio, è riportato il componente PSCAD utilizzato, il componente XYZ. Tale componente emette il valore di z (curva R_d) sulla base dei valori di ingresso x (variabile temperatura) e y (DOD %).

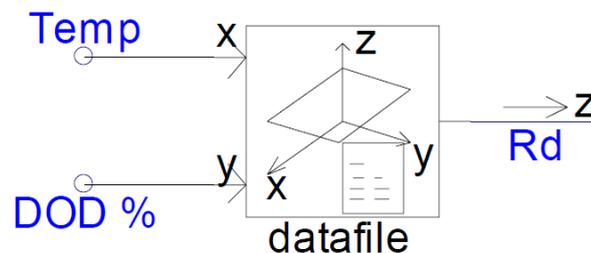
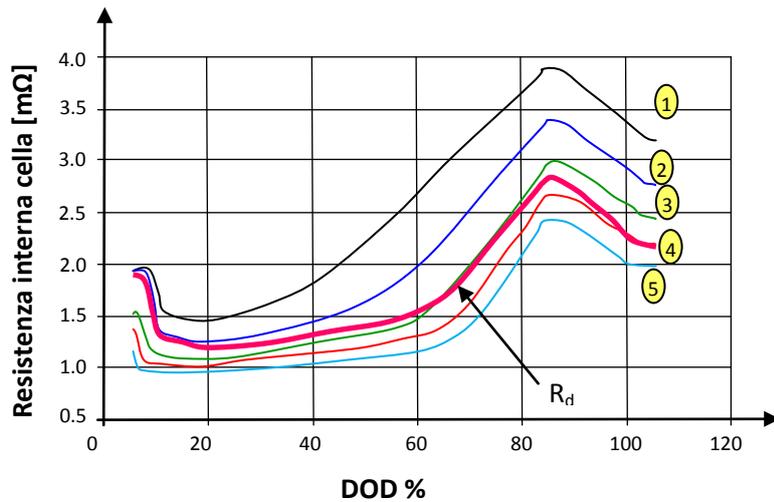


Figura 94: Componente XYZ fornito in PSCAD

Attraverso questo componente si possono graficare quindi i vari andamenti della R_d in funzione della profondità di scarica, di seguito si riporta il grafico fornito da PSCAD.



Curve tracciate attraverso i dati sperimentali



Curva ottenuta attraverso il modello elettrico



Figura 95: Andamento simulato con PSCAD di R_d durante la scarica in funzione della temperatura e DOD% [11]

3.15.2. Risultati proposti dal modello per la cella NaS

La verifica della bontà del modello viene eseguita sottoponendo la cella NaS ad un regime di funzionamento composto dai seguenti step: [11]

- 4 ore di scarica a potenza costante pari a 84 W;
- 3 ore di scarica a potenza costante pari a 136 W;
- 4 ore di scarica a potenza costante pari a 84 W;
- 2 ore in standby;
- 9 ore di carica a potenza costante pari a 135 W;

Durante tale regime di funzionamento vengono misurati e registrati i valori della temperatura interna, tensione e corrente ai morsetti della cella.

Lo stesso regime di funzionamento viene riprodotto anche attraverso la simulazione che sfrutta il modello circuitale in esame, la quale fornisce in uscita l'andamento della tensione e della corrente ai morsetti dello schema circuitale.

Vengono riportati ora gli andamenti della tensione e della corrente registrati sperimentalmente in funzione del tempo e gli andamenti di tensione e corrente in funzione del tempo elaborati dal modello.

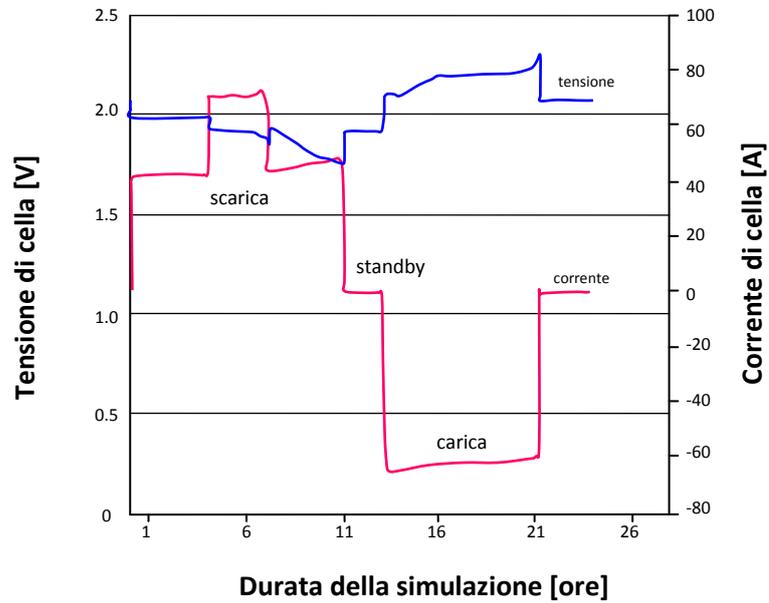


Figura 96: Andamenti della tensione (blu) e della corrente (rosa) della cella NaS simulati dal modello [11]

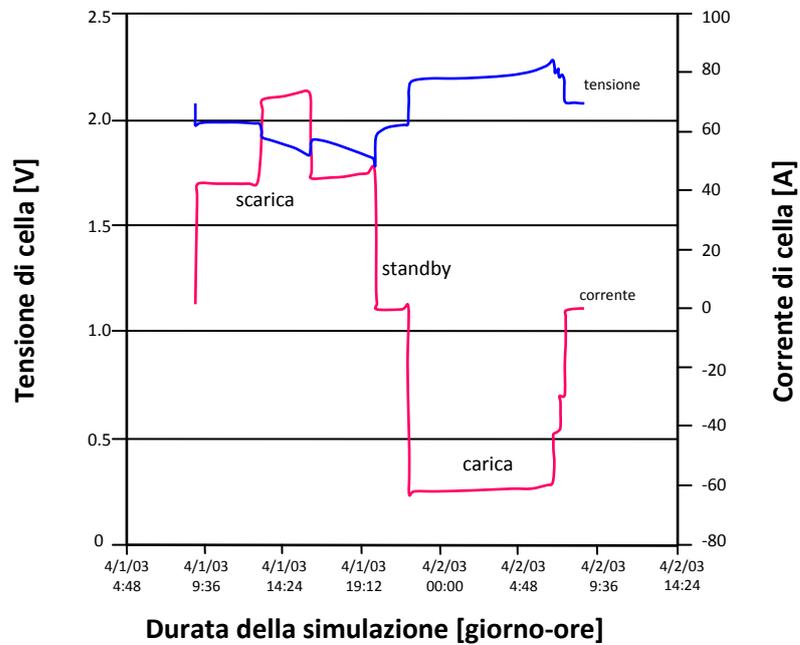


Figura 97: Andamenti della tensione (blu) e della corrente (rosa) della cella NaS rilevati sperimentalmente [11]

Dal confronto delle due figure si possono fare alcune considerazioni: [11]

Innanzitutto si nota che, ad una prima occhiata, gli andamenti della tensione e della corrente sono sostanzialmente gli stessi, per cui il modello è adatto a riprodurre il comportamento della cella NaS.

Tuttavia va notato che, dopo una più accurata osservazione degli andamenti, la caratteristica della tensione ai terminali simulata differisce leggermente da quella misurata sperimentalmente. Questo accade perché la simulazione non tiene conto dell'alterazione di breve durata dell'effetto della polarizzazione durante le operazioni di switching, la quale determina una lieve variazione della resistenza interna della cella che si ripercuote sul valore della tensione.

Tuttavia, questo effetto di polarizzazione si caratterizza per essere di scarso interesse qualora le NaS vengano utilizzate per attuare il peak shaving, quindi tale fenomeno non viene preso in considerazione negli studi di simulazione. [11]

Inoltre, si può notare che in prossimità di fine carica, cioè in corrispondenza del tempo di scarica pari a 21 h, il modello c'è una leggera discrepanza tra la tensione ottenuta dal modello e la tensione effettivamente misurata. Questo accade poiché la resistenza interna della cella aumenta al termine dell'operazione di carica a causa della natura isolante dello zolfo puro che si forma.

Se la cella NAS continua ad essere caricata con una potenza costante, la sua resistenza interna aumenta significativamente causando perdite di energia significative per effetto Joule al di sopra di un certo valore di tensione.

Per evitare questo, solitamente il sistema di ricarica è programmato in modo tale per cui quando la tensione raggiunge un determinato valore, automaticamente il valore della potenza di carica viene diminuito per ridurre l'eccessiva perdita di energia per effetto Joule.

Questo processo è chiamato "*carica di supplemento*" ed è visibile nella Figura 97 in corrispondenza dell'andamento seghettato decrescente della tensione poco prima che la corrente di carica si annulli.

Tuttavia, tale processo non è preso in considerazione nel modello di simulazione per semplicità. [11]

La bontà di tale modello circuitale è stata anche analizzata in un altro elaborato di tesi [10], nel quale sostanzialmente si propone lo stesso modello circuitale e mediante l'utilizzo di un diverso programma di simulazione si perviene ai medesimi risultati.

È necessario chiarire però che nel modello elettrico riportato di seguito, è stata tralasciata il legame tra le resistenze e la temperatura, perciò in questo caso *ne R_d ne R_c sono funzioni della temperatura*.

Questa è una differenza assolutamente importante in quanto influisce chiaramente sulla complessità del modello, che si riflette poi sul suo costo computazionale.

Si riportano qui solamente i risultati ottenuti da tale modello come ulteriore prova dell'adeguatezza di quest'ultimo nel riprodurre fedelmente le grandezze elettriche e il comportamento della batteria. Per un'approfondimento riguardo all'implementazione di tale modello circuitale e ad il suo concreto utilizzo si rimanda a tale tesi, il cui titolo è riportato nella bibliografia di tale capitolo.

In questo caso il software utilizzato è EMTP-RV, un software professionale a visualizzazione grafica per la simulazione ed analisi dei fenomeni transitori nei sistemi di potenza e nelle reti elettriche in generale.

Il modello elettrico proposto nell'elaborato è il seguente:

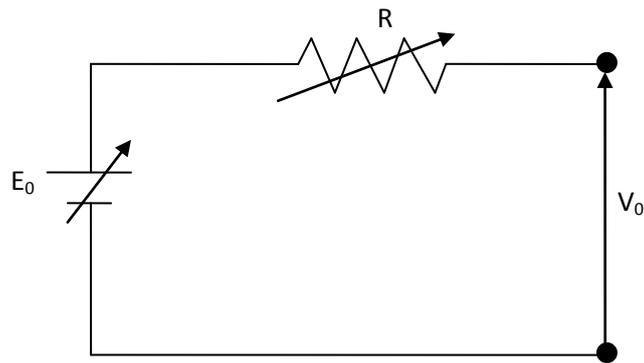


Figura 98: Modello dinamico semplificato accumulatore elettrochimico [10]

Visto che il modello elettrico è il medesimo, anche in questo caso sia la fem E_0 che la resistenza interna R sono variabili in funzione della profondità di scarica DOD, e anche se nel disegno del circuito non si intuisce chiaramente anche in questo caso c'è la distinzione tra la resistenza di scarica R_d e la resistenza di carica R_c come nel circuito di Figura 93. Il DOD viene valutato secondo la formula, ossia:

$$DOD = 1 - SOC$$

Il SOC, ossia lo stato di carica, viene valutato come integrale nel tempo della corrente che si misura ai morsetti della cella, il quale viene successivamente diviso per il valore della capacità nominale della cella. Questo vale sia durante la carica che durante la scarica, ossia:

$$SOC = SOC_0 + \frac{1}{C_n[Ah]} \int_{t_0}^t i(t) dt$$

I risultati ottenuti da tale simulazione di carica e scarica della cella sono riportati nei grafici successivi:

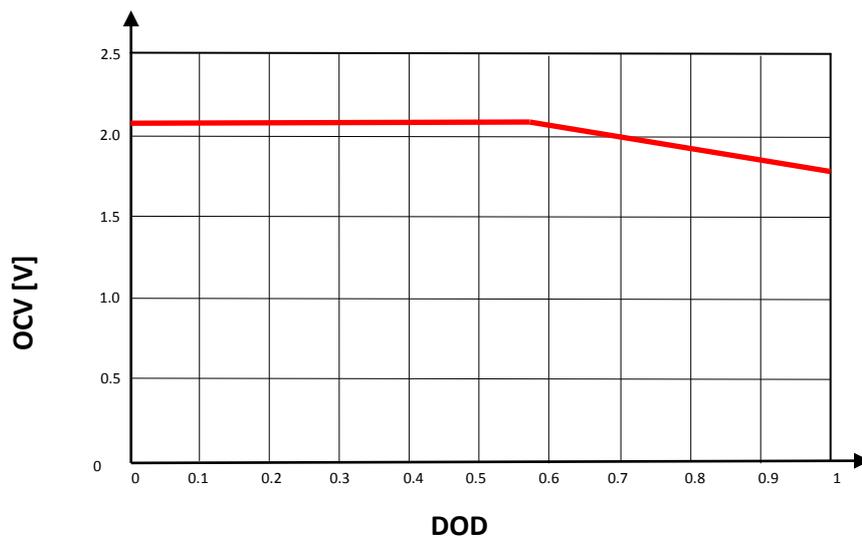


Figura 99: Tensione a circuito aperto delle celle sodio-zolfo in funzione del DOD [10]

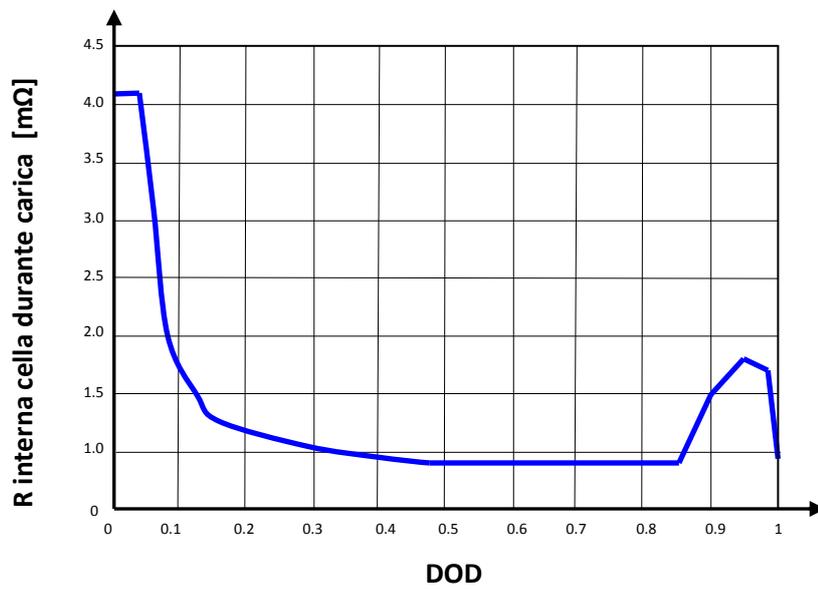


Figura 100: Resistenza di carica modello cella sodio-zolfo in funzione del DOD [10]

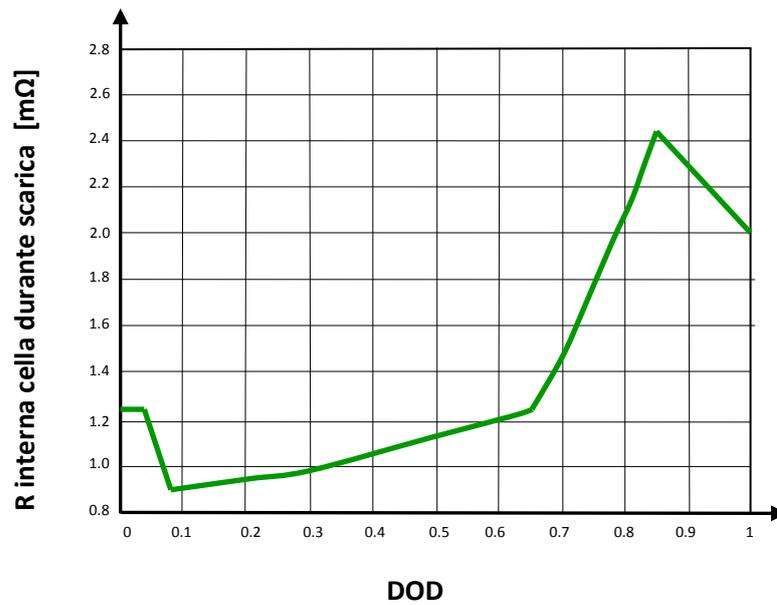


Figura 101: Resistenza di scarica modello cella sodio-zolfo in funzione del DOD [10]

Come si può notare i risultati ottenuti dalla simulazione, che sfrutta il modello proposto, concordano perfettamente con i dati sperimentali precedentemente riportati, nonostante la temperatura non sia stata presa in considerazione come variabile. Per cui è stata dimostrata la validità di tale modello, anche se semplificato rispetto al precedente.

BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 3

- [1] Akihiro Bito - "*Overview of the Sodium-Sulfur Battery for the IEEE Stationary Battery Committee*", Power Engineering Society General Meeting, IEEE, 2005;
- [2] C. Daniel, J.O. Besenhard - "*Handbook of battery materials*", Oak Ridge(USA), Wiley-Vch, 2008;
- [3] [David Linden Thomas B. Reddy- "*HANDBOOK OF BATTERIES*" , McGraw-Hill, Third Edition;
- [4] M. Conte, G. Graditi, M.G. Ippolito, E. Riva Sanseverino, E. Telaretti, G. Zizzo - "*Analisi e definizione di strategie di gestione e controllo di sistemi di accumulo elettrico per applicazioni in reti di distribuzione attive automatizzate Report 1 – Analisi dello stato dell'arte*", Report RdS/2011/303, ENEA 2011;
- [5] EPRI PEAC Corporation - "*EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission and Distribution Applications*" Final Report, December 2003;
- [6] A. E. Sarasua, M. G. Molina, D. E. Pontoriero and P. E. Mercado - "*Modelling of NAS Energy Storage System for Power System Applications*", Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America (T&D-LA), 2010 IEEE/PES;
- [7] R. Holze - "*Sodium-Sulfur*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ELSEVIER 2009;
- [8] C.H. Dustmann, A. Bito - "*Safety*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ELSEVIER 2009;
- [9] P. Kurzweil - "*Nomenclature*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ELSEVIER 2009;
- [10] Riccardo Benetti - "*Modellizzazione di celle Na-Beta per l'accumulo elettrochimico stazionario*", tesi di laurea magistrale corso di Ingegneria Elettrica UNIPD, 2014;
- [11] Z. F. Hussien, L. W. Cheung, M. F. M. Siam, A. B. Ismail - "*Modeling of Sodium Sulfur Battery for Power System Applications*", National Power & Energy Conference (PECon) Proceedings, Kuala Lumpur, Malaysia, 2004;
- [12] R.J. Brodd - "*SECONDARY BATTERIES, Overview*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ELSEVIER 2009;
- [13] EPRI PEAC Corporation - "*EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission and Distribution Applications*" Final Report, December 2003;
- [14] M. Andriollo, R. Benato, S. Dambone Sessa, M. Rebolini, E. Senatore, N. Di Pietro: "*34,8 MW di accumulo elettrochimico di tipo ENERGY INTENSIVE mediante celle secondarie sodio-zolfo (Na-S)*". L'Energia Elettrica, 2014, Volume 91, N° 5, pp. 23-35;

CAPITOLO 4: LE BATTERIE ZEBRA

4.1. Generalità sulle batterie ZEBRA

Le batterie ZEBRA (acronimo di Zero Emission Battery Research Activities), note anche come batterie nichel-cloruro di sodio, rappresentano la seconda tipologia di celle che fanno parte della famiglia delle Na-Beta, insieme alle celle NaS.

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

Il principio della batteria ZEBRA stato concepito nel Sud Africa negli anni '70 dello scorso secolo e il primo brevetto riguardo tale batteria è stato applicato nel 1978.

Lo sviluppo di tale tecnologia ha proseguito poi negli anni con il coinvolgimento dei *Harwell Laboratory* e dei *BETA Research e Development Ltd* in Inghilterra. Tale struttura è stata poi integrata nella joint-venture di AEG (poi Daimler) e Anglo American Corp.

L'azienda fondata congiuntamente *AEG anglo Batterie GmbH* ha poi iniziato la produzione della linea pilota di batterie ZEBRA nel 1994.

Dopo la fusione tra Daimler e Chrysler la joint-venture si è conclusa e la tecnologia ZEBRA è stata acquisita nel 2000 dalla MES-DEA che ha iniziato la vera e propria industrializzazione e commercializzazione del prodotto.

Nel 2011 la *FIAMM*, uno dei maggiori produttori di batterie e accumulatori al mondo, ha acquisito la società MES-DEA, fondando una nuova società denominata FIAMM SONICK che produce e commercializza soluzioni di stoccaggio di energia alternative in tutto il mondo. FIAMM SONICK è al giorno d'oggi il produttore leader mondiale di batterie nichel-cloruro di sodio (Na-NiCl₂). [1]

I **vantaggi** di questo tipo di batterie riguardano: [2]

- L'elevata efficienza;
- Ottime prestazioni (oltre 2000 cicli di carica/scarica e ottimo rapporto peso/potenza);
- L'uso di materiali non tossici;
- Le prestazioni della batteria sono indipendenti dalla temperatura dell'ambiente;
- Sono esenti da manutenzione;
- Una vita molto lunga;
- In caso di guasto, l'efficienza si riduce di poco;
- Capacità d'energia elettrica accumulata molto elevata;
- Densità d'energia elettrica per unità di volume elevata (circa 180 Wh/l);
- Energia specifica elettrica per unità di peso elevata (circa 120 Wh/Kg, circa 5 volte più alta di quella di una normale batteria piombo acido);
- Potenza specifica elevata (150 W/Kg);
- Rendimento elevato (circa 85%);

Gli **svantaggi** di questo tipo di batterie riguardano:

- L'elevata temperatura d'esercizio che è intorno ai 250-350°C, che deve essere mantenuta durante il periodo di scarica, che può durare dai 5 agli 8 giorni, ciò implica un notevole consumo energetico;

- Costi di produzione abbastanza alti;

Le celle ZEBRA talvolta sono considerate semplicemente come delle celle sodio-zolfo (NaS) in cui lo zolfo è stato sostituito con il cloruro di nichel o ferro. Ciò è vero sotto alcuni aspetti, ma sostituendo lo zolfo con il cloruro di nichel o con il ferro nel elettrodo positivo, si determina un impatto molto profondo in termini di sicurezza della cella stessa.

Per quanto riguarda le celle sodio-zolfo, il problema principale riguardante la sicurezza di quest'ultime riguarda la necessità di evitare il contatto tra gli elettrodi di zolfo e sodio, in quanto queste sostanze reagiscono violentemente fra di loro. I rischi per la batteria, associati a questa reazione, sono stati riconosciuti da Hames e Tilley, che nel 1975 hanno definito che una cella si definisce sicura se: "*sotto tutte le condizioni più improbabili, non permette ai reagenti interni di fuoriuscire dalla struttura in caso di rottura della cella stessa*".

Per cui in base a queste considerazioni Hames e Tilley hanno determinato tre principi generali per la sicurezza delle celle:

- 1) ridurre al minimo la quantità di sodio disponibile per la reazione immediatamente successivo alla rottura dell'elettrolita ceramico;
- 2) separare la massa dei reagenti della cella, e minimizzare il flusso di sodio al sito di reazione;
- 3) proteggere l'involucro esterno della cella dagli effetti corrosivi dei polisolfuri di sodio (Na_2S_x);

Questi criteri sono validi anche per le celle ZEBRA, tuttavia tali principi interessano di più le NaS in quanto la rottura dell'elettrolita solido di β -allumina in una cella ZEBRA, determina conseguenze che sono molto meno gravi di quelli derivanti da un'analogia rottura dell'elettrolita in celle che usano elettrodi di zolfo.

Inoltre, alcuni degli agenti o meccanismi che agiscono nelle celle sodio-zolfo (ad esempio la corrosione dell'involucro della cella da parte dei polisolfuri di sodio) non sono presenti nelle celle di tipo sodio-cloruro di nichel.[3]

4.2. Principali applicazioni della batteria ZEBRA [4]

Le batterie ZEBRA al giorno d'oggi vengono impiegate in numerosi campi di utilizzo, principalmente esse vengono utilizzate nell'ambito di:

- *Veicoli elettrici / ibridi*

La batteria ZEBRA viene utilizzata nei veicoli sia totalmente elettrici che in quelli ibridi elettrici.

È l'unica batteria ad avere un sistema completamente autonomo di gestione, composto da: imballaggio, modulo di gestione termica, e un microprocessore controllato dal BMI che fornisce un'interfaccia per il sistema di azionamento del veicolo. Il pacco batteria non ha bisogno di alcuna manutenzione e l'accesso alle singole celle non è possibile in quanto l'involucro della cella è sigillato. La costruzione monoscocca della batteria la rende estremamente robusta come dimostra il fatto che ha superato tutti i test di sicurezza messi a punto dai costruttori di automobili europei (EUCAR, il Consiglio europeo per la ricerca e lo sviluppo delle automobili).

Per quanto riguarda la trazione elettrica, sono stati sviluppati negli anni precedenti diversi tipi di batterie adatte a tale scopo: i modelli Z11 e Z12, i quali sono due versioni differenti di batterie, entrambi con energie di 30 kWh.

La Z12 veniva raffreddata a liquido e aveva uno scambiatore di calore acqua-olio che era interfacciato con il sistema di riscaldamento del veicolo. Questo tipo di batteria è stata installata per la prima volta nel 1998, su una piccola flotta di 12 di veicoli della Mercedes.

Uno di questi veicoli è stato in funzione per 5 anni, e al termine dell'utilizzo della batteria le prestazioni erano ancora le stesse garantite dalle specifiche originali. Tuttavia il raffreddamento a liquido si è dimostrato molto costoso perciò si è preferito passare ad un raffreddamento ad aria delle batterie ZEBRA.

Le batterie ZEBRA possono essere collegate in parallelo utilizzando una centralina MBS (Battery Management System). La funzione principale dei MBS è quella di fornire una singola interfaccia al sistema di azionamento, e tale centralina è in grado di gestire fino a 15 singole batterie tramite il BMI di ogni singola batteria.

La strategia preferita per la ricarica è quella di avere un singolo caricatore per ogni batteria. Questo fornisce un sistema completamente modulare e mantiene anche la tensione di carica completa di tutte le batterie che non hanno problemi alle loro celle. [4]

- *Applicazioni marine*

La propulsione elettrica è ormai ben consolidata nelle applicazioni marine, ad esempio nei sommergibili, tuttavia negli ultimi tempi si nota un interesse sempre più crescente per l'uso di batterie di altri servizi marittimi.

Infatti negli ultimi anni sta sempre più guadagnando terreno il concetto di "nave elettrica", che si basa sull'idea di integrare il sistema di propulsione tradizionale (solitamente la una turbina a gas), con una batteria in grado di immagazzinare un'energia fino a 1 MWh per mantenere costante potenza dell'alimentazione nei transitori, ad esempio nel passaggio da una turbina ad una seconda turbina.

Sia nelle navi che nei sottomarini, la compattezza e la leggerezza delle batterie ZEBRA sono un vantaggio, visto anche la lunga vita, l'alta integrità, la totale assenza di manutenzione richiesta da tale batteria. [4]

- *Telecomunicazioni*

Il supporto alle infrastrutture di telecomunicazione è un impiego ideale per le batterie ZEBRA. La batteria è permanentemente collegata alla rete elettrica ed è mantenuta costantemente alla tensione di circuito aperto in stato di piena carica.

La scarica della batteria si verifica nel momento in cui viene a mancare la tensione di alimentazione di quest'ultima, segnale che indica la mancanza dell'alimentazione all'intero sistema di telecomunicazione. [4]

Le specifiche di una batteria per telecomunicazioni sono mostrate nella Tabella sottostante.

Capacità	64 [Ah]
Energia nominale	35.7 [kWh]
Tensione ai circuito aperto	557 [V]
Tensione massima	670 [V]
Tensione minima di utilizzo	372 [V]
Massima corrente di scarica	224 [A]
Peso batteria con BMI	354 [kg]
Energia specifica	103 [Wh/kg]
Potenza specifica	180 [W/kg]
Energia corrispondente a 2 ore di scarica	31.7 [kWh]
Picco di potenza all'80% del DOD	64 [kW]
Perdite termiche	<110 [W]
Tipologia di raffreddamento	aria
Tempo di riscaldamento	24 ore a 230 V in ac
Temperatura ambiente	-40 a +50 [°C]
Dimensioni batteria senza BMI (L x W x H)	980 x 767 x 292 [mm]

Tabella 6: Specifiche di una batteria ZEBRA (Z12-557-ML3C-64) per telecomunicazioni

Su questa tipologia di ZEBRA non è montato sulla batteria un vero e proprio BMI, ma piuttosto è inserito un sistema di gestione della batteria semplificata (BMS) che viene incorporato nell'alimentazione. La BMS controlla che la temperatura della batteria sia costantemente intorno 270 °C e che la tensione di carica di mantenimento sia a 2.60V per cella. Essa controlla anche la corrente della batteria e lo stato di carica. L'ampio intervallo di temperature di funzionamento della batteria ZEBRA, e soprattutto l'elevato valore di temperature di funzionamento di quest'ultima, la rende adatta per l'installazione in molte località con le condizioni climatiche che normalmente renderebbero impossibile l'uso delle tradizionali batterie al piombo. [4]

4.3. Caratteristiche costruttive delle batterie ZEBRA [1] [5] [6]

Tale tipo di batterie utilizza un elettrodo negativo composto da sodio liquido (Na), da un elettrolita ceramico che separa questo elettrodo dall'elettrodo positivo il quale è costituito da cloruro di nichel o da una miscela di cloruro di nichel e cloruro di ferro. Sotto questi aspetti, sono simili alle batterie sodio-zolfo (Na-S). Tuttavia le ZEBRA, oltre all'elettrolita ceramico solido β "-allumina, includono anche un elettrolita secondario: il tetracloro alluminato di sodio (NaAlCl_4), che si trova allo stato fuso nella sezione dell' elettrodo positivo. Quest'ultimo come precedentemente detto è composto da un cloruro di metallo di transizione insolubile (FeCl_2 o NiCl_2). [3]

Il separatore interposto tra gli elettrodi è formato da uno strato impermeabile di ceramica bianca, prodotta da ossidi e idrossidi di alluminio, sodio e litio, e nota come beta sodio allumina (β "-allumina o $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Questa struttura solida a forma di bicchiere funge sia da separatore fisico, prevenendo reazioni chimiche dirette tra i due elettrodi, ma garantendo il passaggio degli ioni di sodio tra di essi; mentre blocca il flusso di elettroni tra i due elettrodi.

Tale funzione di conduttore di ioni sodio viene svolta anche dall' NaAlCl_4 , esso infatti ha la funzione di facilitare il transito di ioni attraverso l'elettrolita.

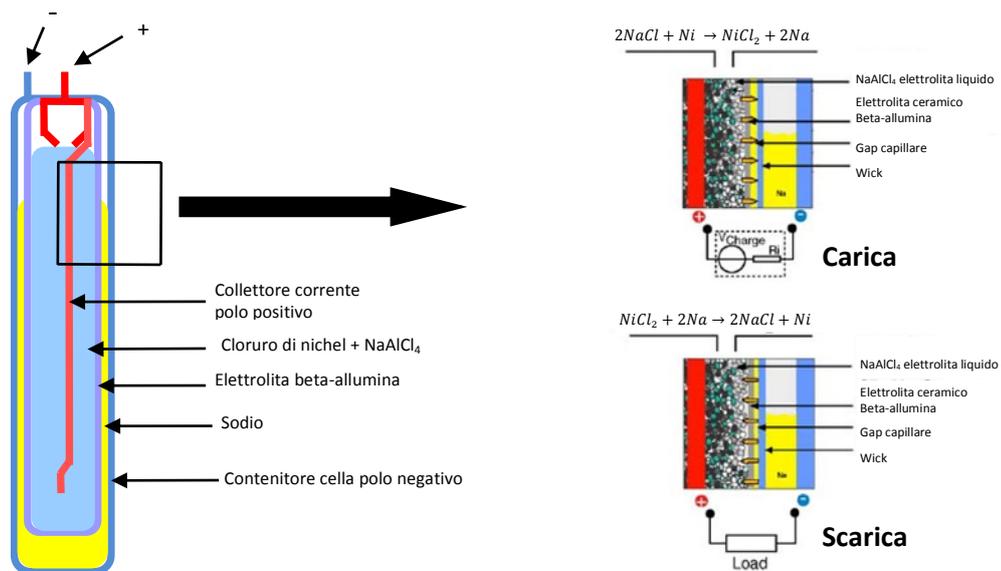


Figura 102: Disegno schematico della batteria ZEBRA con a destra ingrandimento del riquadro [1]

Data l'effettiva difficoltà nel maneggiare il cloruro di nichel e il sodio durante la fase di fabbricazione, la batteria viene costruita completamente scarica, ossia l'elettrodo positivo è fabbricato nello stato scaricato che è formato da una miscela di sale comune, nichel, ferro e alluminio. [1]

Mettendo in carica per la prima volta la batteria si ha l'ossidazione dei metalli e la decomposizione del sale in ioni sodio e cloro, con gli ioni cloruro che si combinano con i metalli ossidati. [3]

Come si può notare dal disegno di Figura 102, la cella ZEBRA ha una struttura cilindrica, l'elettrodo positivo è formato da una sbarra di nichel immersa nella soluzione precedentemente

descritta. Tale soluzione è contenuta nel contenitore di β "-allumina che funge da elettrolita solido.

Mentre per quanto riguarda l'elettrodo negativo, quest'ultimo è rappresentato dal contenitore esterno della cella, che insieme all'elettrolita solido delimita lo spazio entro il quale è situato il sodio (Na) liquido.

Nella prima generazione di ZEBRA la forma del elettrolita solido era quella di un tubo cilindrico, con la conseguenza che tale tubo influiva in modo determinante sulla resistenza complessiva dell'elettrodo positivo.

Nella seconda generazione delle ZEBRA invece tale elettrolita ha cambiato la forma della sezione del tubo. Nella figura sottostante si possono confrontare le due diverse conformazioni dell'elettrolita. [5]

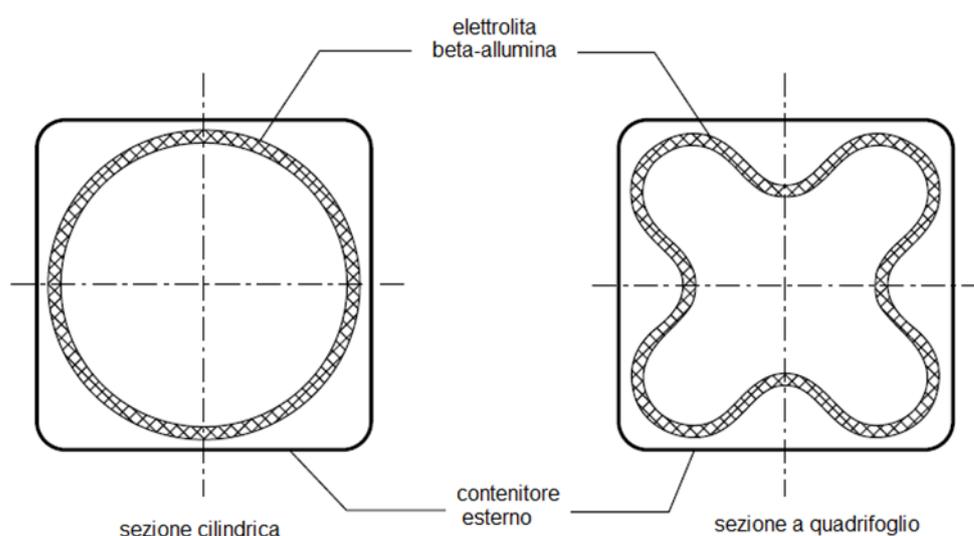


Figura 103: Comparazione tra le due sezioni del tubo di beta allumina: 1ª generazione (a sinistra) e 2ª generazione (a destra) [7]

L'utilizzo del nuovo tubo a sezione a quadrifoglio (o quadriloboidale) ha permesso di aumentare la superficie dell'elettrolita del 40% e di ottenere la diminuzione di oltre 1/3 del contributo alla resistenza totale della cella. [5]

La copertura esterna della cella è determinata da un tubo rettangolare continuo saldato formato da una lamina di acciaio nichelato e da un coperchio inferiore saldato al laser.

Le celle non liberano gas o altre sostanze durante il normale funzionamento, e non contengono materiali caratterizzati da alte pressioni di vapore, ai range di temperatura associati al loro funzionamento.

La reazione chimica che genera il potenziale elettrochimico della cella è attiva a partire dalla temperatura di 157°C, in corrispondenza della quale il materiale dell'elettrodo positivo diventa liquido (il sodio è già liquido a 100°C); tuttavia al fine di garantire un funzionamento ottimale della cella, ed in particolare una resistività minima da parte dell'elettrolita ceramico al passaggio del sodio, la temperatura di funzionamento viene mantenuta fra 270 e 350 °C (La temperatura massima è dettata dal livello massimo ammissibile di pressione in cella interna).

Quindi anche queste celle, come per le celle NaS funzionano esclusivamente ad elevate temperature, e come le NaS anche queste sono appunto definite *batterie ad alta temperatura*.

Per le normali applicazioni a cui le ZEBRA sono destinate, non è assolutamente sufficiente una singola cella, per cui le celle vengono collegate fra loro in serie o in parallelo, esse sono interconnesse e conglobate all'interno di un involucro modulare a tenuta, isolato sotto vuoto e raffreddato ad aria con l'intento di minimizzare la perdita di calore delle celle verso l'ambiente. Ad esempio, una tipica batteria Zebra, la batteria Z5 riportata in Figura 104 è formata da 216 celle le quali sono disposte o in un'unica fila (che determinano una tensione ai morsetti della batteria pari a $OCV=557\text{ V}$) oppure in due serie in parallelo (in questo caso la tensione ai morsetti è pari a 278 V). [1]

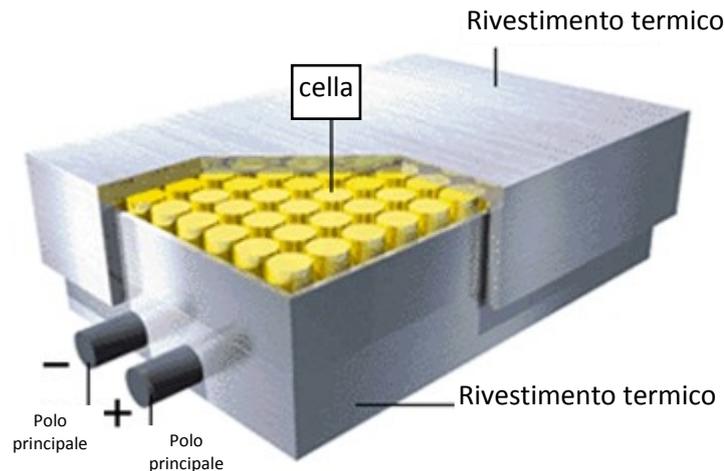


Figura 104: Struttura interna della batteria ZEBRA

Il contenitore della batteria è montato separatamente e le celle sono collegate elettricamente in serie fra loro da collegamenti in metallo (solitamente nichel) che collegano il polo positivo di una cella con il negativo della cella adiacente. Tra ogni fila di celle è montata una piastra di raffreddamento attraverso la quale l'aria può essere fatta circolare grazie ad un ventilatore esterno.

Le piastre di raffreddamento sono fabbricate in acciaio dolce e vengono tutte collegate a due camere in pressione, anche esse fabbricate in acciaio dolce. Questa disposizione garantisce un raffreddamento uniforme di tutte le celle della batteria. Un asse composito di resina e mica, contenente gli elementi riscaldanti, si trova sulla sommità del pacco cellulare e viene utilizzato per riscaldare la batteria inizialmente, e per mantenere la temperatura di base di 270 °C durante l'uso.

Fogli di resina-mica sono invece inseriti tra le celle garantendo così l'isolamento elettrico di quest'ultime. Il pacco di celle viene quindi inserito nel contenitore di batteria interna.

L'isolamento termico è garantito da una piastra di polvere compressa a bassa densità, che colma il divario tra il contenitore interno e quello più esterno della batteria. Gli unici connettori metallici tra l'interno e l'esterno del contenitore sono i connettori che permettono il passaggio dei conduttori positivi e negativi, la porta di monitoraggio della temperatura, e l'ingresso e l'uscita dell'aria. [1]

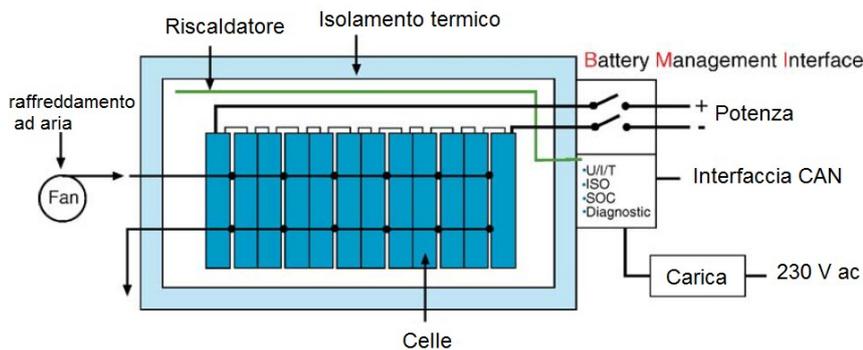


Figura 105: Schema batteria ZEBRA (285 kWh-510kW) [1]

A montaggio completato, la batteria viene posta in un apposito essiccatore a circa 300°C e le resistenze interne vengono attivate per riscaldare l'intera batteria, compreso l'isolamento termico, a circa 300 °C. Durante questa operazione, viene effettuato un procedimento di assorbimento interno della umidità in modo tale che lo strato di isolamento in polvere sia perfettamente asciutto e garantisca una migliore tenuta termica.



Figura 106: Piastre di raffreddamento di acciaio all' interno delle quali vengono inserite le celle che formano la batteria [1]

4.4. Sistema di controllo e gestione della batteria [2]

Il modulo della batteria è regolato da un apposita unità di gestione della batteria (BMI) collegata alla parte anteriore di questa.

La BMI (Battery Management Interface) può essere considerata il cervello della batteria e la sua presenza e il suo corretto funzionamento sono fondamentali per l'utilizzo della batteria stessa.

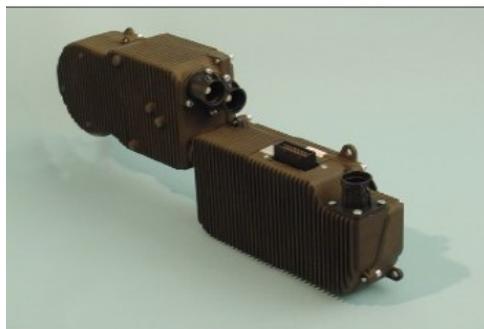


Figura 107: BMI di una batteria ZEBRA con l'interfaccia

La BMI attua una serie di funzioni in modo automatizzato che riguardano: [2]

- il controllo della carica;
- le tensioni massime e minime ai terminali durante la carica;
- gestione termica per la regolazione dei riscaldatori interni e la ventola di raffreddamento;
- il mantenimento ad un valore costante della temperatura interna alla batteria durante il suo normale utilizzo, una volta che questa viene raggiunta;
- la misurazione dello stato di carica (SOC) attuale;
- la misurazione della resistenza di isolamento tra il polo più, il polo meno e la massa;

Il BMI per eseguire tutte queste funzioni esegue continuamente misurazioni su: la tensione dei morsetti, la corrente e la temperatura interna.

Inoltre dopo aver eseguito una stima in tempo reale dello stato di carica della batteria la gestisce in modo tale da mantenerla sempre in condizioni di sicurezza.

In caso di un sistema a più batterie collegate fra loro è necessario utilizzare un multi battery server (BMS), ossia un gestore di sistema che controlla il funzionamento del BMI di ogni singola batteria e funziona come interfaccia tra il sistema di batterie e il sistema che viene alimentato da esse.

Il BMS può gestire fino a 15 batterie dello stesso modello in parallelo. [2]



Figura 108: Batteria ZEBRA con sistema di controllo BMI e relativa interfaccia [1]

4.5. Temperatura della batteria [5]

L'alloggiamento della batteria presenta un doppio strato di isolamento in ossido di silicio (SiO_2) espanso. Tra i due strati di silicio è presente un'intercapedine di spazio in cui viene fatto il vuoto, questo contribuisce ad aumentare l'isolamento termico degli strati di silicio. Questo isolamento a doppio strato in vuoto fornisce una bassa conducibilità termica di soli $0,006 \text{ W/mK}$ ed è stabile anche per condizioni critiche di sicurezza fino ai $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. [1]

Quando la batteria è funzionante, le perdite per effetto Joule dovute alle resistenze interne contribuiscono a mantenere la temperatura di esercizio attorno ai $270 \text{ }^\circ\text{C}$; quando invece la batteria rimane inattiva per un tempo prolungato (oltre le 24 ore) è necessario un ulteriore riscaldamento (tipicamente utilizzando una potenza di circa 100 W per batteria) per mantenere la batteria all'interno del range di temperatura necessaria al suo funzionamento.

La batteria presenta un raffreddamento naturale di circa -3°C / ora se lasciata scollegata dall'alimentatore esterno; ad esempio su un blocco di celle da 20 kWh si ha una perdita di calore quantificabile in circa 80 kW e questa può essere pensata come un fenomeno di auto scarica. [5]

È difficile quantificare quanto questa perdita influisca in termini di capacità della batteria ma si può stimare una diminuzione di circa il 10% della capacità nel caso in cui la batteria non venga usata in modo continuativo durante il giorno. Mentre nel caso in cui la batteria sia sottoposta ad un uso continuativo durante tutto l'arco della giornata, la variazione della capacità è ritenuta nulla in quanto la temperatura è mantenuta costante dal sistema di alimentazione.

Altra cosa di cui tener conto è che la elevata temperatura di funzionamento della batteria rende quest'ultima totalmente svincolata dalla temperatura dell'ambiente nella quale si trova ad operare.

Pertanto la batteria ZEBRA, proprio per queste perdite di energia e per la sua elevata temperatura di funzionamento, è sfavorita rispetto alle altre tipologie di batterie in tutte quelle applicazioni in cui è richiesto che la batteria stia in stand-by o comunque abbia un funzionamento intermittente, tipo le batterie di accensione dei motori termici.

Tuttavia la notevole efficienza di carica/scarica (efficienza coulombica pari al 100%), la rende interessante nelle applicazioni che la fanno lavorare per grandi percentuali del tempo (ad esempio in autobus a propulsione elettrica). [5]

4.6. Sicurezza della batteria [1]

La sicurezza della batteria è un concetto essenziale soprattutto per quanto riguarda le applicazioni mobili (ad esempio i veicoli elettrici), che si basano sul fatto che ogni batteria dovrebbe immagazzinare quanta più energia possibile, ma questa energia non deve essere rilasciata in modo incontrollato indipendentemente dalla condizione in cui la batteria si trovi.

È quindi necessario che anche in caso di un grave incidente non ci sia un pericolo ulteriore, per quanto riguarda la sicurezza, originato dalla batteria.

In base a queste assunzioni differenti test sulla batteria sono stati ideati, come: [1]

- lo schianto di una batteria operativa contro un palo ad una velocità di 50 km/h ;
- test di sovraccarica e test di sovra scarica della batteria;
- prova di corto circuito;
- prova di resistenza alla vibrazione;
- prova di resistenza al fuoco esterno;
- immersione della batteria in acqua;

La batteria ZEBRA ha superato tutti questi test poiché si basa su un concetto di "sicurezza a quattro barriere", ossia la sicurezza della batteria si basa su quattro diversi componenti della batteria stessa che fungono da barriere di sicurezza, essi sono: [1]

1) Barriera "dovuta alla chimica"

In caso di un consistente danno meccanico della batteria, l'elettrolita ceramico essendo molto fragile può facilmente rompersi, mentre il contenitore della cella essendo in acciaio si deforma e molto probabilmente rimane chiuso. In ogni caso, a causa della rottura dell'elettrolita solido, l'elettrolita liquido reagisce con il sodio liquido per formare il sale e alluminio. Questi prodotti di reazione formano uno strato che ricopre il catodo di NiCl_2 e determina una passivazione di quest'ultimo. Questo fa sì che l'energia prodotta si riduca di circa 1/3 rispetto a quella generata durante la normale reazione di scarica. [1]

2) Barriera del contenitore della cella

Il contenitore della cella è realizzato in acciaio con una guarnizione di vetro brasato incollata mediante termocompressione che rimane chiuso per temperature fino a circa 900 °C. [1]

3) Barriera della custodia termica

Il materiale di isolamento termico del contenitore della batteria è fatto di SiO_2 espanso che è stabile fino oltre 1000 °C. In presenza di vuoto (come accade all'interno della batteria) questo materiale ha una conducibilità termica di solo 0,006 W/mK. Questo valore è aumentato solo di un fattore tre senza il vuoto.

Oltre ad essere l'involucro termico esso svolge anche la funzione di contenitore protettivo per tutte le condizioni di guasto o di incidente. [1]

4) Barriera del sistema di controllo della batteria

Il BMI della batteria supervisiona la batteria e impedisce che la batteria lavori in condizioni che non rientrano all'interno delle sue specifiche costruttive. [1]

Per cui, in conseguenza dei componenti della batteria appena discussi si può affermare che la batteria ZEBRA garantisce un grado elevato di sicurezza, ed un'elevata affidabilità. [1]

4.7. Potenza della cella [4]

Le diverse modifiche di progettazione apportate negli ultimi anni hanno incrementato la potenza erogabile dalla cella. L'introduzione del disegno quadriloboidale della sezione del tubo di β -allumina e dell'elettrodo positivo misto di nichel-ferro ha aumentato le caratteristiche di potenza di impulso della cella. La potenza di picco rispetto DoD per una cella tipica è mostrato nella Figura sottostante.

La potenza specifica della cella è 260W/kg fino all' 80% DoD.

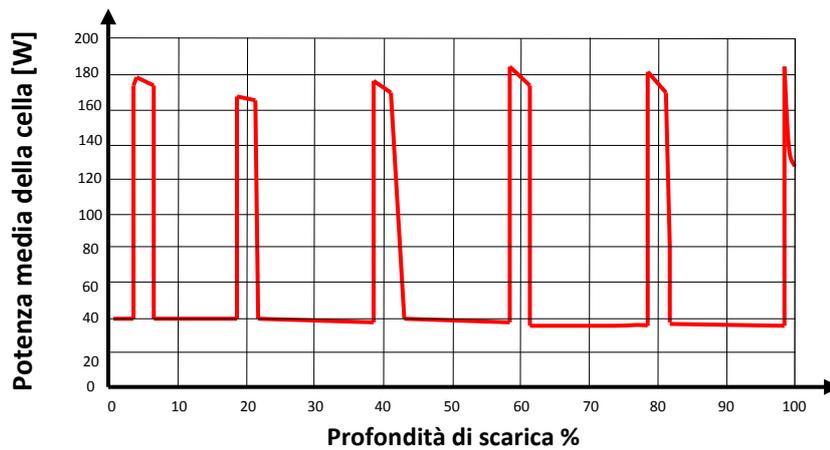


Figura 109: Impulsi di potenza in funzione della profondità di scarica di una cella [4]

4.8. Energia della cella [4]

L'energia specifica teorica delle celle ZEBRA sarebbe di 796 Wh/kg, ma in realtà la densità effettiva risulta inferiore a questo valore teorico, anche se comunque rimane nettamente superiore rispetto a quella delle altre tipologie di celle.

Valori reali di energia specifica che tale batteria è in grado di fornire si aggirano intorno ai 120 Wh/Kg. Tuttavia celle con design strutturali diversi, di concezione più recente e con l'elettrodo positivo modificato, superano i 140 Wh/Kg. [4]

La distribuzione del peso dei componenti che costituiscono la cella è mostrato in Figura 110. Poco più di un terzo del nichel è utilizzato nella reazione chimica e la capacità nominale della batteria è fissata al 75% della capacità effettivamente ottenibile. [4]

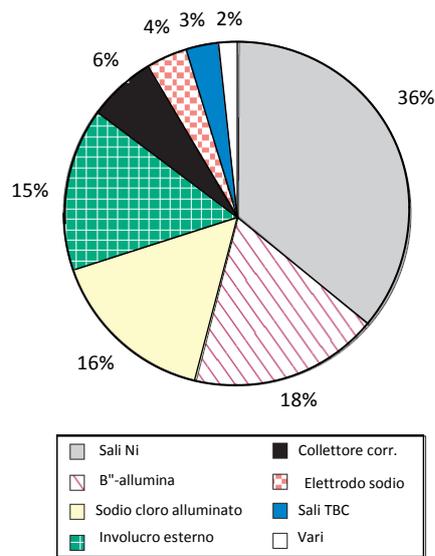


Figura 110: Componenti della cella espressi in percentuale di peso [4]

Componenti	Materiali	Massa [kg]
Cassa della batteria	Acciaio inossidabile	11.00
Cella sodio-cloruro di nichel	-	80.50
Isolamento termico	Lana di vetro	10.00
Riscaldatore ohmico	Silicone	0.35
Isolamento fra le celle	Mica	0.35
BMI	-	0.70
Cavi elettrici	Lega di nichel	0.20
Conessioni fra le celle	Nichel	0.36
Altro	-	1.54

Tabella 7: Principali componenti della batteria espressi in massa

4.9. Vita di una batteria ZEBRA [4]

I fattori che determinano la vita delle batterie sono la corrosione, l'aumento della resistenza interna, e la progressiva perdita di capacità. Se la batteria non è sottoposta al ciclaggio con continuità si degrada molto lentamente, come è stato dimostrato dalle prestazioni di una piccola batteria in prova dal giugno 1991 al giugno 2006 [4].

La batteria è stata poi analizzata a fine vita e l'unica degradazione osservata è stata la corrosione del sigillo di vetro della batteria.

La durata del ciclo è stata determinata eseguendo dei cicli di guida simulati dei veicoli su piccole batterie in laboratorio. I risultati di tale test possono essere osservati nel grafico sottostante. La potenza delle celle è diminuita, mentre la capacità è ancora al 100% dopo più di 5000 cicli.

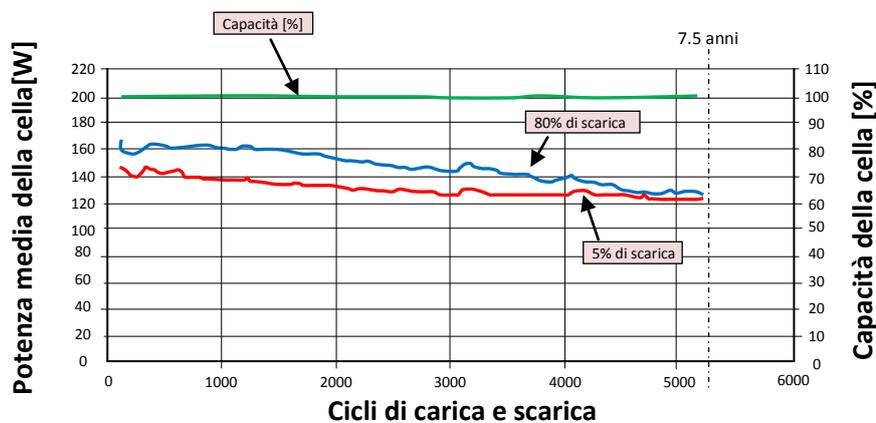


Figura 111: Andamenti temporali del valore della capacità (verde) e degli impulsi di potenza della batteria ZEBRA in prova [4]

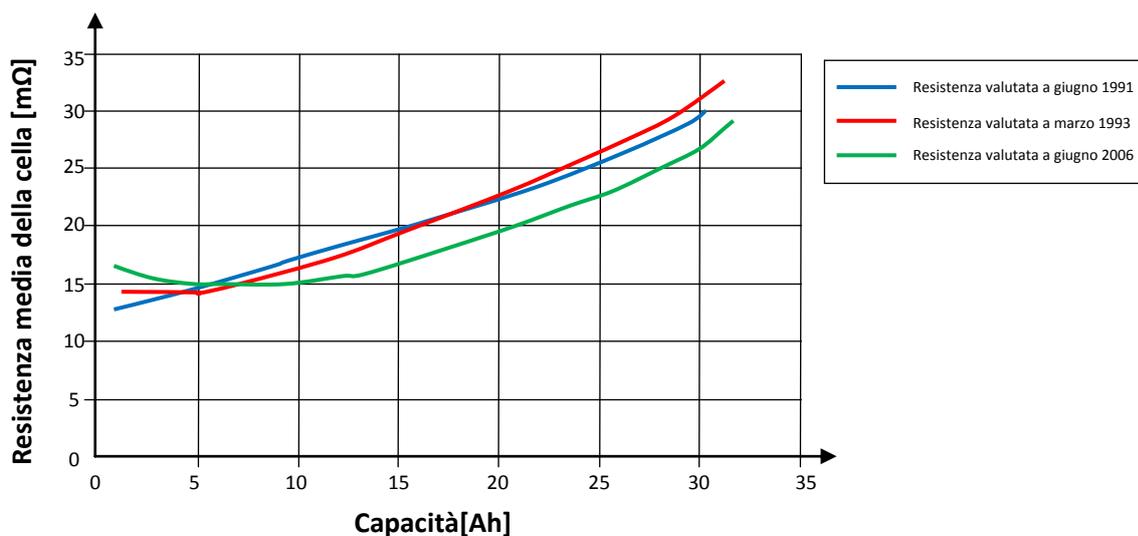


Figura 112: Andamento del valore della resistenza interna della batteria in funzione della capacità [4]

Dal grafico di Figura 112 si nota inoltre che la capacità della batteria non è sostanzialmente variata a conferma del grafico precedente, e cosa ancora più interessante che la batteria nel corso degli anni ha visto una diminuzione della sua resistenza interna.

La lunga vita della batteria è stata dimostrata anche grazie alla Mercedes Benz, che ha riferito che la prova di durata su una sua macchina elettrica dotata di un pacco di batterie ZEBRA da loro effettuata ha garantito che tale macchina abbia percorso 112000 km in 5 anni senza che fosse necessaria alcuna manutenzione. [4]

4.10. Chimica della cella sodio-cloruro di nichel [1] [4] [5]

Dopo questa breve trattazione generale della struttura e del funzionamento della batteria cerchiamo di vedere più da vicino le reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno della singola cella.

Come già detto in precedenza, la cella è formata dall' *elettrodo positivo* composto da un conduttore centrale di nichel (collettore di corrente) circondato da una miscela formata da: [3]

- cloruro di nichel NiCl_2 o cloruro di ferro FeCl_2 , o una combinazione di tali cloruri, che si trovano sotto forma di polvere granulata disposta intorno al collettore di corrente dell' elettrodo in nichel-rame;
- nichel (Ni), che si forma durante la scarica, (oppure si forma Fe nel caso di FeCl_2);
- dall'elettrolita liquido tetracloro alluminato di sodio (NaAlCl_4) che consente il trasferimento di Na^+ in tale elettrodo;

Mentre per quanto riguarda l'elettrodo negativo, quest'ultimo è composto dall'involucro di metallo più esterno della cella e dal sodio fuso (Na).

Il sodio è inodore, ha un aspetto bianco-argenteo e come gli altri metalli alcalini è altamente reattivo, e non si trova in natura allo stato metallico. Il sodio liquido ha una bassa viscosità e quindi è in grado di fluire prontamente nelle crepe o perturbazioni superficiali dei recipienti che lo contengono.

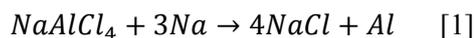
Entrambi gli elettrodi sono separati tramite l' elettrolita ceramico solido di β "- allumina che facilita la conduzione di ioni Na^+ tra i due partner della reazione: il sodio e il cloruro del metallo di transizione. Essa ha anche la proprietà essere un isolante per gli elettroni, che quindi non possono transitare attraverso di essa.

Questa ceramica ha un alto punto di fusione (2000°C) ed è igroscopica, ossia ha la capacità di assorbire particelle di acqua (o vapore acqueo) dall'ambiente circostante.

La composizione chimica della specie utilizzata nel sistema ZEBRA è $\text{Na}_{1,7}\text{Li}_{0,3}\text{Al}_{10,7}\text{O}_{17}$, anche se la maggior parte dei riferimenti riportati nella letteratura chimica riguardo tale tipo di batteria la riportano come β "- Al_2O_3 .

Il tubo di β "-allumina è coperto da una guaina di acciaio dolce di spessore di 0,1 mm per facilitare il passaggio degli ioni sodio attraverso la superficie della β "-allumina, e quindi garantire un flusso costante di ioni per tutta la lunghezza del tubo, rendendo omogeneo quindi, su tutta la superficie, il flusso di ioni. [1]

La ceramica è un materiale fragile e in alcuni casi sulla sua superficie si possono formare delle crepe oppure nel caso più grave la superficie può anche rompersi. In questo caso il sale liquido NaAlCl_4 può andare in contatto con il sodio liquido (il punto di fusione di sodio è 90°C) e reagire, formando sale e alluminio:



In caso di piccole crepe nella superficie della β -allumina il sale e l'alluminio prodotti dalla reazione sopra riportata chiudono la crepa. Nel caso invece di una grande crepa o una rottura, l'alluminio formato dalla reazione rende più corto il percorso della corrente tra il polo + e il polo - della batteria diminuendo di molto la resistenza interna della cella, creando sostanzialmente un cortocircuito tra gli elettrodi della cella elementare.

In questo modo le lunghe catene di 100 o 200 celle perdono solo la tensione della cella che si è rotta (2,58 V), ma possono continuare a funzionare in quanto subiscono una caduta di tensione molto piccola. La batteria quindi è soggetta solo ad una diminuzione della tensione ai morsetti pari alla tensione della cella elementare che non funziona più, ma è in grado di continuare a funzionare, fino a che il numero di celle guaste non supera il 5-10 % del totale. È comunque stato stimato che il 5-10% delle celle che compongono una batteria si rompono prima che la batteria arrivi a fine vita.

Questa stessa reazione del sale di sodio liquido e il sodio liquido è rilevante anche per l'elevato standard di sicurezza delle batterie ZEBRA, infatti in caso di danneggiamento meccanico del separatore ceramico i due liquidi reagiscono formando il sale e l'alluminio, questi determinano una reazione di passivazione del NiCl_2 presente nel catodo. Questo fa sì che l'energia rilasciata si riduca di circa 1/3 rispetto a quella generata durante la normale reazione di scarica del sodio cloruro di nichel, in questo modo si riesce a contenere di molto il calore creato dalla cella non aggravando ulteriormente le condizioni della batteria. [1]

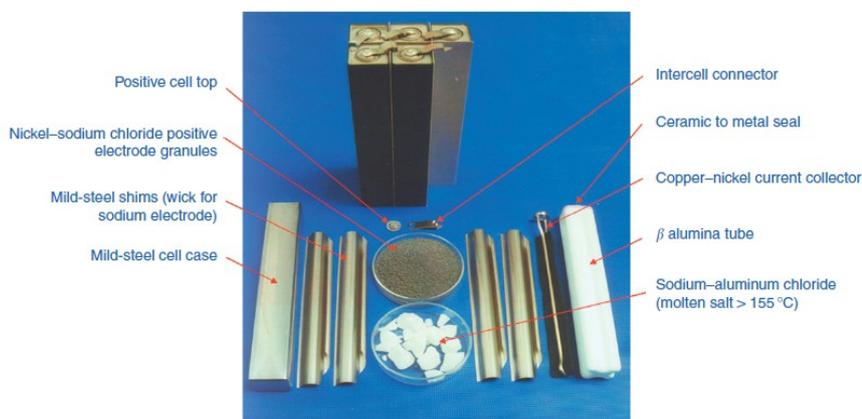
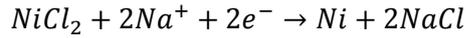


Figura 113: Componenti interni di una cella ZEBRA

Vediamo ora con più attenzione che reazioni chimiche avvengono all'interno della batteria durante il normale funzionamento. Prendiamo in considerazione ora la reazione di scarica della cella, e per il momento consideriamo che nell'elettrodo positivo sia presente solo il cloruro di nichel (cella di prima generazione con tubo di beta allumina a sezione circolare).

In particolare: [4]

- All'elettrodo positivo la reazione di scarica è:



- Mentre all'elettrodo negativo:



La reazione totale di scarica è quindi:

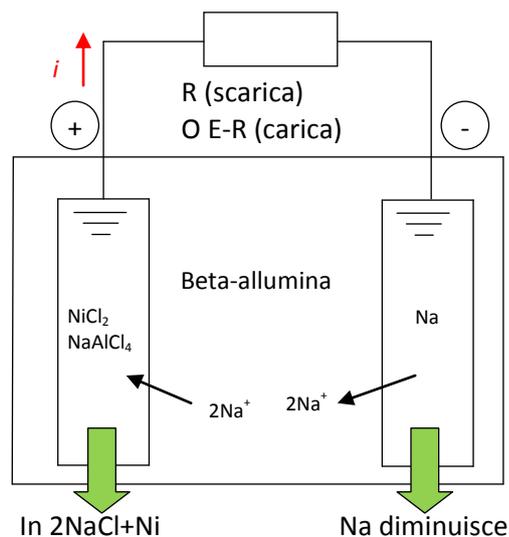


Figura 114: Funzionamento di principio della batteria al Na-NiCl₂ (processo di scarica)

La reazione elementare di scarica di questo tipo di batteria prevede quindi l'erogazione degli ioni sodio Na^+ da parte dell'elettrodo negativo, i quali attraversano la "soluzione elettrolitica" (la β -allumina che in realtà è un solido permeabile, alle temperature considerate) e arrivano nell'elettrodo positivo dove si combinano con cloruro di nichel presente, producendo il cloruro di sodio (normale sale da cucina) e nichel.

Gli elettroni che vengono liberati dalla reazione nell'elettrodo negativo passano attraverso il circuito esterno alla batteria ed arrivano all'elettrodo positivo per poi ricombinarsi con gli ioni sodio Na^+ .

Questa reazione di scarica genera un potenziale elettrochimico secondo l'equazione di Nerst, che può essere misurato ai morsetti della batteria, e che in condizioni di circuito aperto (ossia la batteria non è collegata a nessun carico) può essere valutata in una ddp pari a 2.58 V a 270°C.

La tensione generata ai morsetti è funzione della temperatura, e diminuisce linearmente all'aumentare della temperatura a cui è sottoposta la cella, come evidenziato nel grafico sottostante. [4]

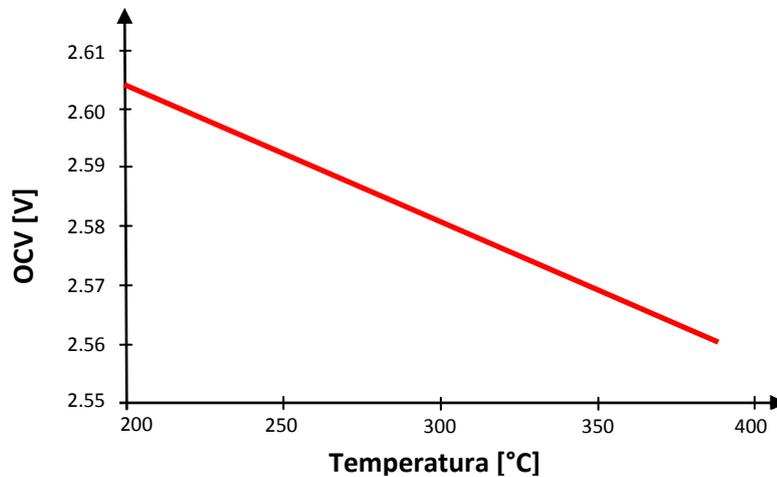


Figura 115: Tensione ai morsetti della cella in funzione della temperatura di riferimento [10]

Ora bisogna porgere l'attenzione su un fenomeno molto importante che avviene durante la fase di scarica e che bisogna analizzare per poi tenerne conto nella costruzione del modello elettrico della batteria ZEBRA.

Come si può notare chiaramente dalla Figura sottostante, nell'elettrodo positivo è presente una separazione più o meno netta tra i reagenti della reazione (NiCl_2) e i prodotti di quest'ultima (NaCl e Ni). Nel disegno di Figura 116 è raffigurata con una vera e propria linea retta che si prolunga per tutta la lunghezza del tubo; tale linea rappresenta il fronte di reazione, ossia luogo dei punti nel quale si attua la reazione chimica prima descritta.

Nel corso della scarica il fronte di reazione migra dall'esterno (vicino alla β'' -allumina) all'interno verso il centro della cella, dove si trova il morsetto positivo di corrente, in quanto diminuisce sempre di più la quantità dei reagenti e aumenta quella dei prodotti (l'elettrodo positivo di una cella completamente carica contiene solo NiCl_2 , mentre in una cella completamente scarica contiene solo NaCl e Ni).

Questa migrazione aumenta la resistenza interna complessiva del dell'elettrodo positivo poiché il fronte di reazione spostandosi sempre più verso sinistra diminuisce sempre più la sua lunghezza; e la distanza di propagazione degli ioni Na^+ (corrispondente alla distanza tra la parete di β'' -allumina e il fronte di reazione) viene aumentata sempre più.

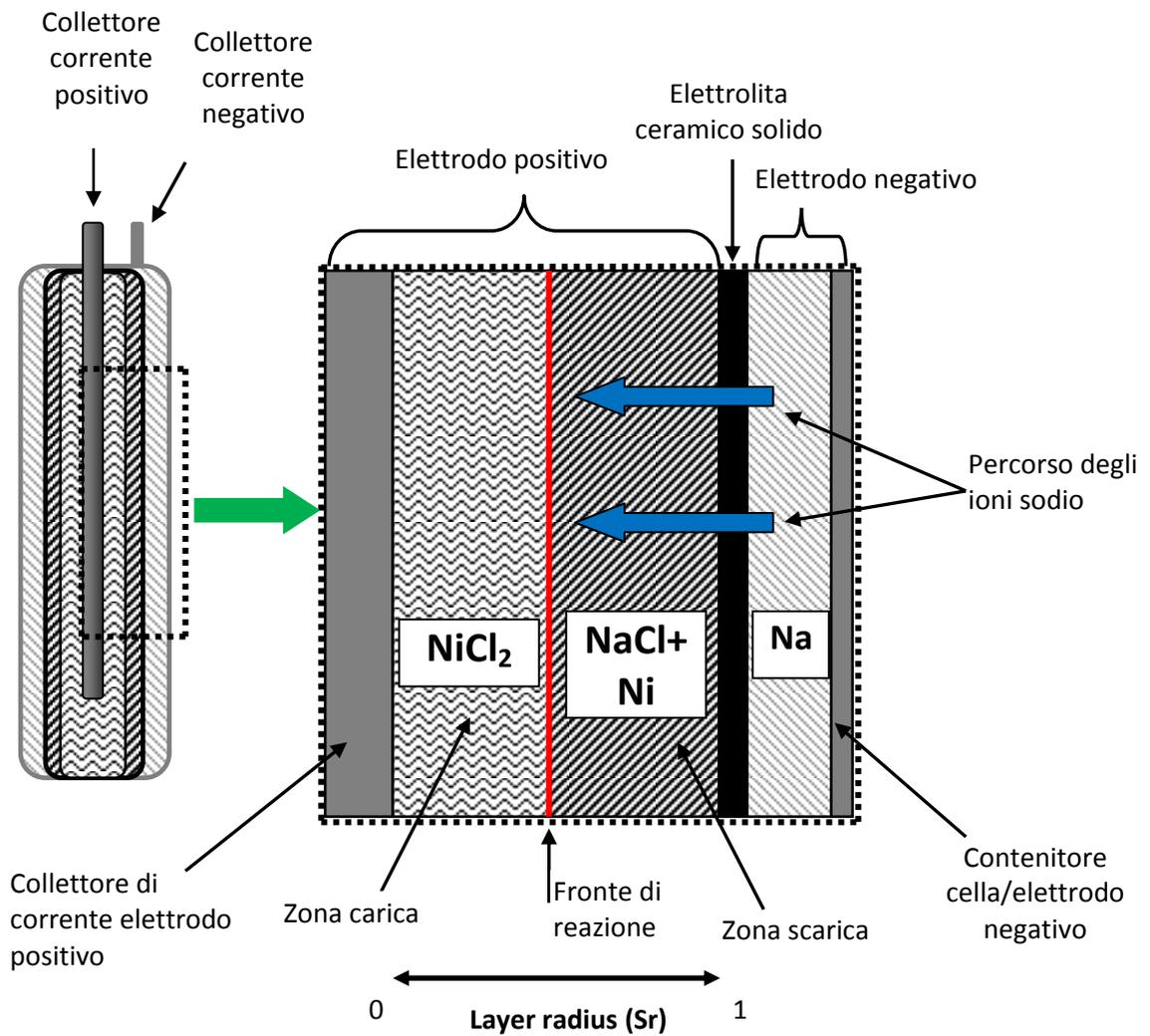
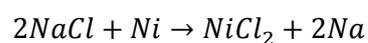


Figura 116: Reazioni chimiche semplificate all'interno della cella ZEBRA durante la scarica [6]

Una volta scaricata totalmente la cella, si ha che nell'elettrodo positivo il fronte di reazione è giunto in prossimità dell'elettrodo solido di nichel; questo comporta il totale esaurimento del NiCl_2 e il fatto che ora nell'elettrodo siano presenti solamente i prodotti della reazione di scarica ossia il NaCl e il Ni . Mentre nell'elettrodo negativo è diminuita fortemente la quantità di ioni sodio Na^+ . [6]

A questo punto per ricaricare la batteria è necessario fornire dall'esterno una certa differenza di potenziale ai morsetti dei due elettrodi, il cui valore sia sufficiente a far innescare la reazione di carica della batteria. Reazione che è esattamente l'inversa di quella di scarica, ossia:



Il concetto di fronte di reazione viene definito dal raggio di strato Sr : quando $\text{Sr} = 0$ il fronte di reazione è direttamente adiacente al collettore di corrente centrale dell'elettrodo positivo.

Mentre quando $Sr = 1$ allora il fronte è adiacente all'elettrolita solido ceramico.

Il parametro Sr ci permette di valutare come varia la resistenza intera dell'elettrodo positivo al variare del fenomeno di scarica della batteria.

Si riporta nel grafico sottostante l'andamento indicativo del valore delle varie resistenze interne della cella in funzione del raggio Sr :

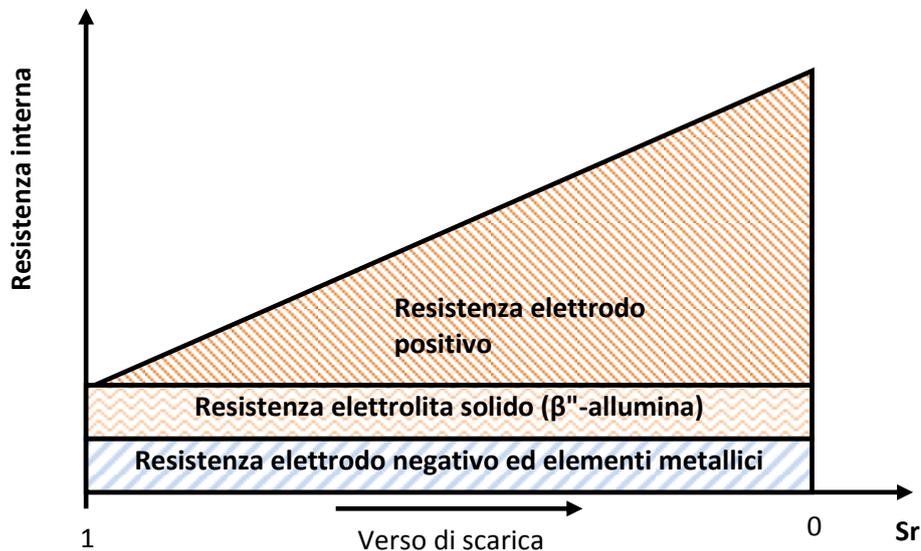


Figura 117: Resistenza interna di scarica celle ZEBRA [6]

Dal grafico si notano chiaramente almeno due cose:

- la resistenza dell'elettrolita ceramico e quella di contatto degli elettrodi rimane costante durante tutta la scarica;
- la resistenza dell'elettrodo positivo aumenta all'aumentare della scarica della cella in quanto il fronte di reazione si sposta sempre più distante dalla β'' -allumina che funge da separatore tra i due elettrodi, in questo modo gli ioni Na^+ trovano una resistenza via via maggiore al loro moto verso il fronte di reazione.

Una spiegazione del fatto che la resistenza interna aumenta in modo sostanzialmente lineare durante la scarica può essere trovata osservando con attenzione quello che avviene all'interno dell'elettrodo positivo durante la scarica e la carica della cella.

Come già spiegato precedentemente, durante la scarica, come pure durante la carica, la reazione inizia da un punto caratterizzato dal fatto che la cella presenta il minimo valore di resistenza. Questa situazione per la scarica, si verifica in corrispondenza della superficie interna al tubo di β'' -allumina. Dopodiché con il proseguire della scarica il fronte della reazione si muove verso l'elettrodo positivo. Dietro il fronte della reazione si ha il flusso di corrente oltre che gli ioni di sodio che migrano verso il catodo.

Il flusso di corrente è favorito dalla conduttività elettronica del nichel (che è superiore a quella dell'elettrolita liquido), il quale all'aumentare della distanza tra superficie della β'' -allumina e il fronte della reazione provoca un aumento della resistenza dell'elettrodo positivo. La cella presenta comportamento simile anche durante la carica, quando si il nichel si trasforma in cloruro di nichel. [10]

Tuttavia durante la carica c'è un fenomeno che deve essere tenuto di conto, ossia lo strato di $NiCl_2$ si forma immediatamente adiacente alla elettrolita ceramico solido indipendentemente dalla profondità di scarica (DOD) o dal Sr relativo al precedente fronte di reazione.

Quindi, dopo una breve carica, il raggio Sr è di valore identico a quello di una cella completamente carica. Ne consegue pertanto che, durante una scarica successiva, la cella presenta una bassa resistenza interna finché non si consuma lo strato più esterno di $NiCl_2$ formato durante la carica. Una volta esaurito tale strato il fronte di reazione torna alla posizione precedente alla carica parziale. Tale evento provoca dei "salti" non lineari del valore della tensione durante il funzionamento della batteria. Di conseguenza la cella ZEBRA non è adatta ad essere accuratamente descritta in funzione dello stato di carica, come con altri tipi di celle.[6]

4.11. Soluzioni tecnologiche per le celle ZEBRA [5]

Come già detto precedentemente, sono state studiate alcune soluzioni costruttive che permettessero la riduzione della resistenza interna, ad esempio la modificazione della sezione del tubo di β - allumina, che ha contribuito ad una sostanziale diminuzione della resistenza interna.

Il tubo di β - allumina è rivestito da una lamina metallica molto sottile sulla quale si deposita il sodio metallico durante il funzionamento normale della cella, tale lamina è necessaria per garantire il contatto elettronico tra l'elettrolita e il sodio metallico che viene generato durante la prima carica della batteria. Durante la prima carica della cella parte del sodio metallico inevitabilmente rimane intrappolato nel compartimento anodico e quindi non è disponibile per le successive reazioni elettrochimiche. Di conseguenza, la capacità della cella potrebbe rimanere limitata rispetto a quella per cui è effettivamente dimensionata la cella. [5]

Questo è un fattore indesiderato che causa alla fine della scarica una improvvisa caduta di tensione della cella.

Per evitare tale comportamento anomalo, della polvere di alluminio viene incorporata nell'elettrodo positivo, che permette così che il verificarsi della seguente reazione:



L'alluminio aggiunto all'interno dell'elettrodo positivo è normalmente in proporzione 1:4 rispetto la quantità del cloruro di nichel.

L'effetto dell'aggiunta dell'alluminio può essere vista nelle figure sottostanti, dove nella Figura 118 si vede la curva di scarica della cella senza alluminio (prima generazione di ZEBRA) e l'improvvisa caduta di tensione quando la tensione arriva in prossimità di 2.3 V.

Mentre nella Figura 119, relativa alla cella nel quale si è aggiunto tale polvere di alluminio, si vede che la tensione quando arriva al valore di 2.3 V non cala bruscamente ma cala lentamente nel tempo, garantendo alla cella un surplus di capacità che prima non aveva.

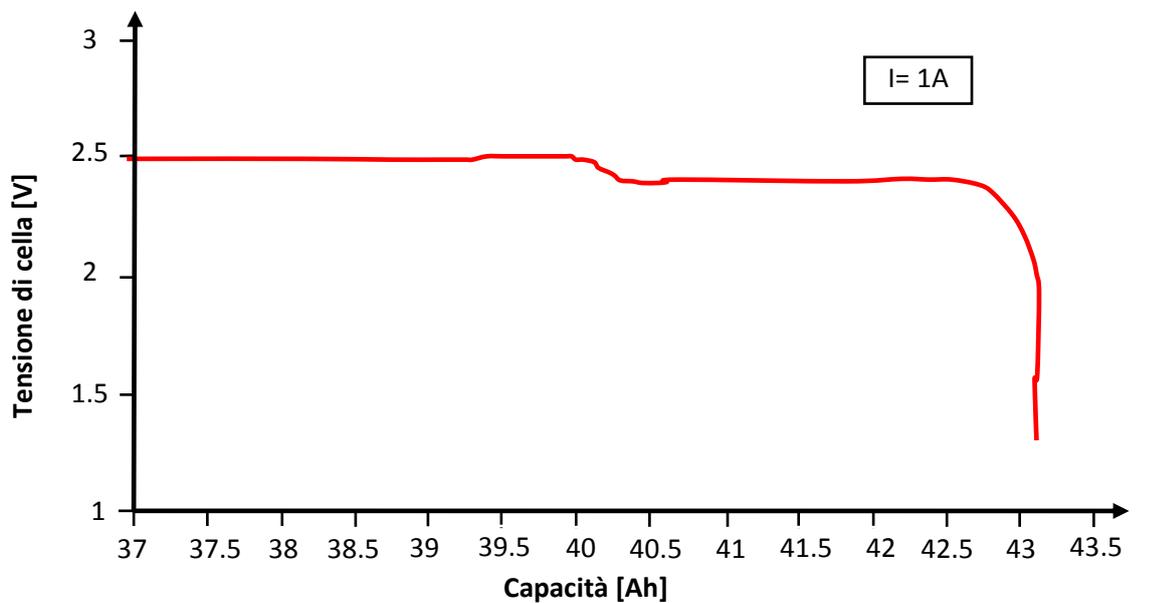


Figura 118: Andamento della tensione durante la scarica della cella di prima generazione [5]

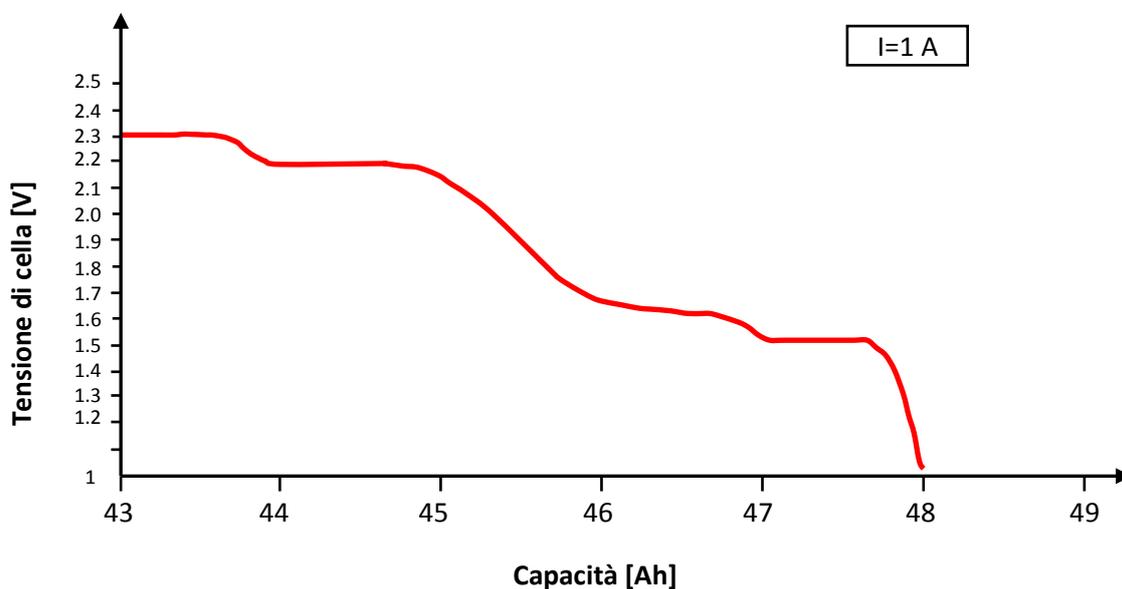


Figura 119: Andamento della tensione nella fase finale della scarica della cella di seconda generazione [5]

L'aggiunta di polvere di alluminio per l'elettrodo positivo ha anche un effetto secondario, vale a dire, si dissolve per formare il tetracloro alluminato di sodio $NaAlCl_4$, lasciando pori molto fini distribuiti su tutto l'elettrodo. Tale porosità permette di migliorare il rendimento

dell'elettrodo positivo poiché la resistenza interna viene ridotta, e di conseguenza di annullare la diminuzione della capacità della cella. [5]

Le reazioni chimiche appena descritte sono le uniche reazioni che avvengono durante la carica e durante la scarica, ossia non sono presenti altre reazioni chimiche complementari. Per cui si può affermare che le batterie ZEBRA non sono affette da fenomeni di autoscarica, e la loro efficienza coulombica può essere considerata tranquillamente pari al 100%.

4.12. Tensione della cella

La tensione a vuoto della cella (OCV), come per le altre tipologie di batterie, varia in funzione dello stato di carica della batteria stessa (SOC).

Come si può osservare dal grafico sottostante, per valori di SOC > 98% la OCV sale ad un valore pari a circa 3,05 V a causa della reazione di sovraccarica. Questo valore di OCV è utilizzato dal BMI come segnale del fatto che la batteria si è caricata totalmente e di conseguenza interrompe il procedimento di carica.

Per valori del SOC compresi tra il 30% e 98% si ha la normale reazione di scarica e la OCV assume un valore sostanzialmente costante e pari a 2,58 V.

Mentre per valori del SOC inferiori al 30% si entra nella fase di sovra scarica e la OCV scende e assume un valore pari a 2,35 V.

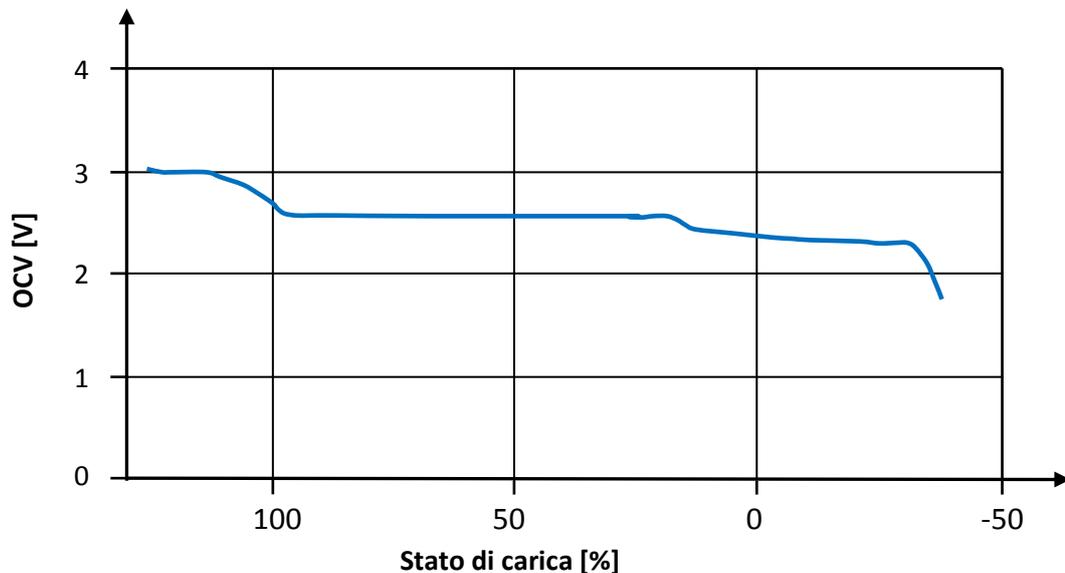
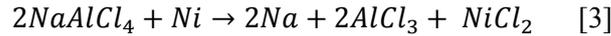


Figura 120: Tensione di circuito aperto (OCV) in funzione dello stato di carica della cella

4.13. Fenomeno di sovraccarica e sovra scarica [3]

La capacità di carica della cella ZEBRA è determinata dalla quantità di sale (NaCl) disponibile nel catodo. Nel caso in cui una cella sia completamente carica (e quindi si sia ricomposto lo strato di NiCl_2 e si sia consumato tutto il NaCl), e la tensione di carica continua ad essere applicata alla cella per un qualsiasi motivo, il sale liquido NaAlCl_4 reagisce col nichel secondo la reazione reversibile:



Questa reazione viene chiamata di *overcharge* (sovraccarica), e in particolare definisce il processo chimico che avviene nella batteria nella *prima parte della sovraccarica*.

Tale reazione richiede però una tensione di alimentazione maggiore rispetto ai 2.58V necessari per la normale carica della cella e il valore può essere dedotto dalla Figura sottostante:

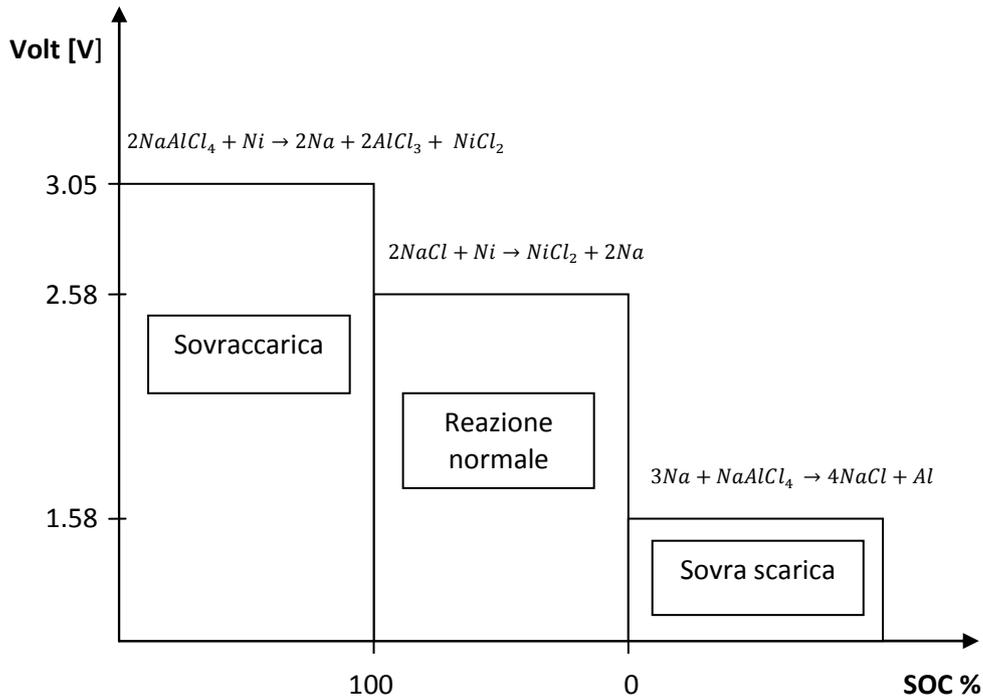
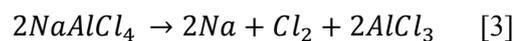


Figura 121: Reazioni che avvengono nella cella in funzione dello stato di carica [1]

La cella entra nella fase di sovraccarica quando tutto il NaCl viene consumato. Tuttavia se la tensione di carica continua ad essere fornita alla batteria, nel catodo continua la clorazione del nichel secondo la seguente reazione:



Reazione chimica che determina il *secondo stadio della reazione di sovraccarica*.

Tuttavia, la seconda fase di sovraccarica nella realtà è difficilmente raggiungibile nelle celle a causa della elevata probabilità di rottura delle celle stesse durante la prima fase di sovraccarica, dovuto a causa della pressione meccanica esercitata dal sodio, prodotto dalla reazione, che si accumula nell'anodo.

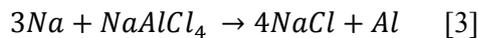
Infatti normalmente la frattura dello strato solido della β'' -allumina avviene in questa fase, ossia prima che l'eccesso di nichel si esaurisca, poiché lo spazio disponibile nell'anodo si esaurisce rapidamente a causa dell'eccesso di sodio prodotto durante la reazione.

Inoltre lo spazio relativo all' anodo è limitato poiché le celle sono progettate in modo tale da minimizzare il volume, la massa e quindi i costi. [3]

Come si può vedere dal grafico di Figura 121 è presente anche una reazione di *over discharge* (sovra scarica).

La reazione di sovra scarica può avvenire per il fatto che dalla prima carica la cella ha un surplus di sodio nel compartimento anodico in modo che per un certo periodo di tempo dopo la fine della scarica la cella sia in grado di mantenere il flusso di corrente ad una tensione inferiore a quella di scarica.

La cella entra nella fase overdischarge quando tutto il nichel e il ferro contenuti nel catodo sono stati declorizzati; a quel punto la scarica prosegue con la dissoluzione del elettrolita liquido attraverso la reazione chimica:



La reazione di sovra scarica è reversibile finché tale processo non si prolunga per tempi troppo lunghi, si può dire che la maggior parte delle celle in produzione tollera un certo grado di sovra scarica (circa il 20% della massima sovra scarica realizzabile idealmente) che permette alla batteria di ritornare a funzionare nelle normali condizioni di carica e scarica. Oltre quel valore, se la sovra scarica continua, si assiste alla rottura dello strato elettrolitico solido di β'' -allumina. L'elettrolita si rompe poiché l'eccesso di alluminio e di cloruro di sodio che si produce all'interno del compartimento catodico non può essere contenuto per problemi di spazio, oppure per il fatto che si creano delle distribuzioni non omogenee di corrente all' interno della cella che portano a dei flussi localizzati di elevata intensità. [3]

La fase overdischarge sopra descritta solitamente non avviene in realtà nelle ZEBRA, dato che il sistema di gestione della batteria (BMI) è in grado di rilevare le differenti tensioni prodotte durante le varie fasi della scarica, e in funzione del valore di tensione misurato termina la scarica prima che la reazione comporti valori di sovra scarica inaccettabili e di conseguenza danni irreparabili alla struttura interna.

Analogamente anche per quanto riguarda il procedimento di carica, il BMI monitora costantemente la tensione della batteria ed interviene nel momento in cui si presentano le condizioni affinché si sviluppi il fenomeno di sovraccarica. [3]

4.14. Cella di seconda generazione

Fino a qui si è discusso della chimica della cella base, o cella di prima generazione: caratterizzata dal fatto che nell'elettrodo positivo è presente solo cloruro di nichel e il tubo di β'' -allumina ha sezione circolare.

Come già detto questo tipo di tubo influisce in modo determinante sulla resistenza interna della cella, che inevitabilmente si riflette in modo negativo sulla sua capacità nominale e sulla potenza erogabile.

Nei primi anni 2000 si è quindi cercato di cercare di aumentare il più possibile la potenza e la capacità della cella, e in particolare sono state adottate due soluzioni costruttive che hanno permesso un notevole incremento delle prestazioni della cella. Le due soluzioni sono: [5]

- la già citata più volte scelta di modificare la sezione del tubo di β -allumina, facendolo diventare a forma di quadrifoglio, in questo modo si ottiene un aumento della superficie e una contemporanea riduzione dello spessore dell'elettrodo positivo, diminuendo così di circa il 30% il suo contributo alla resistenza totale interna;
- inserire nell'elettrodo positivo una certa quantità di ferro in forma di cloruro di ferro FeCl_2 che partecipa anch'esso alla reazione chimica di scarica;

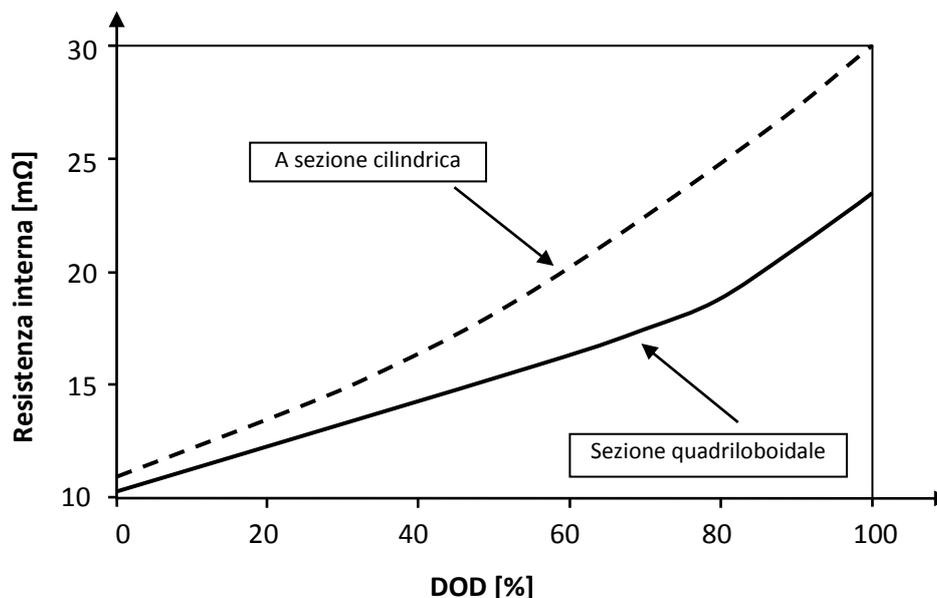


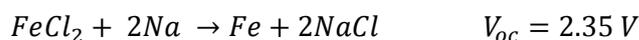
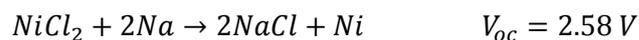
Figura 122: Confronto tra la resistenza interna della cella con il tubo di beta allumina a sezione circolare e cella con beta allumina a sezione a quadrifoglio [7]

Queste sono le caratteristiche principali della nuova cella ZEBRA, o cella di seconda generazione, che sostituisce la generazione precedente.

La scelta di inserire anche il cloruro di ferro nell'elettrodo positivo deriva dalla necessità di fare in modo che la potenza erogabile dalla cella fosse il più possibile indipendente dalla profondità di scarica della cella. In questo modo è stata "inserita" una seconda reazione chimica che genera un potenziale elettrochimico minore rispetto a quella del cloruro di nichel.

Il ferro è stato scelto in quanto ha un potenziale di reazione leggermente inferiore a quello del nichel ed è conosciuto per essere stabile nel sistema ZEBRA. [5]

Le reazioni di scarica che avvengono nella cella di seconda generazione sono:



In queste celle di nuova concezione solamente il cloruro di nichel prende parte alla reazione di scarica finché tale reazione genera una ddp ≥ 2.35 V, mentre il ferro si trova sotto forma di cloruro di ferro FeCl_2 .

Quando il carico applicato alla cella e la reazione di scarica fanno sì che la ddp ai morsetti si abbassi sotto i 2.35 V allora a quel punto inizia la reazione di scarica che riguarda il ferro, reazione che è rappresentata dalla formula sovrastante.

La reazione di scarica del ferro avviene in prossimità della β'' - allumina quindi gli ioni sodio hanno un breve tratto da percorrere per reagire col cloruro e quindi la resistenza dell'elettrodo positivo è bassa ed equivalente a quella di una cella completamente carica.

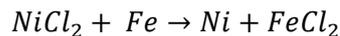
Tale reazione di scarica procede e il fronte di reazione procede verso l'elettrodo positivo solido, questo fa aumentare la distanza di propagazione degli ioni sodio, e come nella reazione primaria di scarica, questo fa aumentare la resistenza dell'elettrodo primario. Tuttavia per brevi impulsi, i picchi di potenza sono indipendenti dalla profondità di scarica DOD. [6]

Il livello di drogaggio di ferro nella cella deriva da un compromesso basato su prestazioni e costi di costruzione della cella, solitamente la percentuale di ferro presente nell'elettrodo positivo è circa il 20% della massa di nichel presente. [5]

Il ferro è più conveniente del nichel e migliora la capacità di potenza degli impulsi, tuttavia, un aumento della quantità di ferro riduce la tensione massima erogabile dalla cella.

In generale, si è verificato che sia l'elettrolita liquido che la ceramica mostrano una maggiore conduttività ionica con temperature di funzionamento della cella elevate, questo ha l'effetto di ridurre l'impedenza dell'elettrodo positivo.

Dopo l'impulso, quando la ddp tra i morsetti ritorna al di sopra i 2.35 V il cloruro di ferro viene riformato mediante la seguente reazione:



Tutto questo avviene idealmente in modo istantaneo per cui la cella è immediatamente pronta per un nuovo impulso di potenza. [5] [6]

4.15. La misura dello stato di carica nella batteria ZEBRA (CESI) [8]

La misura in linea dello stato di carica della batteria ZEBRA è molto meno difficile di quella della batteria al piombo. Questo perché la batteria è caratterizzata da un rendimento amperometrico pari a 1, in quanto non avvengono reazioni parassite in fase di ricarica.

Questo fa sì che per stimare lo stato di carica SOC sia sufficiente l'integrazione della corrente di scarica (o di carica), che garantisce in questo caso dei risultati molto attendibili.

Per fare ciò si deve innanzi tutto calcolare la quantità di carica estratta Q_e , intesa come integrale nel tempo della corrente di scarica:

$$Q_e = \int_{t_0}^t I(t) dt$$

Per determinare quindi lo stato di carica, secondo la definizione di SOC, è necessario rapportare questa grandezza alla capacità di riferimento della batteria, che solitamente coincide con la capacità nominale.

Nelle batterie al piombo-acido e in quelle al litio si era già discusso del fatto che in quel tipo di accumulatori elettrochimici la capacità variasse con la corrente di scarica e con la temperatura.

Per tale motivo, per avere un valore del *SOC* "corretto" sarebbe stato necessario variare la capacità di riferimento in funzione di quelle determinate grandezze.

Pertanto si era arrivati alla definizione di due diversi indicatori dello stato di carica, il *SOC* (State Of Charge), indicazione del livello di carica estratta o immessa, in rapporto alla massima capacità estraibile della cella.

Altro indicatore è il *DOC* (Depth Of Charge), ossia indicazione del livello di carica estratta o immessa, rapportato all'effettiva capacità della batteria al regime di scarica considerato.

Questo discorso non vale per la batteria ZEBRA, dal momento che la carica estraibile dalla batteria non subisce variazioni significative in funzione del regime di scarica o dalla temperatura. Inoltre la stessa capacità della batteria è sostanzialmente indipendente dal regime di scarica. [8]

Le prove sperimentali cui è stata sottoposta questo tipo di batteria hanno messo in evidenza come per scariche con correnti non elevate la capacità sia praticamente uguale alla capacità nominale mentre essa si riduce solo in corrispondenza di regimi di scarica particolarmente intensi (con potenza pari a circa l'80% della potenza di picco).

Per questo tipo di batteria è quindi sufficiente un solo indicatore dello stato di carica, il *SOC*, che adotta come capacità di riferimento la capacità nominale.

Tuttavia è necessario azzerare periodicamente l'errore cumulato il quale è dovuto a imprecisioni nella misura della corrente. Queste imprecisioni possono essere ridotte al minimo ma comunque non si riesce ad eliminarle del tutto.

4.16. Modellizzazione della batteria ZEBRA

Si è più volte messo in evidenza come la misura on-line dello stato di carica degli accumulatori elettrochimici presenti più o meno elevati gradi di difficoltà in funzione anche del tipo di modello scelto per la modellizzazione di tali accumulatori.

Come negli altri capitoli si da ora un rapido sguardo ai modelli elettrici circuitali per le batterie ZEBRA proposti nella letteratura scientifica.

Per approfondimenti su quanto trattato nei prossimi paragrafi di tale capitolo si rimanda agli articoli scientifici a cui si è fatto riferimento, i cui titoli sono riportati nella bibliografia a fine capitolo.

Prima di vedere i modelli elettrici di tale batteria si vuole qui fare una considerazione riguardo le ZEBRA ma che coinvolge anche le NaS e che riguarda il numero e la varietà di modelli elettrici adatti a modellizzare tali batterie. Si può affermare dopo una scrupolosa ricerca che la letteratura scientifica attualmente è abbastanza sprovvista di articoli e lavori scientifici dei modelli elettrici riguardanti in generale le batterie Na-beta, in particolare per le batterie NaS. Si ritiene che tale mancanza di articoli sia determinata dal fatto che tale tipologia di batterie ad alta temperatura sia ancora molto "giovane", dato che la commercializzazione delle NaS e delle ZEBRA è iniziata meno di 15 anni fa.

In particolare si ritiene che le NaS, che vengono utilizzate sostanzialmente nell'ambito dell'accumulo stazionario di potenza, e perciò in settori strategici della gestione dell'energia, goda di una particolare condizione di segretezza da parte dell' NGK riguardo le sue caratteristiche costruttive.

4.17. Modello statico della batteria

Come per le batterie precedentemente analizzate anche per la batteria ZEBRA può essere inizialmente determinato il suo modello elettrico statico. Come già precedentemente detto negli

altri capitoli, poiché la batteria è un bipolo elettrico, in prima approssimazione si può pensare che essa sia lineare, perciò il modello più naturale e semplice per modellizzare la batteria è quello di utilizzare un generatore di forza elettromotrice E_b , che serve a riprodurre la differenza di potenziale tra i due elettrodi; in serie con una impedenza R_b che rappresenta l'impedenza interna della batteria.

Tale impedenza determina una caduta di tensione che diminuisce la ddp ai morsetti nel momento in cui si collegano quest'ultimi ad un carico. Quindi la tensione V_b riportata in figura rappresenta la tensione effettivamente misurabile ai morsetti della batteria.

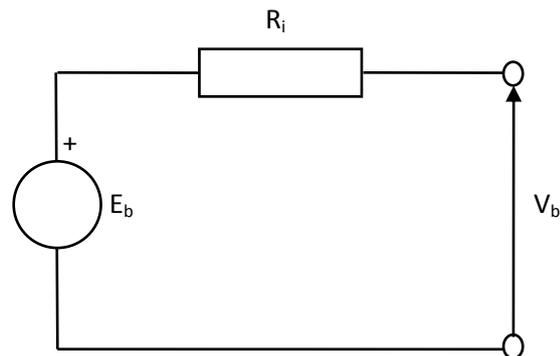


Figura 123: Modello elettrico statico equivalente della batteria

Questo tipo di modello viene chiamato statico in quanto non permette di riprodurre i transitori di tensione in seguito a variazioni della corrente di scarica o di carica.

La resistenza interna del circuito può essere determinata attraverso il metodo volt-amperometrico, ossia misurando la tensione ai morsetti della batteria dopo che questi sono stati collegati al carico, e anche la corrente di scarica. La resistenza poi la si determina facendo il rapporto tra la differenza delle due tensioni misurate ai morsetti prima e dopo la connessione al carico e la corrente di scarica. [9]

$$R_i = \frac{E_b - V_b}{I}$$

I parametri riportati sono:

- R_i resistenza interna della batteria [Ω];
- E_b tensione a vuoto della batteria [V];
- V_b tensione della batteria durante la scarica[V];
- I corrente di scarica[A];
- i stato di carica della batteria;

La misura della resistenza interna della batteria viene fatta per vari valori dello stato di carica, in modo tale da valutare come varia il valore della resistenza interna della batteria al variare della carica.

In questo particolare caso la misura dell'impedenza viene fatta per valori del SOC pari a 100%, 80%, 60%, 40%, 20%, 0%. [9]

La batteria viene sottoposta a cinque gradini di scarica su una resistenza che funge da carico per la batteria, ciascuno della durata tale da determinare una riduzione dello stato di carica del 20%. Al termine di ognuno di questi gradini di scarica la batteria viene lasciata a riposo per un certo periodo di tempo (anche alcune ore), per permettere alla tensione a vuoto di stabilizzarsi. Successivamente viene riportato in Figura 125 un grafico che riporta l'andamento dell'impedenza della batteria in funzione dello stato di carica. In questo grafico viene riportata l'impedenza della batteria valutata in funzione di due correnti di scarica di valore diverso, pari a circa 60 A e 30 A.

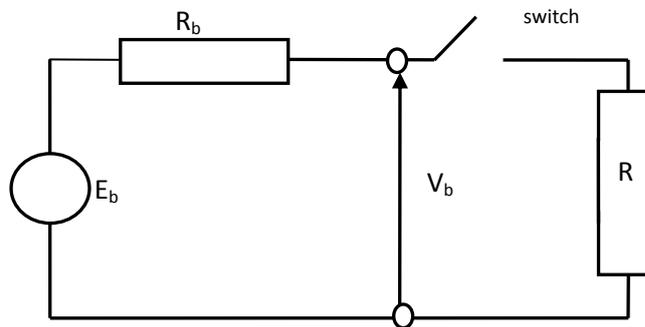


Figura 124: Batteria collegata ad un carico

Come valore della tensione a vuoto E_b si è considerato il valore assunto dalla tensione della batteria cinque secondi prima dell'inizio della scarica. Come valore della tensione V_b si è considerato il valore assunto dalla tensione dopo 0,4 s dalla ripresa della scarica.

Il grafico sottostante riporta le impedenze valutate riguardanti una batteria ZEBRA caratterizzata da una tensione nominale di 557 V e da una corrente nominale di 32 Ah, con un contenuto energetico pari a 18 kWh e in grado di fornire una potenza di picco pari a 32 kW. [9] La resistenza interna della batteria, come già descritto precedentemente, dipende sostanzialmente da due fattori, la resistenza ohmica e dalla resistenza di polarizzazione.

- La *resistenza ohmica* è la resistenza associata alla la resistenza dell'elettrolita ceramico e quella di contatto degli elettrodi rimane costante durante tutta la scarica;
- La *resistenza di polarizzazione* è associata alla resistenza dell'elettrodo positivo, che aumenta all'aumentare della scarica della cella in quanto il fronte di reazione si sposta sempre più distante dalla β'' - allumina che funge da separatore tra i due elettrodi, e gli ioni Na^+ trovano una resistenza sempre più grande al loro moto verso il fronte di reazione.

Nella figura sottostante è riportato l'andamento della resistenza interna della batteria ZEBRA in funzione dello stato di carica, che ci permette inoltre di avere un'idea del valore della resistenza interna di tale batteria.

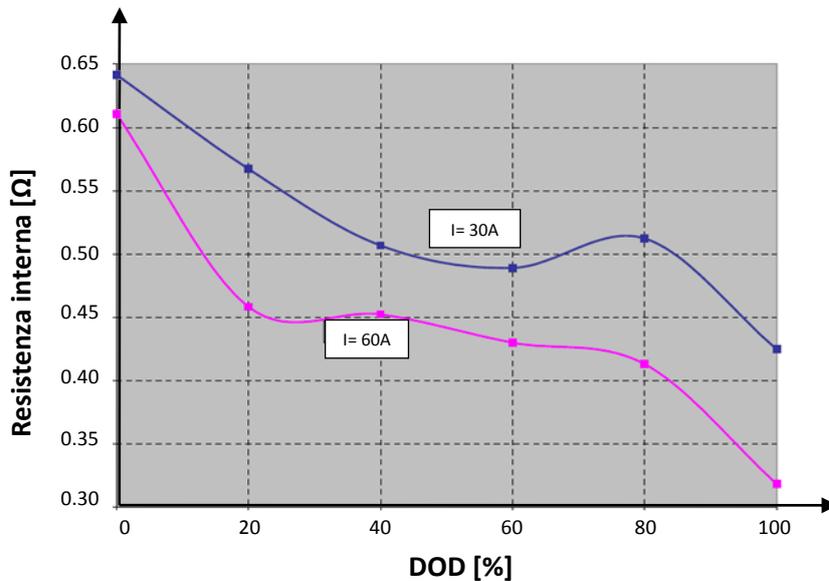


Figura 125: Andamento della resistenza interna misurata in funzione della profondità di scarica [9]

4.18. Modello dinamico della batteria ZEBRA [6]

Tuttavia il circuito di Figura 123, come ogni circuito statico, indipendentemente dalla batteria che modella, non è in grado però di rappresentare i transitori di tensione in seguito a variazione delle correnti di carico, per cui in considerazione di questo fatto, se si vuole modellizzare la batteria in modo più accurato e che permetta di riprodurre quest'ultima anche durante le fasi transitorie di carico a cui essa è sottoposta, il circuito riportato in Figura 123 non è adatto a questo scopo.

Quindi il circuito deve essere modificato e in tal senso si arriva a definire il modello elettrico dinamico che modella il comportamento della batteria ZEBRA.

Il primo modello dinamico descritto in questo elaborato è quello riportato nella Figura sottostante.

Tale modello viene denominato *modello di Thevenin*, modello già presentato per l'accumulatore piombo-acido e nelle batterie al litio e nelle NaS. [6]

Nello schema sotto riportato si può osservare:

- V_{term} e I_{term} indicano rispettivamente la tensione e la corrente ai terminali;
- U_{Ni} è la tensione del circuito aperto (OCV) che rappresenta il potenziale elettrochimico tra i due elettrodi, ossia quello di sodio e quello di cloruro di nichel quando la cella non è collegata ad alcun carico;

I componenti elettrici passivi del circuito invece sono:

- R_{Ni} , la resistenza ohmica concentrata che rappresenta la resistenza offerta dall'elettrolita ceramico solido e dell'interconnessione metallica;
- R_{Nit} , la resistenza del elettrodo positivo che varia durante la scarica;
- C_{Nit} , la capacità che simula i processi di diffusione degli ioni (e quindi di carica e scarica) all'interno dell'elettrodo positivo;

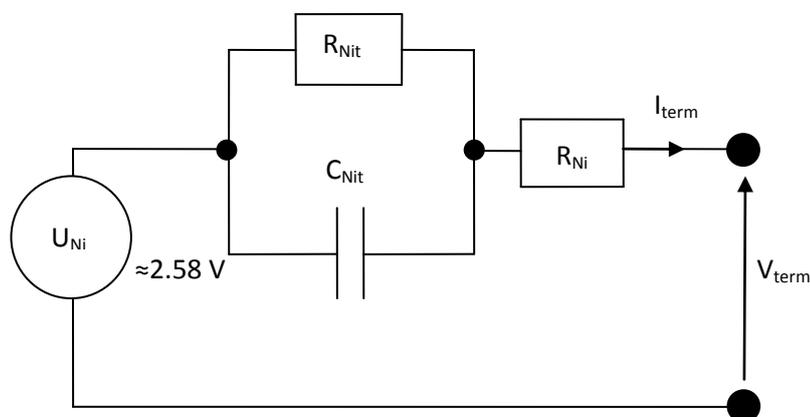
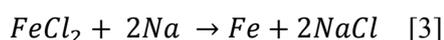


Figura 126: Circuito di Thevenin della cella ZEBRA di prima generazione [6]

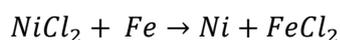
Il problema che sorge ora è che la cella fin qui descritta rappresenta la prima generazione di celle ZEBRA. Per cui il circuito elettrico non rappresenta adeguatamente il comportamento delle moderne celle ZEBRA che contengono anche il drogaggio di ferro dell'elettrodo positivo. Come già spiegato nella seconda generazione di celle ZEBRA (cella ferro-nichel) si è cercato di fare in modo che la cella possa garantire elevati picchi di potenza per brevi periodi indipendentemente dallo stato di carica di quest'ultima. Quindi sostituendo una parte del cloruro di nichel, contenuto nell'elettrodo positivo, con del cloruro di ferro all'interno della cella può avvenire una seconda reazione di scarica:



Che genera una differenza di potenziale ai morsetti della cella pari a 2.35 V.

In queste celle di nuova concezione solamente il cloruro di nichel prende parte alla reazione di scarica, finché tale reazione genera una ddp ≥ 2.35 V, mentre il ferro si trova sotto forma di cloruro di ferro $FeCl_2$.

Dopo l'impulso, quando la ddp tra i morsetti ritorna al di sopra i 2.35 V il cloruro di ferro viene riformato mediante la seguente reazione:



Tutto questo avviene idealmente in modo istantaneo per cui la cella è immediatamente pronta per un nuovo impulso di potenza.

Per cui, tenendo in considerazione questa modifica dei reagenti interni e della conseguente modifica del funzionamento interno della cella, si presenta la necessità di modificare la struttura del circuito equivalente che modella la batteria.

Qui sotto viene quindi riportato lo schema equivalente adatto a modellizzare la cella di seconda generazione, che permette di tenere conto anche della reazione chimica che coinvolge il cloruro di ferro. [6]

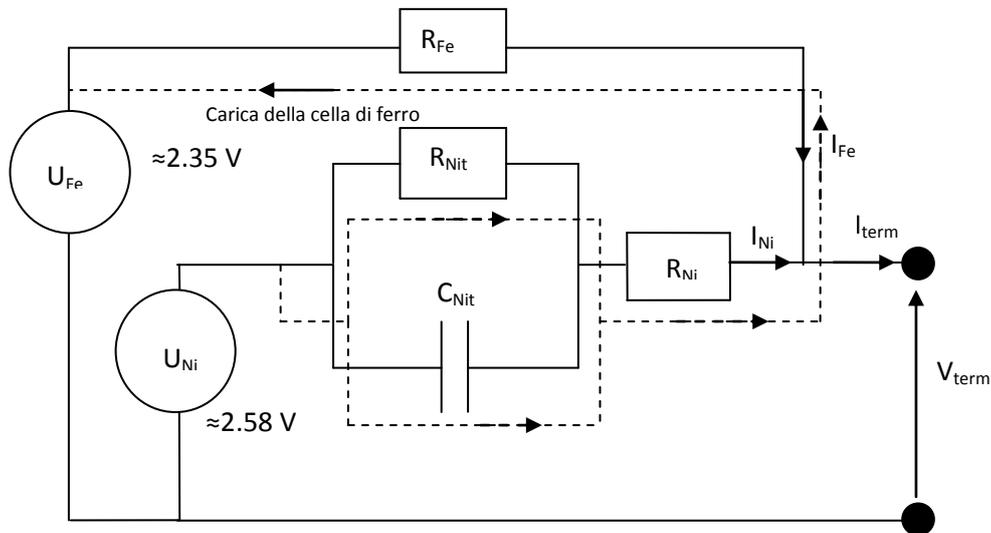


Figura 127: Circuito di Thevenin modificato per la cella ZEBRA di seconda generazione [6]

Questo è il modello elettrico che meglio rappresenta il comportamento della cella ferromichel di seconda generazione.

Si notano R_{Fe} e U_{Fe} , che rappresentano la resistenza concentrata e la OCV della cella quando si ha la reazione di scarica relativa al cloruro di ferro.

La cella di ferro contribuisce solo ad I_{term} durante una scarica di impulsi ad alta potenza quando lo V_{term} scende al di sotto U_{Fe} , rafforzando in tal modo la capacità di potenza degli impulsi (rispetto ad una cella non drogata).

In base alle considerazioni fatte finora si può affermare quindi che la OCV è influenzata dalla variazione di temperatura ma anche dalla profondità di scarica della cella. Questo ci porta ad affermare che, in generale, i parametri del circuito non possono essere assolutamente considerati costanti durante il periodo di funzionamento della cella ma variano in funzione di determinati fattori.

Le dipendenze dei singoli elementi del circuito elettrico equivalente sono assunti come segue:

- OCV è dipendente dal DOD e dalla temperatura;
- C_{Nit} , R_{Nit} , e R_{Ni} sono dipendenti dall' DOD e quindi mostrano dipendenza dalla "current layer radius" (cioè sono funzione di S_r) e dalla temperatura. Tali parametri mostrano differenti valori durante la fase di scarica e di carica;
- R_{Fe} è dipendente dalla "current layer radius" e dalla DOD della cella di ferro; la dipendenza dalla temperatura è molto bassa per cui si tende a ritenere tale resistenza indipendente dalla temperatura;

Una volta individuato il modello elettrico della batteria e i suoi parametri, dobbiamo trovare il modo per identificarli e conoscere come essi variano durante i fenomeni di carica e scarica.

In linea di principio è possibile determinare tutti i parametri del modello confrontando l'andamento delle grandezze ai morsetti della cella (tensione e corrente) misurate nel corso di prove sperimentali, ad esempio scariche e cariche della cella a diversi valori di corrente e

temperature, con quelle calcolate utilizzando un simulatore digitale del modello elettrico sopra proposto.

Per spiegare la procedura di valutazione dei parametri si fa riferimento ad una batteria ZEBRA composta da 10 celle (ML/8P 25Ah) collegate fra loro in serie. Tale modulo ha una tensione nominale pari a 25.8V. [6]

Nella Figura sottostante si può osservare la progressione della tensione ai terminali della batteria quando il modulo viene sottoposto ad una ripetuta sequenza di scarica ad impulso che segue ciclicamente il seguente ordine:

- 60min con una corrente di scarica pari a 2.5A;
- 30sec con una corrente di scarica pari a 12.5A;
- 30min circuito aperto;

La scarica viene effettuata ad una temperatura costante (295 ° C) e il modulo è stato in precedenza caricato totalmente per venire poi completamente scaricato durante la sequenza di scarica. [6]

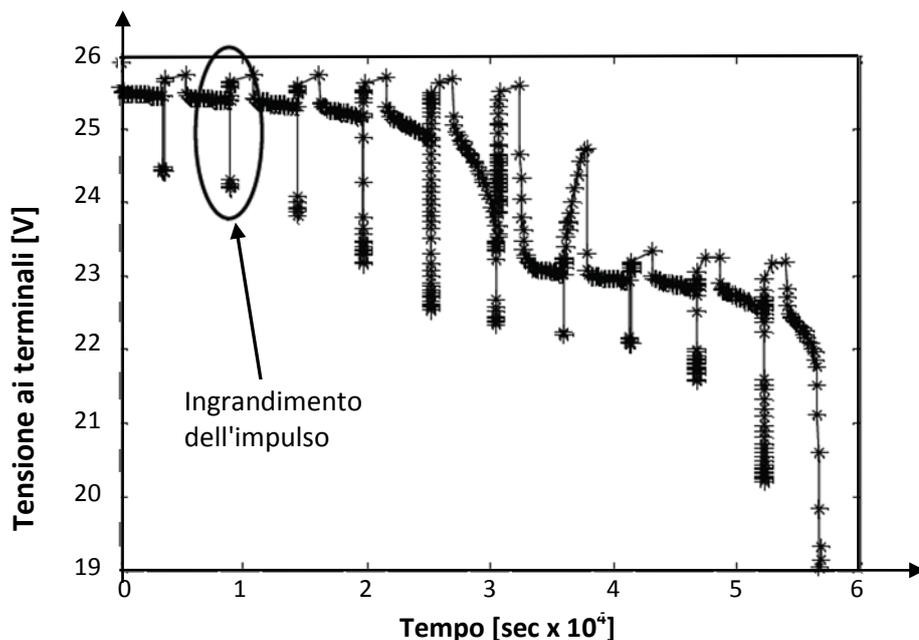


Figura 128: Andamento temporale della tensione ai morsetti della batteria durante la sequenza di scarica [6]

4.18.1. Determinazione parametri del circuito equivalente

Dai dati riportati in Figura 128 si possono determinare i parametri del circuito equivalente della cella al nichel in funzione del raggio S_r (current layer radius).

In particolare poi, queste sequenze di carica e scarica vengono eseguite sottoponendo la batteria a diversi valori di temperatura.

Uno dei transitori di tensione che si verificano durante un impulso a 12.5A in Fig. 128 è evidenziato e ingrandito nel grafico sottostante, nel quale viene mostrato in che modo si possono determinare i parametri della cella al nichel.

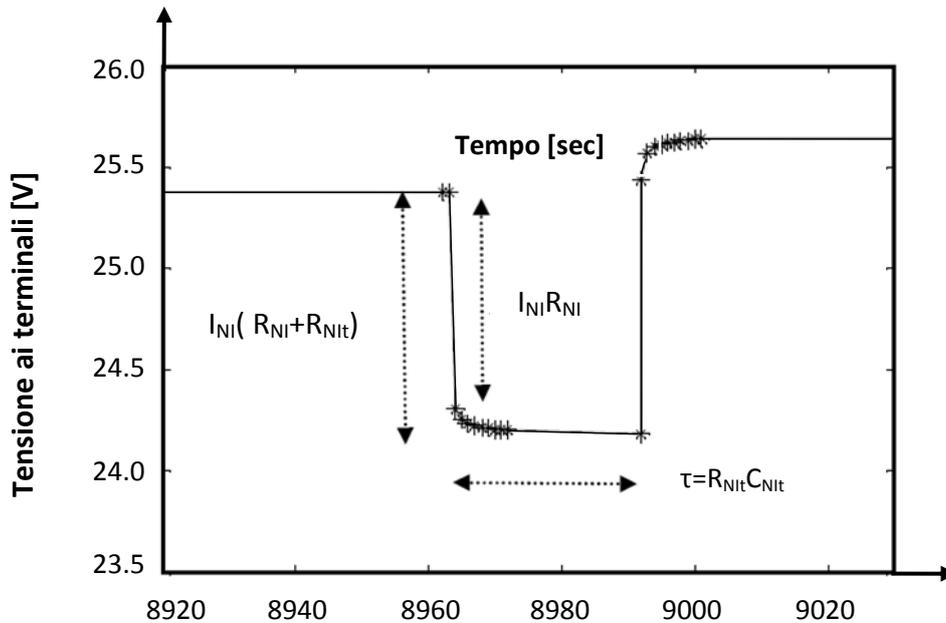


Figura 129: Ingrandimento del transitorio dell'impulso di tensione evidenziato in figura 127 [6]

Come si deduce dalla Figura si nota che conoscendo il valore della corrente di scarica (che è uguale a I_{NI}) e quantificando la caduta di tensione ΔV corrispondente al prodotto $I_{NI} * R_{NI}$ utilizzando la scala delle ordinate, si determina facilmente il valore della resistenza R_{NI} , facendo:

$$R_{NI} = \frac{\Delta V}{I_{NI}}$$

Per quanto riguarda invece la determinazione di R_{NIIt} , in modo analogo si quantifica la caduta di tensione $\Delta V'$ corrispondente al prodotto $I_{NI} * (R_{NI} + R_{NIIt})$, con I_{NI} che rappresenta sempre il valore della corrente di scarica. Quindi il valore della resistenza R_{NIIt} si deduce dalla seguente formula:

$$R_{NIIt} = \frac{\Delta V'}{I_{NI}} - R_{NI}$$

La capacità invece è determinata attraverso la quantificazione della costante di tempo τ , relativa alla curva corrispondente alla parte transitoria dell'impulso. Valutando τ mediante la scala delle ascisse si determina C_{Ni} facendo:

$$C_{Ni} = \frac{\tau}{R_{Ni}}$$

Per garantire che la reazione chimica che coinvolge il ferro non contribuisca alla corrente misurata ai terminali (con conseguente errore nella valutazione dei valori delle resistenze della cella al nichel) la tensione ai terminali deve essere mantenuta al di sopra dei 23.5V. [6]

Purtroppo tensioni sotto 23.5V sono inevitabili in corrispondenza di elevati valori di DOD, poiché la capacità delle celle di nichel si è esaurita, e la corrente ai terminali consiste solamente nel contributo dato dalla reazione chimica che coinvolge il ferro.

Questo fenomeno è caratterizzato da un improvviso calo della OCV ad un valore di circa 23.5V, questo calo avviene durante uno dei periodi di 30 minuti a circuito aperto, e lo si può chiaramente vedere nel grafico di Figura 128.

Per quanto riguarda invece la determinazione della resistenza del circuito R_{Fe} , ossia la resistenza concentrata associata alla reazione chimica che coinvolge il ferro, anche questa può essere determinata ed espressa in funzione dello DOD.

Per fare questo si sottopone il modulo a una sequenza di impulsi di scarica di elevata potenza che segue ciclicamente questo ordine:

- 60 minuti con una corrente di scarica pari a 2.5 A;
- 30 secondi con la massima corrente di scarica;
- 30 minuti a circuito aperto;

Si riporta nel grafico sottostante l'andamento temporale della tensione rilevata ai morsetti in corrispondenza di questo regime di scarica.

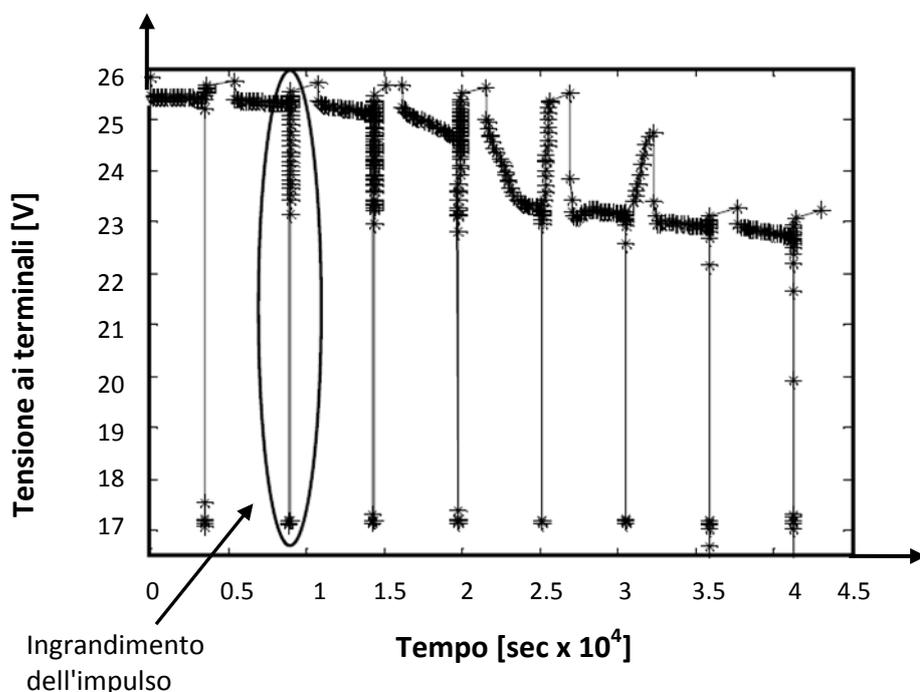


Figura 130: Tensione ai morsetti rilevata durante la sequenza di scarica ad elevati impulsi di potenza [6]

Dal grafico si può notare che la minima tensione che si misura ai morsetti la si ha durante l'impulso di scarica con la massima corrente disponibile, in corrispondenza di quell' intervallo di tempo la tensione assume un valore pari a 17.2V.

Tale valore è determinato dal BMI della batteria che fa in modo che la tensione minima non scenda al di sotto del 66% della OCV nominale e quindi in termini assoluti ad un valore pari a 17.2V. [6]

Anche in questo caso si può analizzare uno dei transitori di tensione che si verificano durante la sequenza di scarica, in particolare nella Figura è evidenziato il transitorio che si ha in corrispondenza del massimo impulso di corrente di scarica. Tale transitorio è riportato in modo ingrandito nel grafico sottostante.

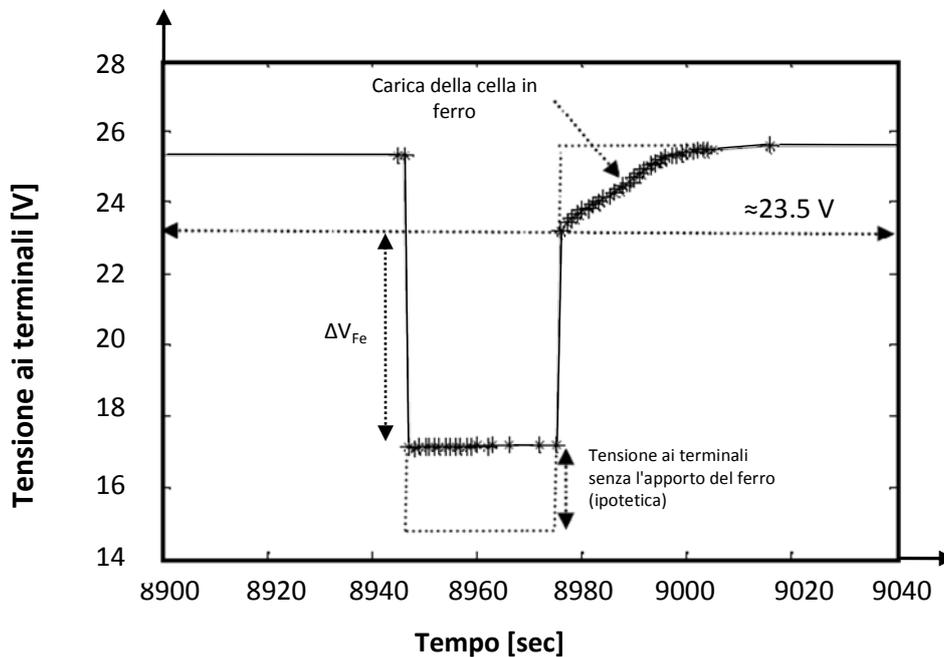


Figura 131: Ingrandimento del transitorio di tensione in corrispondenza dell'impulso di scarica a massima corrente di scarica [6]

Per determinare il valore della R_{Fe} mediante l'aiuto di questo grafico bisogna fare innanzitutto alcune considerazioni: la prima è che, come già detto precedentemente, per tensioni di cella al di sotto di 2.35V (e quindi in questo caso tensioni ai morsetti minori di 23.5V) la capacità delle celle di nichel si è esaurita, e la corrente ai terminali è determinata solamente dal contributo dato dalla reazione chimica che coinvolge il ferro.

Per cui al di sotto dei 23.5 V la corrente di scarica è fornita totalmente dalla reazione che coinvolge il ferro, e la caduta di tensione, che si vede nel grafico, dal momento in cui la tensione stessa scende sotto i 23.5 V è determinata esclusivamente dalla resistenza R_{Fe} . Per cui conoscendo il valore della corrente di scarica I_{Fe} , e quantificando la ΔV_{Fe} si può determinare il valore della resistenza R_{Fe} :

$$R_{Fe-scarica} = \frac{(\Delta V_{Fe})}{I_{Fe}}$$

Per quanto riguarda invece il valore di tale resistenza durante la fase di carica bisogna ricordare che una volta che la tensione ai morsetti della cella supera il valore di 2.35 V durante il periodo di carica, la reazione riguardante il ferro si inverte, e si può dire che la cella in ferro si "ricarica". Per valutare il valore della resistenza R_{Fe} la cosa sufficiente da fare è quella di misurare la tensione dei morsetti della cella durante la fase di carica e anche il valore della corrente di carica, per poi farne il rapporto e ottenere il valore della resistenza.

$$R_{Fe-carica} = \frac{(\Delta V_{morsetti})}{I_{carica}}$$

La Figura 132 mostra i valori delle resistenze del circuito di Figura 127 stimati in funzione del raggio Sr.

Tali andamenti sono ottenuti mediante un'interpolazione dei valori calcolati durante la scarica a 295 ° C. Si può notare che, all'aumentare dell'Sr, le resistenze associate alla cella al nichel R_{Ni} , R_{Nit} sembrano aumentare di valore per poi cadere bruscamente, mentre la resistenza associata alla reazione del ferro diminuisce al diminuire di Sr per poi aumentare quando $Sr < 0.3$.

L'anomalia è dovuta alla difficoltà nel determinare con precisione i parametri del circuito all'aumentare del DOD. [6]

Sebbene ciò non pregiudica in modo significativo l'accuratezza del modello, in quanto si parla di variazioni di resistenza dell'ordine di mΩ, esso comporta la non corretta progressione delle resistenze reali all'aumentare del Sr e quindi della profondità di scarica.

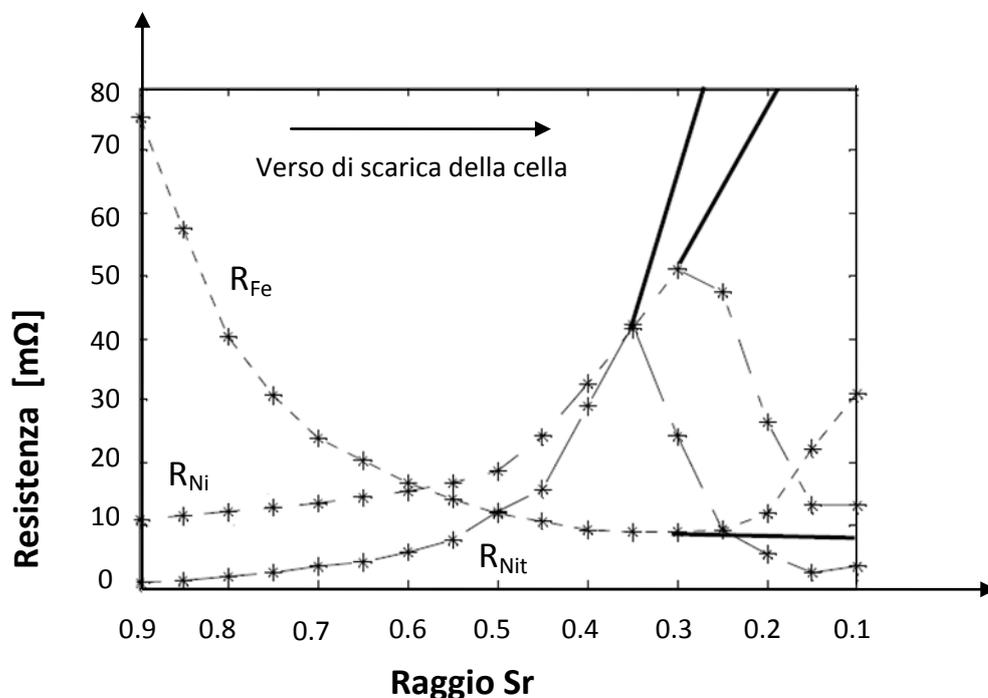


Figura 132: Andamenti delle resistenze del circuito equivalente in funzione del raggio Sr [6]

Inoltre dalla Figura 132 si può vedere che quando il raggio S_r è grande e più l'elettrodo positivo mostra resistenza minore, inoltre il contributo della reazione del ferro è piccolo, poiché la resistenza equivalente associata a tale reazione (R_{Fe}) è elevata e questo comporta una I_{Fe} molto piccola.

Invece come il raggio S_r si riduce, la resistenza R_{Fe} si riduce notevolmente, e questo ha l'effetto di aumentare il contributo della corrente I_{Fe} generata dalla reazione del ferro, e di contrastare l'aumento della resistenza della cella al nichel.

Si riporta qui sotto anche la tensione di circuito aperto della singola cella ZEBRA, stimata in funzione della profondità di scarica DOD.

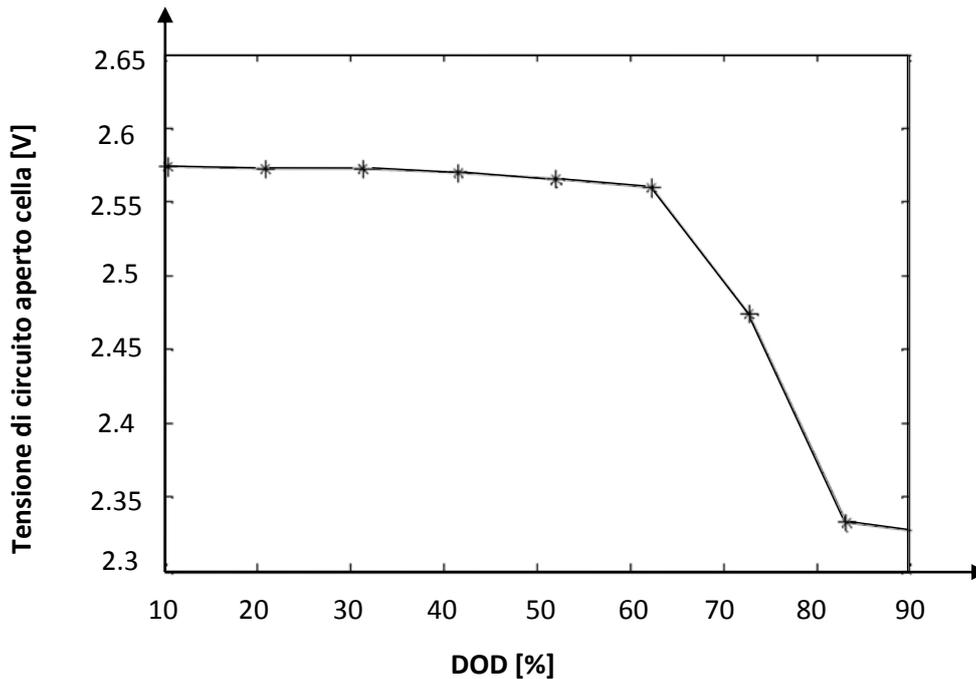


Figura 133:Stima della OCV della cella ZEBRA in funzione del DOD corrispondente alla temperatura di 295°C [6]

4.18.2. Valutazione della accuratezza

La valutazione della accuratezza del modello elettrico dinamico proposto, per quanto riguarda la stima in tempo reale dei parametri elettrici fondamentali della batteria, è stata effettuata valutando come tale modello riproduce i valori della tensione e della corrente ai morsetti della batteria ZEBRA citata precedentemente e utilizzata durante la procedura di stima dei parametri del modello.

Tale batteria è stata utilizzata per alimentare un veicolo elettrico le cui prestazioni sono state testate mediante il ciclo NEDC, secondo la direttiva dell'UE 91/441/CE, utilizzato per misurare i consumi reali dell'automobile e il relativo inquinamento. Tale ciclo si compone di tre accelerate, seguite da un tratto a velocità fissa (circa 50 Km/h) per alcuni secondi. Ciascuna accelerata termina con una decelerazione fino a zero Km/h e la sosta di alcuni secondi.

Si riportano gli andamenti della tensione e della corrente della batteria misurati sperimentalmente durante questo test, e anche quelli stimati attraverso il modello elettrico proposto.

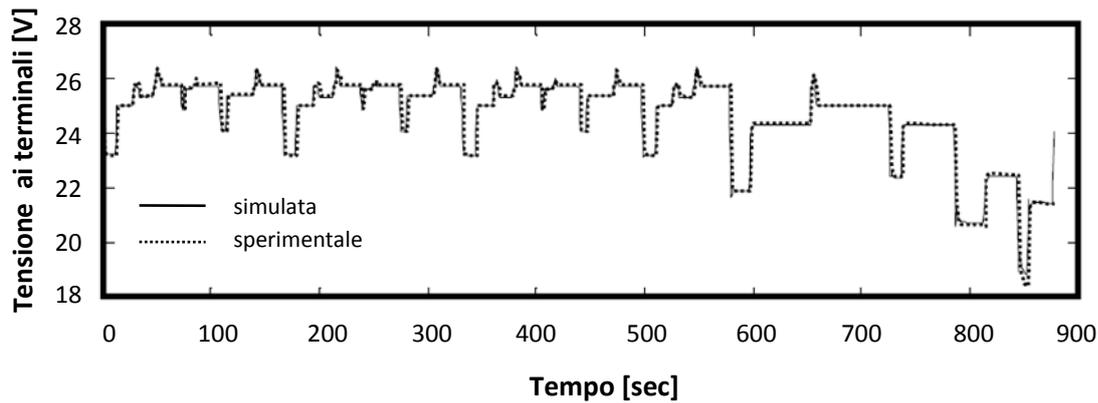


Figura134: Tensione ai morsetti simulata e sperimentale di un modulo di 10 celle ZEBRA durante un ciclo NEDC [6]

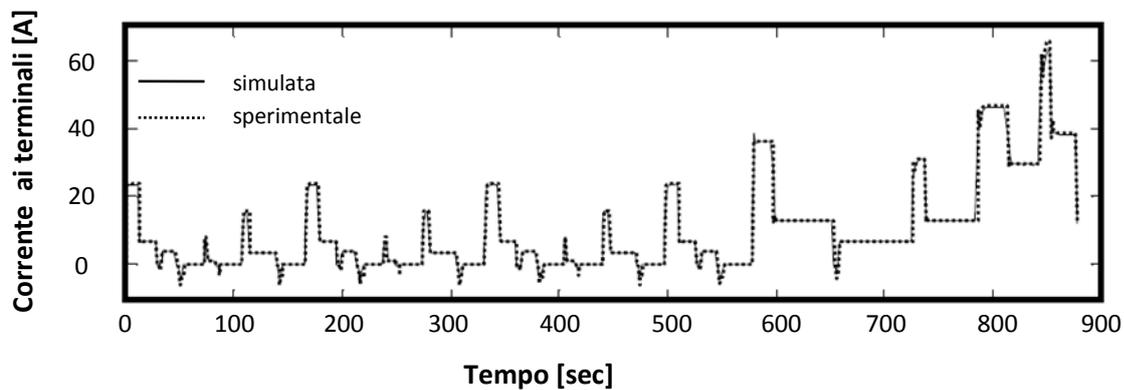


Figura 135: Corrente ai morsetti simulata e sperimentale di un modulo di 10 celle ZEBRA durante un ciclo NEDC [6]

Come si può vedere i due andamenti sono esattamente sovrapposti per cui si può affermare che il modello elettrico qui proposto è in grado di garantire un'elevata accuratezza in termini di simulazione del comportamento della batteria ZEBRA.

4.19. Modello elettrico dinamico per la cella di prima generazione [8]

Un altro modello elettrico utilizzato per simulare il comportamento delle batterie ZEBRA, che viene qui proposto è quello che sfrutta un circuito elettrico analogo a quello prima presentato, la cui diversità si manifesta nel fatto che in questo circuito sono presenti due blocchi RC anziché uno solo come nel circuito precedente.

A differenza del circuito precedente, questo fa parte di un modello di batteria che non tiene però conto della presenza del cloruro di ferro all'interno della batteria, per cui tale modello è adatto a modellizzare il comportamento della batteria di prima generazione, la quale non presenta e non sfrutta la reazione chimica che coinvolge il cloruro di ferro nel momento in cui la tensione scende sotto i 2.35V per cella.

Si riporta qui sotto lo schema di tale circuito:

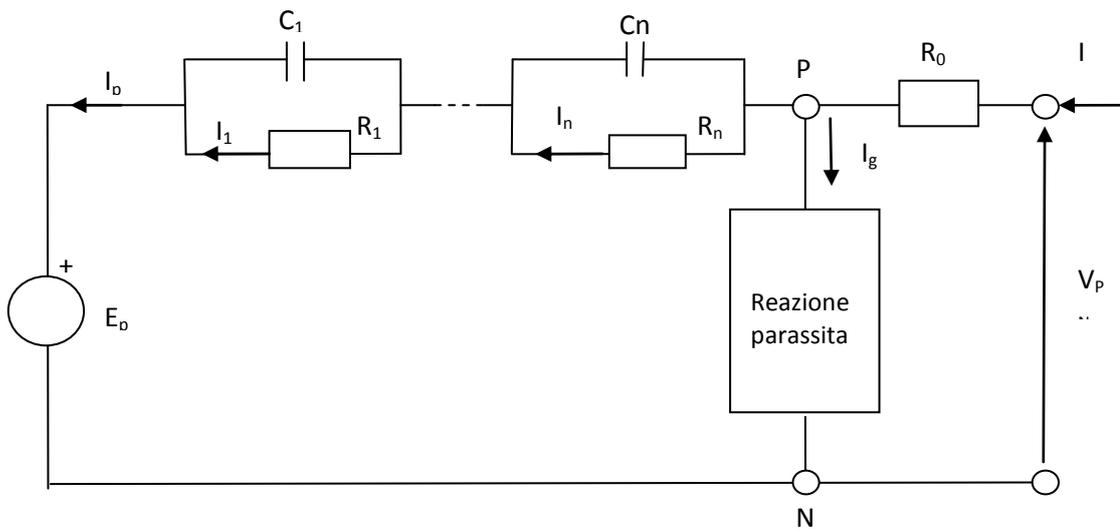


Figura 136: Modello elettrico della batteria ZEBRA di prima generazione [8]

Tra i parametri dello schema elettrico qui riportato ci sono:

- la corrente I , che è la corrente quella misurata ai morsetti della batteria;
- la tensione V_{PN} , tensione misurabile ai morsetti della batteria;
- la forza elettromotrice E_p , corrispondente al potenziale di equilibrio dell'accumulatore, ossia il potenziale elettrochimico che si misura tra i due elettrodi in condizioni di equilibrio (OCV), ossia quando la batteria non è collegata ad alcun carico.

Come è già stato detto nei capitoli precedenti, i parametri elettrici del circuito non sono costanti ma funzioni dello stato di carica ma in questo caso a differenza degli accumulatori al piombo e alle batterie al litio non della temperatura.

Il circuito è composto da un ramo principale che modella la reazione reversibile di carica e scarica e da un ramo secondario o parassita. Il ramo principale contiene diversi gruppi R-C, che permettono di rappresentare i vari fenomeni che avvengono all'interno dell'accumulatore durante la carica e la scarica, con dinamiche molto varie, caratterizzate da costanti di tempo che possono andare dalle frazioni di secondo fino ad alcune ore.

Il ramo derivato invece, che è presente nel modello dell'accumulatore al piombo e permette di modellare le principali reazioni parassite irreversibili, non è presente nel modello elettrico delle batterie ZEBRA, in quanto tale tipo di batteria non presenta reazioni parassite in fase di scarica e di ricarica.

La struttura del modello sopra presentato ha carattere generale. Adottando modelli con più o meno gruppi $R-C$ è possibile descrivere a diversi livelli di precisione gli andamenti dinamici delle grandezze elettriche dell'accumulatore. Ovviamente il grado di precisione scelto è legato al tipo di applicazione che si prevede per il modello sviluppato. Solitamente le applicazioni che richiedono l'alimentazione attraverso la batteria ZEBRA di cui si vuole la modellizzazione non richiedono la rappresentazione di transistori con dinamiche troppo rapide, per cui si ritiene sufficiente una modellazione con due soli blocchi $R-C$, con due costanti di tempo, dell'ordine di pochi secondi e di vari minuti. [8]

In base a queste considerazioni si riporta nella figura sottostante il circuito elettrico proposto per modellizzare la batteria ZEBRA.

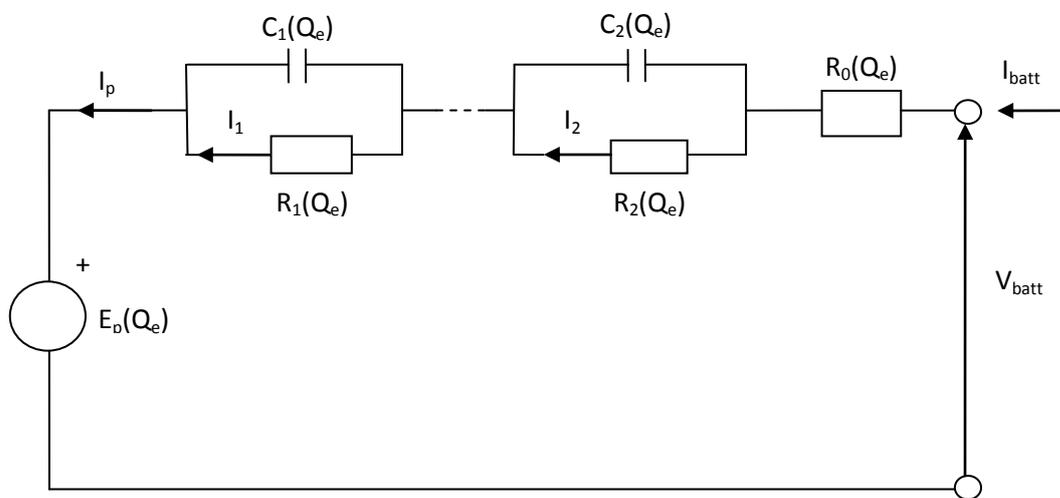


Figura 137: Circuito elettrico equivalente della batteria ZEBRA [8]

I parametri di tale circuito sono:

- $OCV(Q_e)$ tensione a vuoto [V];
- $R_0(Q_e)$ resistenza interna [Ω];
- $\tau_1(Q_e)$ prima costante di tempo [s];
- $C_1(Q_e)$ capacità del primo gruppo $R-C$ [F];
- $R_1(Q_e)$ resistenza del primo gruppo $R-C$ [Ω];
- $\tau_2(Q_e)$ seconda costante di tempo [s];
- $C_2(Q_e)$ capacità del secondo gruppo $R-C$ [F];
- $R_2(Q_e)$ resistenza del secondo gruppo $R-C$ [Ω];

Tutti questi parametri sono funzione solamente della profondità di scarica o meglio della quantità di carica estratta dalla batteria Q_e . La “carica estratta”, indica la carica che occorre estrarre dalla batteria a partire da una condizione di completa carica di quest'ultima, per ottenere lo stato di carica attuale. In questo caso, vista la mancanza di reazioni parassite che avvengono

parallelamente alla reazione elettrochimica principale, la carica estratta può essere calcolata calcolando l'integrale della corrente di scarica nel intervallo di tempo che determina l'istante in cui si vuole conoscere il valore di carica della batteria:

$$Q_e(t) = \int_{t_0}^t -I_p(\tau) d\tau \quad [9]$$

Come già espresso in precedenza in questo caso è stata trascurata la dipendenza dei parametri dalla temperatura dell'ambiente in cui si trova ad operare la batteria. [9]

Questo perché visto che la batteria si trova ad operare tra i 270 e 360°C e che la sua temperatura viene mantenuta costante dal sistema di controllo BMI, il valore della temperatura ambiente è ininfluenza sul funzionamento e quindi sui parametri interni della batteria.

Quindi visto che la batteria non soffre di fenomeni di auto scarica e il suo funzionamento non è condizionato dalla temperatura esterna, questo per quanto riguarda la modellizzazione comporta che:

- non c'è il ramo parassita nel circuito;
- i componenti del circuito non sono funzione della temperatura;

Questo comporta una notevole semplificazione del modello elettrico.

Per quanto riguarda il circuito appena riportato è possibile determinare le equazioni elettriche associate ad esso, e che lo descrivono dal punto di vista analitico:

$$V_{PN} = V - R_0(I_p - I_g) \quad [8]$$

Si riportano anche le tre equazioni dinamiche che caratterizzano il modello: [8]

$$Q_e(t) = \int_{t_0}^t -I_p(\tau) d\tau$$

$$\frac{dI_1}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(I_p - I_1)$$

$$\frac{dI_2}{dt} = \frac{1}{\tau_2}(I_p - I_2)$$

Con τ_1 e τ_2 si indicano le costanti di tempo del sistema e sono determinate dalle relazioni: [8]

$$\tau_1 = R_1 * C_1$$

$$\tau_2 = R_2 * C_2$$

Per quanto riguarda la determinazione dei parametri in funzione della Q_e , si fa utilizzo delle prove sperimentali dalle quali vengono ricavati i parametri in funzione della sola carica estratta indipendentemente dalla temperatura ambiente (considerata costante e pari a quella di prova).

In linea di principio, come in tutti gli altri modelli visti in precedenza, è possibile determinare tutti i parametri del modello confrontando l'andamento delle grandezze ai morsetti dell'accumulatore (tensione e corrente) misurate nel corso di prove sperimentali, ad esempio

scariche e cariche a diversi valori di corrente e temperature, con quelle calcolate utilizzando un simulatore digitale del modello.

4.19.1. L'identificazione dei parametri del modello in scarica [8]

È quindi necessario individuare i parametri numerici contenuti nelle espressioni analitiche sopra riportate, ovviamente si preferisce avere delle espressioni funzionali semplici come l'interpolazione lineare o polinomiale, per ridurre la complessità del problema.

Un ciclo di lavoro semplice e utile per la determinazione dei valori dei parametri elettrici del circuito di Figura 137, per un dato valore di Q_e , è riportato in Figura 138, in cui è illustrato l'andamento qualitativo, della tensione misurabile ai morsetti di una batteria in corrispondenza di una scarica a corrente costante seguita poi da un periodo di assestamento della tensione nel momento in cui si azzerava la corrente di scarica. [8]

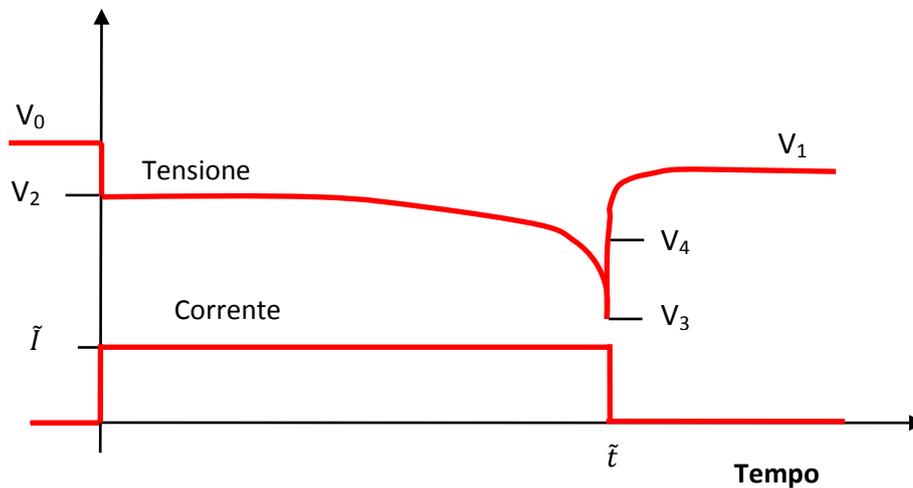


Figura 138: Andamenti qualitativi delle tensioni ai morsetti e della corrente di scarica relativi ad una scarica a corrente costante [8]

Per effettuare tale tipo di prova, innanzitutto è bene lasciare la batteria a "riposo" per un lungo periodo (anche 24 ore), inoltre è consigliabile che il periodo di tempo durante il quale la batteria rimane scollegata dal carico (e quindi caratterizzata da una corrente nulla) sia sufficientemente lungo da permettere la stabilizzazione della tensione ai morsetti della batteria.

Il test si svolge in questo modo: [8]

- 1) la batteria viene totalmente caricata;
- 2) poi la batteria viene scollegata da qualsiasi circuito esterno e si aspetta la completa stabilizzazione della tensione ai morsetti (questa fase richiede alcune ore);
- 3) si misura la tensione iniziale V_0 , che si assume uguale alla fem corrispondente alla batteria totalmente carica corrispondente alla temperatura θ ;
- 4) successivamente si fa scaricare la batteria con una corrente costante \tilde{I} per un intervallo di tempo \tilde{t} ;

- 5) al tempo $t=\tilde{t}$ la corrente di scarica passa istantaneamente da \tilde{I} a 0, e si registra il transitorio di completa stabilizzazione della tensione fino a che non raggiunge il valore V_1 ;

A questo punto i parametri espressi precedentemente in funzione di Q_e possono essere individuati in questo modo: [8]

- La tensione E_p può essere determinata direttamente misurando la tensione con l'accumulatore a riposo dopo un intervallo di tempo dall'azzeramento della corrente di scarica sufficiente a far sì che i transitori elettrochimici si esauriscano. Nel grafico sono indicate le tensioni a vuoto a inizio e fine prova, V_0 e V_1 .
- R_0 può essere determinata misurando le cadute di tensione che si hanno in corrispondenza dell'inizio della scarica e dell'annullamento di tale corrente di scarica, dividendo tali salti di tensione per la corrente stessa. Le seguenti espressioni permettono di calcolare la R_0 a inizio e fine prova:

$$R_{0-beg} = \frac{(V_0 - V_2)}{\tilde{I}} \quad [8]$$

$$R_{0-end} = \frac{(V_4 - V_3)}{\tilde{I}}$$

- La somma delle resistenze $R_1 + R_2$ può essere determinata, dopo aver stimato gli altri parametri, valutando la caduta su $R_1 + R_0$ una volta esauriti i transitori dei blocchi R_1C_1 e R_2C_2 :

$$V_1 - V_3 = (R_0 + R_1 + R_2) * \tilde{I} \quad [8]$$

- Le costanti di tempo τ_1 e τ_2 possono essere determinate minimizzando lo scarto fra la risposta misurata e simulata al gradino presente per $t = \tilde{t}$ essendo la risposta simulata pari a:

$$V = V_3 + R_0\tilde{I} + R_1\tilde{I} \left(1 - e^{-\frac{t-\tilde{t}}{\tau_1}}\right) + R_2\tilde{I} \left(1 - e^{-\frac{t-\tilde{t}}{\tau_2}}\right) \quad [8]$$

Quanto appena esposto viene ripetuto più volte, ossia la batteria viene totalmente scaricata sottoponendola ciclicamente a più impulsi di scarica su resistenza ognuno caratterizzato dall'andamento prima esposto.

Le scariche hanno durate tali da fare in modo che ognuna di esse scarichi il 20% della capacità della batteria, quindi ogni prova è stata composta da cinque gradini di scarica, che portano la batteria da una condizione di piena carica fino alla scarica completa.

In questo modo è possibile osservare il comportamento della batteria corrispondente a vari valori dello stato di carica.

Nel lavoro a cui si fa riferimento per descrivere tale modello sono state condotte per ogni sistema di accumulo due prove di scarica, con due valori di corrente diversi, a 30 A e a 60 A. [8] Qui sotto vengono riportati i valori dei vari parametri del circuito calcolati mediante tale procedura di scarica:

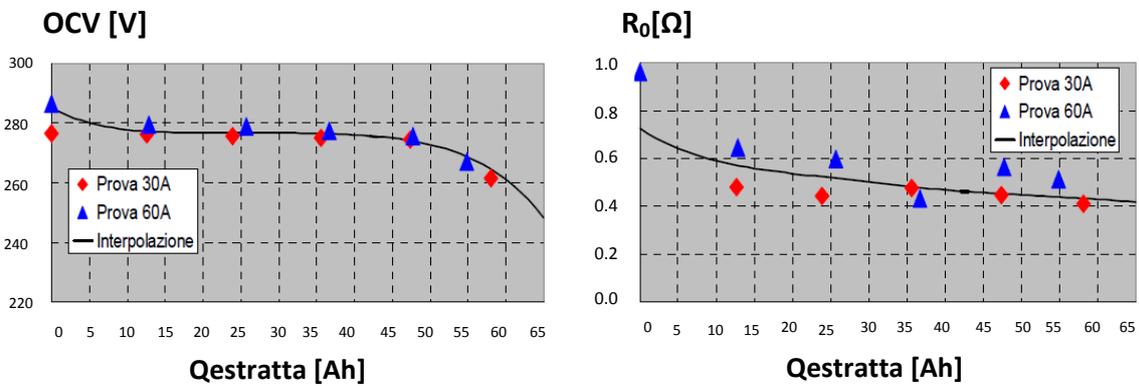


Figura 139: Andamento della OCV e di R₀ in funzione della Q_e [8]

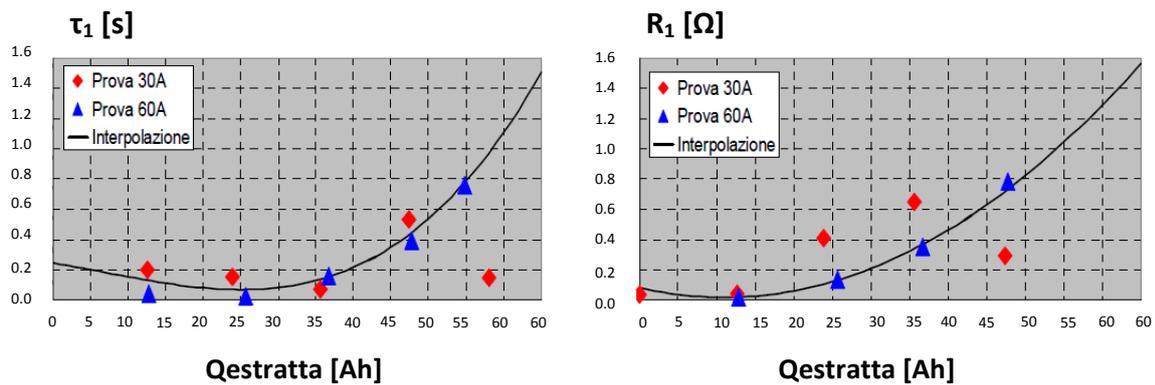


Figura 140: Andamento di τ₁ e di R₁ in funzione della Q_e [8]

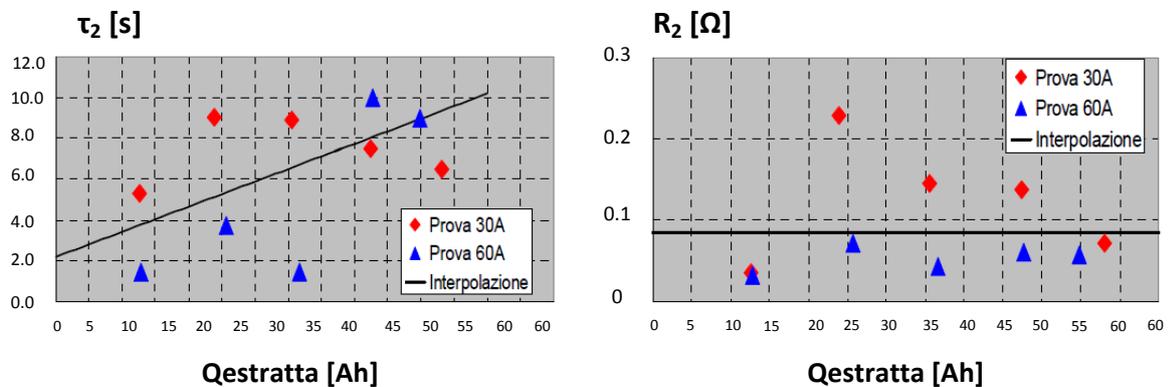


Figura 141: Andamento di τ₂ e di R₂ in funzione della Q_e [8]

Per verificare la validità del modello sono poi stati simulati dei cicli di lavoro costituiti da vari gradini di scarica, nei quali viene fornito come ingresso al modello che si basa sul circuito elettrico appena mostrato i campioni di corrente misurati durante le prove di scarica della batteria.

Oltre a calcolare lo stato di carica dell'accumulatore viene simulata anche la tensione del pacco batteria durante la scarica e confrontata con quella misurata.

Si riportano successivamente l'andamento delle tensione misurata ai morsetti durante il ciclo di scarica e l'andamento della tensione stimata mediante il modello elettrico sopra descritto:

- Prova di scarica con corrente di scarica pari a 60A:

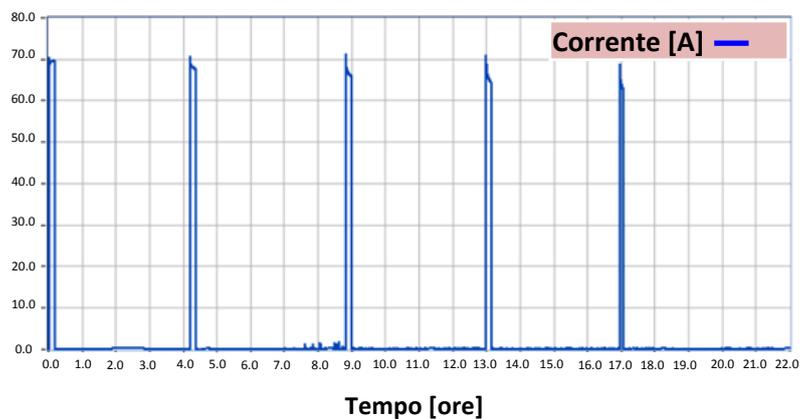


Figura 142: Corrente di scarica misurata durante la prova [8]

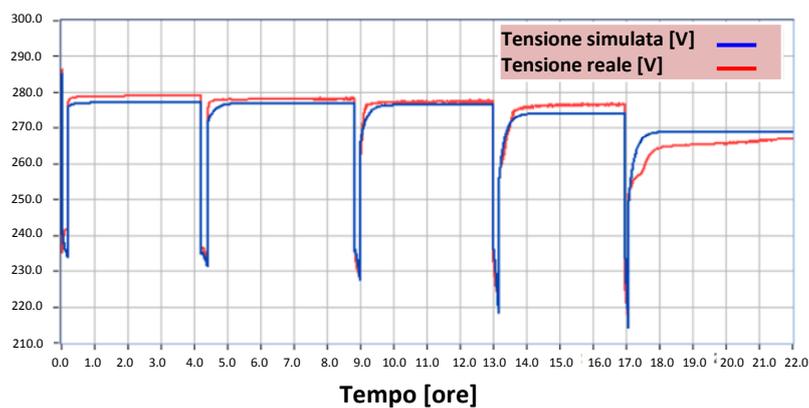


Figura 143: Andamenti della tensione misurata durante la prova e simulata per mezzo del modello [8]

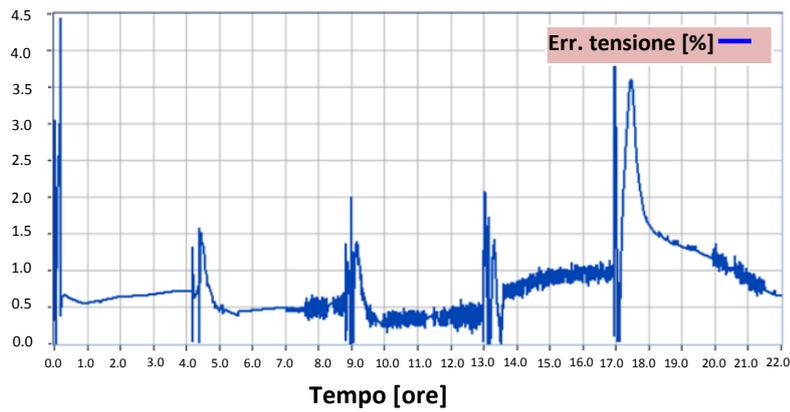


Figura 144: Andamento dell'errore nella simulazione della tensione [8]

- Prova di scarica con corrente di scarica pari a 30A:

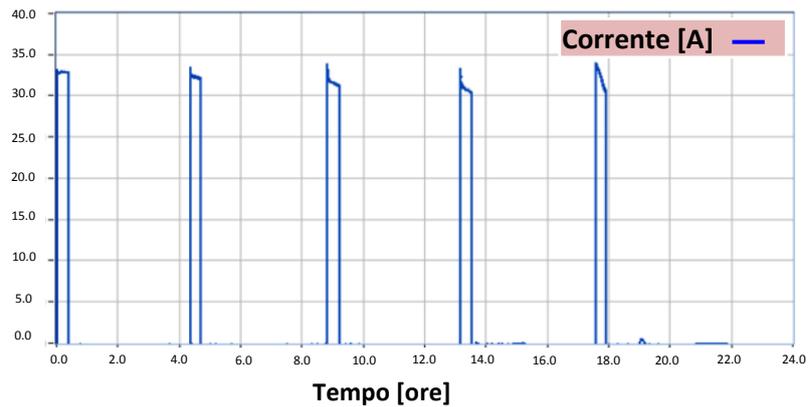


Figura 145: Corrente di scarica misurata durante la prova [8]

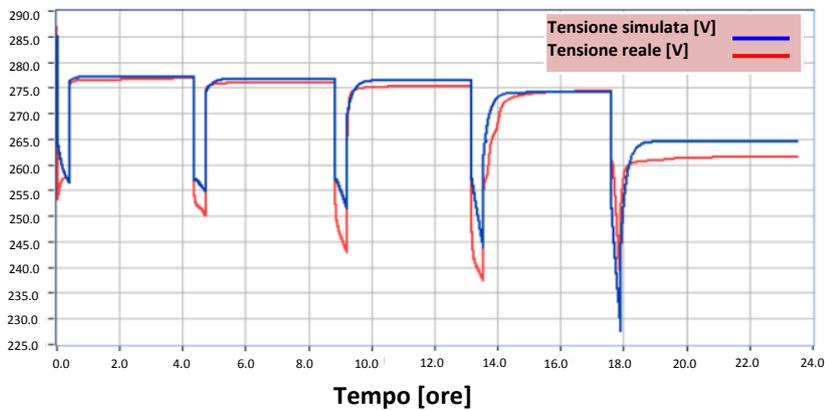


Figura 146: Andamenti della tensione misurata durante la prova e simulata per mezzo del modello [8]

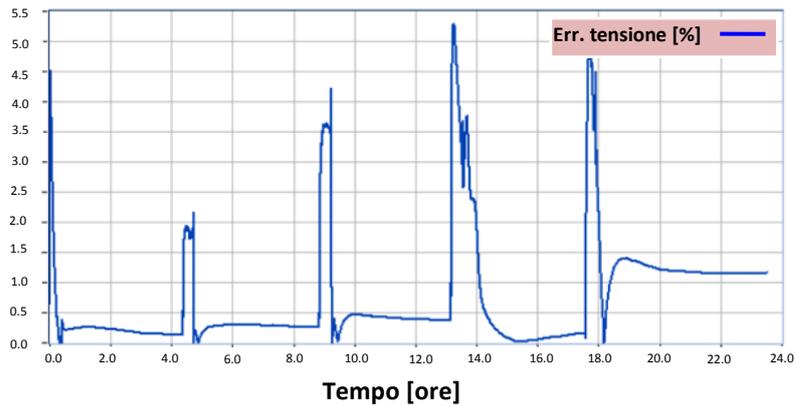


Figura 147: Andamento dell'errore nella simulazione della tensione [8]

Come si può vedere chiaramente dai grafici relativi all'andamento dell'errore nella simulazione della tensione, in entrambi i casi l'errore percentuale assume valori massimi intorno al 5%. Per cui si può affermare che tale modello permette di avere un buon grado di accuratezza nella stima della tensione ai morsetti della batteria.

4.20. Modello modificato per celle Na-Beta [11]

Un ulteriore modello qui presentato è quello che è stato proposto in un elaborato di tesi, tale modello è totalmente analogo a quello presentato precedentemente per la cella sodio-zolfo. La struttura di base del modello è la medesima proposta precedentemente, per le celle sodio-zolfo.

Ancora una volta, la variazione della tensione in funzione della profondità di scarica viene rappresentata da un generatore di tensione variabile e, la resistenza di carica e scarica modellizzate dallo stesso blocco utilizzato nelle celle NaS.

Anche in questo caso il metodo utilizzato per la stima dello stato di carica della cella ZEBRA è quello che si basa sulla corrente fluiva dalla e verso la cella. Attraverso l'integrazione nel tempo di tale corrente si determinano gli Ah erogati o assorbiti dalla cella.

E secondo la definizione di SOC, dividendo gli Ah valutati tramite l'integrale per la capacità nominale della si ottiene istante per istante lo stato di carica e, di conseguenza, la profondità di scarica.

Si riporta nella figura sottostante lo schema del modello elettrico qui proposto:

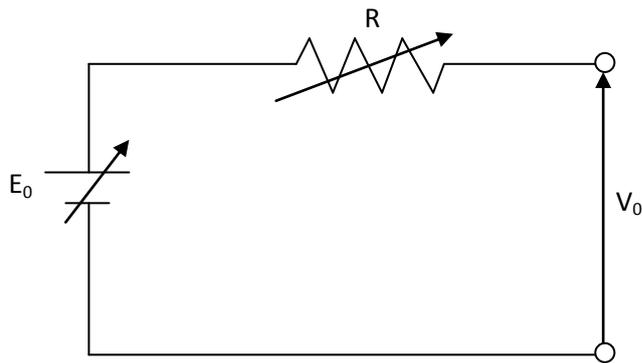


Figura 148: Modello elettrico cella sodio-cloruro di nichel [10]

Anche in questo caso si riportano qui solamente i risultati ottenuti da tale modello come ulteriore prova dell'adeguatezza di quest'ultimo nel riprodurre fedelmente le grandezze elettriche e il comportamento della batteria.

In questo caso il software utilizzato è EMTP-RV, un software professionale a visualizzazione grafica per la simulazione ed analisi dei fenomeni transitori nei sistemi di potenza e nelle reti elettriche in generale.

I risultati ottenuti dalla simulazione di carica e scarica della cella sono riportati nei grafici sottostanti:

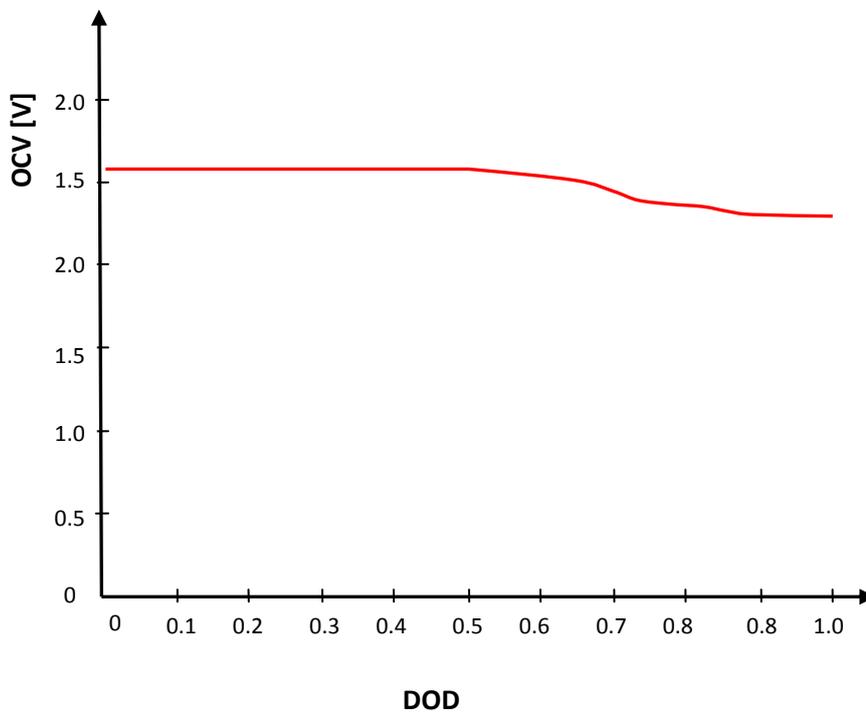


Figura 149: Tensione a circuito aperto di una cella sodio-cloruro di nichel in funzione del DOD [10]

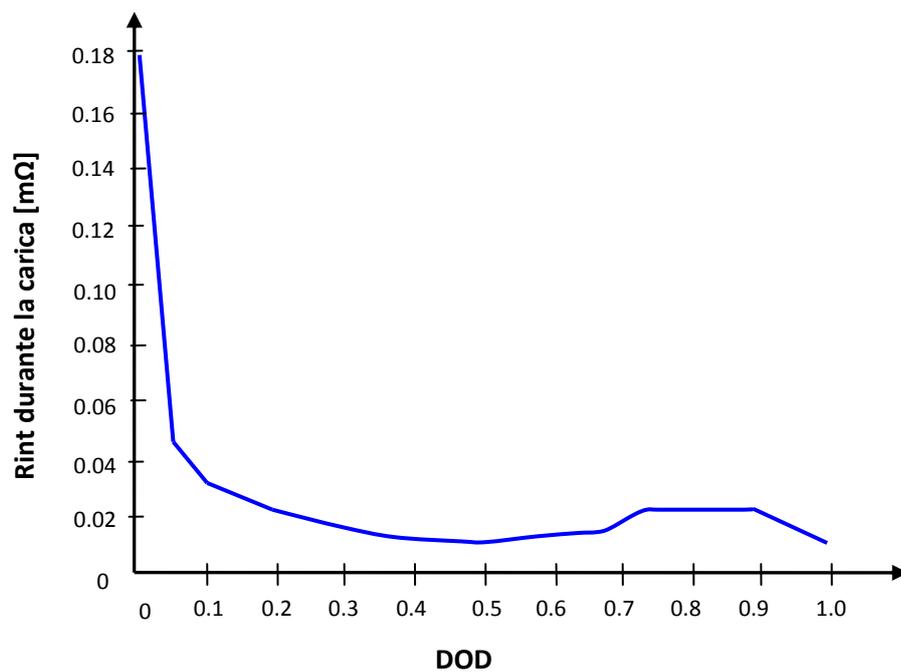


Figura 150: Resistenza interna di carica celle sodio-cloruro di nichel in funzione del DOD [10]

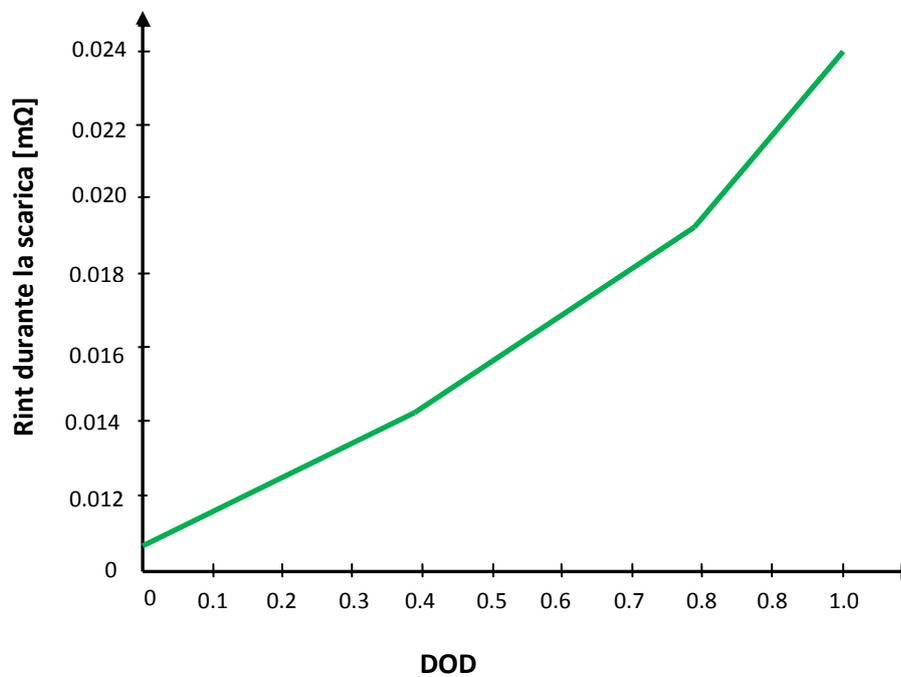


Figura 151: Resistenza interna di scarica cella sodio-cloruro di nichel in funzione del DOD [10]

Gli andamenti qui riportati, possono essere confrontati con quelli sperimentali che sono già stati trattati nei paragrafi precedenti. Si può vedere chiaramente che l'andamento della tensione della cella coincide con l'andamento della tensione della cella valutata sperimentalmente, così come l'andamento della resistenza interna che vediamo aumentare all'aumentare della profondità di scarica della cella.

Per cui anche questo modello è adatto a riprodurre il comportamento di una cella ZEBRA sia durante la scarica che durante la carica di quest'ultima.

Tuttavia è necessario fare una precisazione molto importante, ossia in tale modello non viene tenuto conto della dipendenza delle resistenze interne dalla temperatura.

Inoltre, tale modello a differenza degli altri qui proposti non presenta nel circuito elettrico una capacità che tenga conto della dei fenomeni transitori che si presentano in particolare nei primi istanti di inserimento delle unità di celle Na-Beta. [10]

Questi fattori rappresentano una notevole semplificazione del modello, che determina una minore accuratezza nella riproduzione delle grandezze elettriche della batteria (può essere un svantaggio) ma anche un minor costo computazionale all'elaboratore (può essere un vantaggio).

Per cui in definitiva si ribadisce il concetto più volte espresso, ossia non esiste a priori un modello migliore di un altro per modellizzare e rappresentare il comportamento di una determinata batteria. Il modello più adatto deve essere scelto tenendo presente le proprie esigenze di gestione della batteria (oltre al funzionamento a cui la batteria viene destinata), in particolare i concetti di accuratezza e di onere computazionale relativi a ciascun modello, devono essere sempre valutati insieme e mai separatamente in quanto essi sono strettamente legati fra loro. Di conseguenza un'attenta analisi volta ad individuare tutti i pro e i contro di ogni modello in funzione delle proprie esigenze, è il modo migliore per scegliere il modello elettrico circuitale più adatto al nostro scopo.

Questa personale considerazione è valida per tutte le quattro tipologie di batterie trattate in questo elaborato e più in generale per qualsiasi tipologia di batteria.

BIBLIOGRAFIA CAPITOLO 4

- [1] Cord-H. Dustmann - "*Advances in ZEBRA batteries*", Journal of Power Sources 127 (2004) 85–92, ELSEVIER;
- [2] R. Manzoni, M. Metzger, G. Crugnola - "*ZEBRA ELECTRIC ENERGY STORAGE SYSTEM: FROM R&D TO MARKET*", Presented at HTE hi.tech.expo – Milan, 25-28 November 2008;
- [3] David Trickett - "*Current Status of Health and Safety Issues of Sodium/Metal Chloride (Zebra) Batteries*", National Renewable Energy Laboratory, November 1998, NREL/TP-460-25553;
- [4] J.L. Sudworth, RC Galloway - "*Sodium–Nickel Chloride*", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier 2009;
- [5] J.L. Sudworth - "*The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery*", Journal of Power Sources 100 (2001) 149-163, ELSEVIER;
- [6] T. M. O’Sullivan, C. M. Bingham, R. E. Clark - "*Zebra Battery Technologies for the All Electric Smart Car*", International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, SPEEDAM 2006;
- [7] C. Daniel, J.O. Besenhard - "*Handbook of battery materials*", Oak Ridge(USA), Wiley-Vch, 2008;
- [8] E. Micolano, M. Broglia - "*Sviluppo di modelli di sistemi di accumulo di tipo tradizionale ed avanzato per impieghi nella generazione distribuita al fine della loro rappresentazione in sistemi complessi*", Rapporto CESI A5053120, 2005;
- [9] E. Micolano, M. Broglia - "*Risultati della continuazione delle prove di caratterizzazione in laboratorio condotte su accumulatori tradizionali ed avanzati: attività 2005*", Rapporto CESI A5053118, 2005;
- [10] Riccardo Benetti - "*Modellizzazione di celle Na-Beta per l’accumulo elettrochimico stazionario*", tesi di laurea magistrale corso di Ingegneria Elettrica UNIPD, 2014;
- [11] R. Benato, N. Cosciani, S. Dambone Sessa, G. Lodi, C. Parmeggiani, M. Todeschini: "*La tecnologia sodio-cloruro di nichel (Na-NiCl₂) per l’accumulo elettrochimico stazionario sulla rete di trasmissione*", L’Energia Elettrica, 2014, Volume 91, N° 4, pp. 71-84;