

Università degli Studi di Padova

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Energia Elettrica

Validazione di un modello circuitale di un banco di supercondensatori mediante prove sperimentali

Relatore:

Prof. Andrea Tortella

Laureando:

Caramanna Marco

Matricola nº 1082110

Anno accademico 2015/2016

Alla mia famiglia, sempre vicina anche a 1000 km da qui, A Valentina per il suo amore, A Mattia che ogni giorno mi rende felice.

Indice

SOMMARIO	
CAPITOLO 1	
ANALISI DEI SISTEMI DI ACCUMULO	5
1.1 Introduzione sui sistemi di accumulo di energia elettrica	5
1.2 Miglioramento della power quality	7
1.2.1 Supercondensatori	
1.2.2 SMES	9
1.2.3 Volani	
1.3 Fornitura di altri servizi di sistema	
1.3.1 Batterie piombo – acido	
1.3.2 Batteria nichel/cadmio	
1.3.3 Batterie al nichel/idruri metallici	
1.3.4 Batterie litio – ione	
1.4 Energy management	16
1.4.1 Batterie ad alta temperatura	
1.4.2 Batterie ad elettrolita liquido	
CAPITOLO 2	
I SUPERCONDENSATORI	
2.1 Supercondensatori doppio strato	
2.1.1 Classificazione dei super condensatori	
2.2 Fisica del supercondensatore	
2.3 Differenze tra batterie e supercondensatori	
2.4 Possibili miglioramenti	
2.5 Modelli circuitali di supercondensatore	

2.5.1 Modello classico di un supercondensatore
2.5.2 Modello a due rami
2.5.3 Modello completo supercondensatore
CAPITOLO 3
MODELLIZZAZIONE E CONFRONTO TRA MODELLI
3.1 Caratteristiche supercondensatore in esame
3.2 Test eseguiti sul modulo
3.2.1 Carica completa con corrente costante
3.2.2 Cariche parziali con correnti costanti
3.2.3 Cariche parziali con correnti discontinue
3.2.4 Carica parziale con correnti impulsive
3.2.5 Carica parziale con onda quadra di corrente
3.2.6 Carica parziale con corrente a gradini periodica
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink
 3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink 49 3.4 Simulazioni con modelli circuitali 57 3.4.1 Modello a due rami 57
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink 49 3.4 Simulazioni con modelli circuitali 57 3.4.1 Modello a due rami 57 3.3.3 Modello completo 65
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink 49 3.4 Simulazioni con modelli circuitali 573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni72
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink493.4 Simulazioni con modelli circuitali573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni723.4 Test di scarica e analisi di profili di carico72
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink493.4 Simulazioni con modelli circuitali573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni723.4 Test di scarica e analisi di profili di carico723.4.1 Test di scarica.73
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink493.4 Simulazioni con modelli circuitali573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni723.4 Test di scarica e analisi di profili di carico723.4.1 Test di scarica733.4.2 Analisi di profili di carico74
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink493.4 Simulazioni con modelli circuitali573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni723.4 Test di scarica e analisi di profili di carico723.4.1 Test di scarica733.4.2 Analisi di profili di carico74CAPITOLO 464
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink493.4 Simulazioni con modelli circuitali573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni723.4 Test di scarica e analisi di profili di carico723.4.1 Test di scarica733.4.2 Analisi di profili di carico74CAPITOLO 478
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink493.4 Simulazioni con modelli circuitali573.4.1 Modello a due rami573.3.3 Modello completo653.3.4 Conclusioni723.4 Test di scarica e analisi di profili di carico723.4.1 Test di scarica.733.4.2 Analisi di profili di carico74CAPITOLO 4784.1 Elettronica di consumo78
3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink 49 3.4 Simulazioni con modelli circuitali 57 3.4.1 Modello a due rami 57 3.3.3 Modello completo 65 3.3.4 Conclusioni 72 3.4 Test di scarica e analisi di profili di carico 72 3.4.1 Test di scarica 73 3.4.2 Analisi di profili di carico 74 CAPITOLO 4 78 4.1 Elettronica di consumo 78 4.2 Trazione elettrica 79

4.3.1 Supercondensatori e STATCOM parallelo	84
4.3.2 Supercondensatori e UPQC	85
4.4 Impianti FER	86
4.4.1 Supercondensatori e impianti eolici – regolazione dell'inclinazione delle	e pale 86
4.4.2 Supercondensatori e impianti eolici – azione sulla potenza in uscita	87
4.5 Veicoli elettrici stradali	89
4.5.1 Automobile elettrica con batteria piombo – acido	90
CONCLUSIONI	101
Appendice A	102
Bibliografia e sitografia	107

SOMMARIO

I sistemi di accumulo di energia elettrica stanno trovando sempre maggiore diffusione sia nelle applicazioni stazionarie, per il miglioramento della *power quality* nelle reti elettriche, sia nell'ambito della mobilità. In tale ambito essi vengono utilizzati anche a bordo dei sistemi di trasporto elettrici per supportare la rete nell'alimentazione dei motori, o per alimentare essi stessi i motori.

Per questo motivo nel corso degli anni si sono effettuati grandi passi in avanti relativamente alle tecnologie già consolidate, oltre che affermarsi nuove tecnologie.

Il lavoro di tesi svolto si è concentrato sullo studio approfondito della tecnologia dei supercondensatori.

Nel primo capitolo si è voluto dare uno sguardo generale alle tecnologie d'accumulo maggiormente diffuse, suddividendole sulla base delle loro caratteristiche ed applicazioni.

Nel secondo capitolo si è analizzato lo stato dell'arte dei supercondensatori. Sono stati introdotti e descritti i principali materiali impiegati nella loro realizzazione, nonché i principi fisici che ne governano il funzionamento. Inoltre, sono stati descritti tre diversi modelli circuitali, dei quali si sono individuate le caratteristiche peculiari e le principali operazioni per l'individuazione dei parametri.

Nel terzo capitolo sono state descritte le prove realizzate su un modulo specifico di supercondensatori, gentilmente fornito dalla Nidec ASI S. p. A. di Montebello Vicentino (VI), attraverso le quali si sono individuati i parametri dei modelli circuitali. Infine, sono stati posti a confronto i risultati delle simulazioni condotte sui modelli, implementati su Simulink, con i test effettivamente eseguiti sul modulo.

Infine, nel quarto capitolo, sono state descritte alcune, tra le principali, applicazioni possibili per la tecnologia. Inoltre, è stato condotto uno studio sulla combinazione tra batterie elettrochimiche tradizionali e supercondensatori per l'alimentazione di un'automobile elettrica, effettuando delle simulazioni mediante il modello circuitale che si è rivelato più preciso nella riproduzione delle prove sperimentali.

CAPITOLO 1

ANALISI DEI SISTEMI DI ACCUMULO

1.1 Introduzione sui sistemi di accumulo di energia elettrica

La sempre maggiore penetrazione degli impianti di produzione da fonte rinnovabile, vista la loro aleatorietà, unitamente alla sempre presente variabilità dei carichi e alla presenza di disturbi sulla rete ha portato alla diffusione dei sistemi di accumulo di energia nelle reti elettriche. Inoltre, grande diffusione stanno trovando nei veicoli elettrici come: tram, metropolitane, treni, automobili elettriche.

Nelle reti elettriche i sistemi di accumulo possono essere impiegati per la stabilizzazione del funzionamento di sistemi di generazione distribuita, per far fronte ad eventuali interruzioni di alimentazione per sostenere carichi non interrompibili per il tempo necessario all'avviamento di sistemi di back-up. Migliorare il dispacciamento anche per le reti con sorgenti difficilmente regolabili ed a produzione difficilmente prevedibile. Gli accumulatori possono anche essere impiegati per funzioni di compensazione dei termini di potenza reale fluttuante e di potenza immaginaria (STATCOM).

I parametri principali con cui si differenziano i sistemi di accumulo sono:

- Energia specifica [kWh/kg]: individua la quantità di energia erogabile prima di raggiungere lo stato di carica (SOC) limite, essa determina anche le dimensioni di un sistema di accumulo;
- Potenza specifica [kW/kg]: individua la potenza scambiabile nelle fasi più rapide di funzionamento, inoltre influenza l'efficienza e la vita utile del sistema di accumulo;
- Durata di vita: individua la vita media, in anni o cicli di carica/scarica, oltre la quale le prestazioni risultano inaccettabili, essa dipende anche dall'utilizzo, in particolare dalla frequenza e dalla profondità delle scariche.

Il legame tra la potenza e l'energia specifiche per i sistemi di accumulo è espresso dal **grafico di Ragone**, esso viene ottenuto eseguendo dei test a potenza erogata costante misurando l'energia ceduta fino al raggiungimento di una condizione operativa limite per quanto riguarda la scarica. La figura 1.1 mostra il grafico di Ragone per diverse tecnologie [1].



Figura 1.1 Ragone chart per diverse tecnologie di accumulatori

La figura 1.1 mostra le aree di lavoro delle diverse tecnologie, in particolare si può individuare la potenza erogabile da un sistema di accumulo in base all'energia immagazzinata e al tempo di intervento.

Il grafico di Ragone mostrato in figura 1.2, invece, è relativo a tecnologie di accumulatori da impiegarsi nell'ambito della trazione e comprende anche sistemi di alimentazione tradizionali. Questo fornisce informazioni circa energia e potenza specifiche proprie di ciascuna tecnologia, per cui viene eseguita una prova fino al raggiungimento della tensione V_{cut} , che rappresenta il valore di tensione al quale la batteria è considerata scarica [2].



Figura 1.2 Grafico di Ragone per diverse tecnologie in ambito trazione

Nella scelta di un sistema di accumulo si deve tenere conto delle applicazioni per le quali deve essere impiegato e quindi per le prestazioni ad esso richieste.

Alcune applicazioni richiedono prestazioni in potenza, quindi sistemi in grado di erogare elevate potenze per tempi brevi e con tempi di risposta molto rapidi. Una prestazione di questo tipo è richiesta, nel caso di servizi di rete, in applicazioni per la compensazione delle microinterruzioni o anche per la compensazione di distorsioni nella tensione di rete, importante in presenza di carichi sensibili, oppure per la compensazione di picchi di carico richiesti da sistemi di trazione o simili. Mentre nell'alimentazione dei veicoli elettrici per far fronte ad accelerazioni o decelerazioni improvvise. Si possono anche avere applicazioni che richiedono prestazioni in energia, quindi sistemi in grado di erogare potenze con autonomie di qualche ora, tipiche, nei sistemi elettrici, per le applicazioni di *peak shaving* o in accoppiamento con generatori a fonti rinnovabili. Il peak shaving si riferisce alla disomogenea distribuzione del carico su una rete elettrica nelle varie ore del giorno, per cui si impiega il sistema di accumulo per fornire la potenza nelle ore in cui la richiesta è massima in modo da dimensionare il sistema per una potenza media e ad esempio stipulare con l'ente fornitore un contratto con una potenza di picco inferiore a quella effettiva. Mentre le applicazioni in energia per i veicoli elettrici si riferiscono all'alimentazione del motore in condizioni di velocità costante o accelerazioni e decelerazioni poco marcate.

Sulla base di queste considerazioni l'utilizzo di sistemi di accumulo energetico nei sistemi elettrici di potenza è legato a differenti obiettivi. Una classificazione fondamentale è legata alla durata del servizio richiesto al sistema di accumulo, si possono individuare tre principali finalità [3]:

- 1) Miglioramento della *power quality*;
- 2) Fornitura di altri servizi di sistema;
- 3) Energy management.

Nel seguito si descrivono in breve le tre diverse applicazioni, distinguendo per ciascuna di esse le tecnologie di accumulo che meglio si prestano allo specifico utilizzo.

1.2 Miglioramento della power quality

Le applicazioni per la *power quality* sono legate al miglioramento della qualità dell'alimentazione di carichi critici per quanto riguarda le rapide variazioni di tensione (buchi e picchi) e per la stabilizzazione della frequenza di rete.

I sistemi di accumulo utilizzati a questi scopi devono essere capaci di erogare elevate potenze in tempi molto brevi (da frazioni di secondo fino, al massimo, ad alcuni secondi), garantendo un'elevata capacità di funzionamento in continui cicli di carica/scarica di breve durata ed un basso deterioramento delle prestazioni. Le tecnologie più utilizzate includono supercondensatori, SMES (*Superconducting Magnetic Energy Storage*) e volani. Una delle applicazioni più interessanti riguarda la stabilizzazione della tensione di rete, intervenendo prontamente nel momento in cui si verifica un abbassamento della tensione di rete, tra il 10 e il 90%, nel caso di buchi di tensione, o fino al 100% nel caso di microinterruzioni. I buchi di tensione e le microinterruzioni possono essere molto sentiti da carichi che necessitano un'alimentazione continua e non sono in grado di sopportare disturbi nella rete di alimentazione. A questi carichi sensibili possono essere accoppiati i sistemi di accumulo sopra introdotti, al fine di ridurre eventuali fuori servizio che potrebbero portare a danni economici ma anche compromettere la sicurezza delle persone e dell'ambiente [4].

1.2.1 Supercondensatori

I supercondensatori accumulano energia elettrica in forma elettrostatica. La tecnologia consiste nella realizzazione di un doppio strato elettrochimico che costituisce, in pratica, due condensatori in serie, EDL (Elettrochemical Double Layer).

Si tratta di condensatori elettrochimici che impiegano quindi due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica e divisi da un separatore. La tecnologia verrà più approfonditamente descritta nel capitolo seguente.

I supercondensatori sono interessanti per la loro elevata densità di potenza e per la loro grande durata di vita; inoltre l'accumulo di energia è più semplice e più reversibile rispetto alle batterie convenzionali. Tuttavia la quantità di carica accumulabile in un supercondensatore è limitata e dipende dalla superficie di interfaccia elettrodo – elettrolita.

I supercondensatori sono particolarmente adatti alle applicazioni relative alla power quality in quanto in grado di erogare potenze elevate per brevi periodi con tempi di risposta molto brevi, e in generale si prestano a tutte le applicazioni che richiedono elevati valori di potenza ma non di energia [5].

I principali vantaggi di questa tecnologia sono così riassumibili:

- Dimensioni e peso ridotti;
- Semplicità di gestione e manutenzione;
- Assenza di emissioni;
- Costi contenuti.

1.2.2 SMES

Questa tecnologia di accumulo è basata sull'immagazzinamento dell'energia sotto forma di campo magnetico generato dal flusso di corrente circolante in una bobina di materiale super conduttore criogenicamente raffreddata ad una temperatura al di sotto della temperatura critica di superconduttività. Un tipico sistema SMES è costituito da tre parti: bobina superconduttiva, sistema di controllo della potenza e sistema di raffreddamento criogenico. Appena la bobina si è caricata, la corrente non decadrà e l'energia magnetica potrà essere accumulata per un tempo, teoricamente, indefinito.

La corrente che alimenta la bobina deve essere una corrente continua ottenuta raddrizzando la corrente alternata di rete. Si può osservare nella figura 1.3 lo schema di interconnessione di uno SMES alla rete elettrica.



Figura 1.3 Schema di interconnessione di uno SMES alla rete

Il sistema di controllo di potenza è costituito da un convertitore bidirezionale caratterizzato da perdite dell'ordine del 2-3 %.

L'energia immagazzinata da uno SMES è di tipo magnetico e può essere calcolata conoscendo il valore di induttanza associato alla bobina:

$$E = \frac{1}{2}LI^2 \tag{1.1}$$

essendo l'energia espressa in [J], l'induttanza, L, in [H] e la corrente, I, in [A].

I principali vantaggi degli SMES sono [6]:

- 1) Bassi tempi di intervento ($< 10^{-6}$ s);
- 2) Basse perdite;
- 3) Ricarica rapida (minuti/decine di minuti);
- 4) Elevato numero di cicli con basso degrado delle prestazioni;

5) Basse perdite, dell'ordine dello 0,1% / ora.

I principali svantaggi sono:

- 1) Basso contenuto energetico;
- 2) Necessità di raffreddamento criogenico con un notevole impatto sul costo complessivo.

1.2.3 Volani

Con il termine sistema di accumulo a volano si intende un sistema composto da: un volano, un motore, un generatore ed un sistema elettronico di controllo per la connessione al sistema di potenza.

Uno schema generale è mostrato nella figura 1.4.



Figura 1.4 Schema di connessione tipico di un volano

Una batteria a volano funziona, essenzialmente, assorbendo energia elettrica da una sorgente, quale può essere ad esempio un impianto a fonti rinnovabili, immagazzinandola sotto forma di energia cinetica nel volano, e rilasciandola al carico nei tempi e nella forma da esso richiesti. Attraverso un motore a velocità variabile si mette in rotazione il volano che accumula energia meccanicamente accelerando. Al momento del rilascio di energia il volano rallenta e attraverso il generatore si ha conversione di energia meccanica in energia elettrica [7].

L'energia immagazzinata dal volano è ricavabile mediante la seguente relazione [8]:

$$W = \frac{1}{2}J\omega^2 \tag{1.2}$$

Dove W è l'energia in [J], J è il momento di inerzia della massa rotante in $[kg^*m^2]$ e ω è la velocità angolare del volano in [rad/s].

I principali vantaggi di questa tecnologia sono:

• Bassi costi di manutenzione;

- Elevata affidabilità, superiore al 90%;
- Lunga durata di vita, circa 20-30 anni con oltre 500000 cicli;
- Possibilità di determinazione dello stato di carica da una semplice misura della velocità angolare.

Fondamentale è il dimensionamento delle macchine elettriche, in relazione ad una corretta valutazione della quantità di energia da accumulare e della quantità di potenza necessaria per minimizzare le perdite.

Dato che ingresso e uscita sono separati nel tempo, può risultare conveniente impiegare un'unica macchina elettrica in grado da funzionare sia da motore che da generatore ed un unico modulo di conversione statica, in questo modo si riescono a ridurre peso, ingombri e costi.

I moderni sistemi di accumulo a volano sono realizzati impiegando cuscinetti magnetici in luogo di quelli tradizionali meccanici, inoltre sono realizzati ad asse verticale e racchiusi in un contenitore cilindrico in cui è praticato un certo grado di vuoto, il tutto in modo da ridurre le perdite per attrito.

1.3 Fornitura di altri servizi di sistema

Nella fornitura di altri servizi di sistema rientrano le funzioni di regolazione e riserva rapida, riduzione delle fluttuazioni di potenza (*peak shaving*) e supporto alla rialimentazione del sistema (*black start*).

I sistemi di accumulo più comunemente utilizzabili per tali applicazioni sono le batterie elettrochimiche. Esse sono costituite da: un elettrodo positivo, catodo, che subisce un processo di riduzione durante la scarica. Esso può essere solido o allo stato fuso (batterie ad alta temperatura); un elettrodo negativo, anodo, che subisce un processo di ossidazione durante la scarica, anch'esso può essere solido o allo stato fuso; un elettrolita che costituisce il mezzo che permette la conduzione ionica tra i due elettrodi ma non la conduzione elettronica, può essere liquido, gel o solido, in genere con caratteristica acida; un separatore che costituisce il mezzo che fisicamente separa gli elettrodi, esso deve essere permeabile agli ioni.

I parametri principali delle batterie sono:

- Capacità teorica, esprime la quantità di carica libera, C, generata all'elettrodo negativo a reagente completamente esaurito (1 [Ah] = 3600 C);
- Tasso di scarica, rappresenta la corrente, assunta costante, alla quale viene scaricata la batteria;
- Stato di carica (SOC, *State Of Charge*), rappresenta la capacità residua dopo un processo di scarica a partire dalla condizione di piena carica;

- Stato di scarica (SOD, *State Of Discharge*), rappresenta la carica effettivamente erogata dopo un processo di scarica a partire dalla condizione di piena carica;
- Profondità di scarica (DOD, *Depth Of Discharge*), rappresenta il SOD in forma percentuale rispetto a C.

Le tecnologie elettrochimiche maggiormente utilizzabili per tali applicazioni sono:

- 1. Batterie piombo acido;
- 2. Batterie nichel cadmio, batterie nichel idruri metallici;
- 3. Batterie litio ione.

Questi sistemi sono caratterizzati da risposte rapide e media capacità energetica, generalmente fino ad un massimo di 2 ore. Queste tecnologie, comunque, sono soggette ad un decadimento non trascurabile delle prestazioni a seguito di un certo numero di cicli di carica/scarica.

Le tre tecnologie sopra citate rappresentano sistemi di accumulo di tipo elettrochimico, per cui l'energia viene immagazzinata a livello dei materiali costituenti gli elettrodi (catodo e anodo). Il tipo di materiale con cui sono realizzati gli elettrodi, spesso unito al tipo di elettrolita, determina la denominazione della tecnologia.

L'impiego di un sistema di accumulo elettrochimico deve essere valutato in relazione ai requisiti dell'applicazione ed al costo di soluzioni alternative [9].

1.3.1 Batterie piombo – acido

Le batterie piombo – acido sono, in genere, costituite da sei celle in serie, ciascuna costituita da un anodo di piombo (Pb) e un catodo di diossido di piombo (PbO₂) immersi in una soluzione elettrolitica acquosa contenente acido solforico (H₂SO₄). Nelle fasi di scarica si ha la solfatazione degli elettrodi, mediante prelievo di ioni SO₄²⁻ dall'elettrolita, in generale le reazioni agli elettrodi sono quelle espresse dalle relazioni 1.3 e 1.4 (scarica) [10]:

• Elettrodo negativo:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$
 (1.3)

• Elettrodo positivo:

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-} \tag{1.4}$$

In fase di carica valgono le reazioni opposte.

Se la carica non viene interrotta al momento opportuno, e si continua ad immettere corrente a batteria completamente carica, si innesca una reazione di dissociazione della soluzione elettrolitica in H_2 e O_2 . Questo richiede particolari cautele nella realizzazione dei vani che ospitano le batterie, che devono essere adeguatamente ventilati per evitare la reazione tra idrogeno e ossigeno gassosi in quanto potrebbe risultare esplosiva [9].

Come messo in evidenza dalle reazioni chimiche sopra riportate, nelle batterie piombo – acido la soluzione elettrolitica non ha il solo compito di consentire il transito di ioni, ma partecipa attivamente alla reazione. Quando la batteria è completamente carica la soluzione elettrolitica è ricca di acido solforico, che tende a scomparire durante la scarica, rendendo la soluzione più diluita e meno densa. Quest'aspetto è molto importante poiché consente di valutare con una certa precisione lo stato di carica della batteria al piombo semplicemente misurando la densità della soluzione elettrolitica [11].

Si possono distinguere due tipologie di batterie al piombo:

- A soluzione elettrolitica liquida o aperte (VLA), sono caratterizzate da elevata robustezza e affidabilità, ma richiedono una manutenzione particolarmente onerosa. Infatti, nel normale funzionamento di queste batterie risulta inevitabile un certo prosciugamento della soluzione, prevalentemente per la dissociazione elettrolitica dell'acqua, in essa contenuta, in prossimità della fine del processo di carica, si rende quindi necessaria una reintegrazione periodica di acqua distillata per ripristinare la composizione ottimale;
- A ricombinazione (o a elettrolita immobilizzato VRLA, *Valve Regulated Lead Acid*), sono costituite da moduli realizzati in contenitore stagno che non presenta, quindi, aperture per l'aggiunta di acqua alla soluzione. In queste batterie, in genere, l'elettrolita non è presente in forma liquida ma è gelificato o adsorbito su microfibre di vetro. Grazie a questo e altri accorgimenti, durante la ricarica si attiva una particolare reazione chimica di ricombinazione che consente ad idrogeno e ossigeno di ricombinarsi a formare acqua. Inoltre è presente una valvola che permette la fuoriuscita di gas che dovesse prodursi a seguito di una ricombinazione insufficiente, in modo da evitare eccessive pressioni all'interno del modulo ed impedirne esplosioni [11].

Gli accumulatori al piombo costituiscono i sistemi più diffusi e maggiormente utilizzati nelle applicazioni di accumulo elettrochimico, per una serie di fattori quali:

- Produzione di massa da molti decenni;
- Sviluppo di diverse tecnologie costruttive che hanno portato alla disponibilità di varie gamme di prodotti diversificate e con caratteristiche in grado di soddisfare i requisiti di gran parte delle applicazioni;
- Costo delle materie prime più basso rispetto a quello di altre tecnologie meno consolidate;

- Costo di produzione che gode dei benefici derivanti da processi produttivi consolidati;
- Riciclabilità pressoché completa delle batterie esauste in presenza di adeguate infrastrutture dislocate nel territorio;
- Livello di affidabilità e durata di vita elevati.

Questa tecnologia è parimenti caratterizzata da una serie di limitazioni quali:

- Tempi di ricarica medio lunghi;
- Numero di cicli di vita soddisfacente solo con tecnologia di tipo aperto, in quanto le VRLA non garantiscono una sufficiente ripetibilità dei risultati;
- Elevata sensibilità alle temperature operative che ne riducono in modo significativo le prestazioni, se basse, o la durata di vita, se alte;
- Forte dipendenza della capacità erogabile dalla corrente di scarica (si riduce all'aumentare della corrente) e dal tempo di scarica (aumenta all'aumentare del tempo).

1.3.2 Batteria nichel/cadmio

Le batterie nichel/cadmio (NiCd) sono un tipo di accumulatore elettrochimico piuttosto diffuso, sono costituite da un elettrodo positivo in idrossido di nichel ed un elettrodo negativo in cadmio, un separatore ed un elettrolita alcalino.

L'equazione 1.5 descrive la reazione chimica che ne regola il funzionamento (\rightarrow scarica, \leftarrow carica):

$$2NiO(OH) + Cd + 2H_2O \leftrightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$
(1.5)

Questa tecnologia, la più diffusa dopo il piombo, è caratterizzata da prestazioni e durata di vita molto buone e da una ridotta sensibilità alle condizioni operative ed agli abusi. Il loro costo elevato costituisce il fattore principale che ne ha impedito una diffusione ancora maggiore, insieme alla presenza di cadmio all'elettrodo negativo. Le problematiche legate ai rilasci nell'ambiente nella fase manifatturiera, la scarsa presenza di centri di smaltimento e l'emissione di direttive europee che indirizzano verso la proibizione dell'uso del cadmio, hanno determinato la fine dello sviluppo di questa tecnologia [12].

1.3.3 Batterie al nichel/idruri metallici

L'accumulatore al nichel/idruri metallici, sviluppato negli ultimi due decenni, è derivato da quello al nichel/cadmio, ed è caratterizzato dalla sostituzione dell'elettrodo

di cadmio con una miscela di idruri metallici. L'eliminazione del cadmio costituisce un passo importante verso la disponibilità di accumulatori con minor impatto ambientale.

La tecnologia agli idruri metallici comporta l'uso di materie prime costose, fattore non dominante nelle applicazioni portatili, ma da non sottovalutare nel caso di sistemi di accumulo di grandi dimensioni. Per applicazioni di tipo industriale, o per utilizzo in sinergia con impianti a fonti rinnovabili, che richiedono taglie notevoli con batterie a più celle collegate in serie e/o parallelo, non esiste una vasta disponibilità di scelta, le ragioni, oltre che di costo, sono legate anche ad una maggiore instabilità termica che si può verificare durante la carica e che richiede l'introduzione di apparati di controllo [3].

Gli accumulatori nichel/idruri metallici sono composti da un elettrodo positivo costituito da ossi/idrossido di nichel, NiO(OH), un elettrodo negativo costituito da un metallo (M) nel quale viene incorporato idrogeno a formare una lega, MH_x , un elettrolita costituito da una soluzione alcalina, normalmente soluzione acquosa di idrossido di potassio, KOH.

All'elettrodo negativo la reazione è espressa dall'equazione 1.6:

$$MH_x + OH^- \leftrightarrow MH_{x-1} + H_2O + e \tag{1.6}$$

Diversamente dalla batteria al piombo acido, l'elettrolita non partecipa alla reazione che regola il funzionamento della batteria, e dunque non cambia la sua composizione durante i processi di carica/scarica.

Le tipologie di metallo utilizzate sono svariate. La maggior parte dei metalli impiegati è della forma AB₅ essendo A, solitamente, una terra rara (es. lantanio) e B nichel o una sua lega. La presenza del nichel anche all'elettrodo negativo è alla base dell'elevato costo di queste batterie.

Un altro aspetto negativo è costituito dall'effetto memoria, che si manifesta in seguito a scariche parziali con seguenti ricariche, ciò porta ad una riduzione apparente della capacità della batteria [11].

1.3.4 Batterie litio - ione

Il litio è un materiale leggero e con elevato potenziale elettrochimico, è, inoltre, un metallo largamente diffuso in natura e con minimo impatto ambientale; queste ragioni hanno portato a numerosi studi rivolti al suo impiego negli accumulatori elettrochimici. Le ricerche sono state condotte al fine di concretizzare a livello industriale i vantaggi prestazionali dovuti alla tecnologia litio – ione, cioè:

- Elevata tensione di cella;
- Elevati valori di energia e potenza specifiche;
- Assenza di reazioni secondarie.

La ricerca si è orientata verso tecnologie agli ioni di litio in quanto gli accumulatori con litio metallico presentano problemi di sicurezza molto importanti dovuti all'elevata reattività di questo metallo.

Gli accumulatori litio – ioni sono realizzati con composti di carbonio all'anodo e composti metallici (ossido di cobalto litiato, fosfato di ferro) al catodo. In entrambi gli elettrodi il litio è intercalato nella struttura cristallina, con il vantaggio di non averlo in fase metallica. L'elettrolita è costituito da sali di litio in un solvente organico, ed una membrana polietilenica separa gli elettrodi.

L'ossido di cobalto litiato (catodo) è un materiale costoso e caratterizzato da una significativa instabilità termica. Per questo le batterie sono dotate di un apparato di controllo elettronico che regola la carica e che interviene nel caso in cui determinati parametri superino i limiti prefissati. In questo modo si sono raggiunti affidabilità e livello di sicurezza accettabili. Altri problemi sorgono nelle configurazioni con un numero di celle serie/parallelo elevato, questo perché si possono avere disuniformità di tensione tra le celle non trascurabili con la possibilità che alcune celle si portino a valori di tensione troppo elevati. Si rende, quindi, necessario un sofisticato sistema di controllo su ogni singola cella, con un forte impatto sui costi e sull'affidabilità complessiva del sistema di accumulo.

La sostituzione dell'ossido di cobalto litiato con fosfati di ferro, sebbene leggermente penalizzante in termini di prestazioni, migliora sensibilmente il livello di sicurezza.

Un'ulteriore evoluzione delle batterie agli ioni di litio è data dal tipo noto come litio – ioni – polimeri, caratterizzato dall'impiego di elettroliti solidi. Tale tecnologia presenta minori rischi in termini di sicurezza, in quanto il polimero ha minore reattività ed una maggiore flessibilità in termini di configurazione geometrica per l'adattamento alle specifiche applicazioni, per contro si ha una resistenza interna più elevata che ne limita l'uso nelle applicazioni ove sono previste erogazioni ad elevate intensità di corrente [9].

1.4 Energy management

Nell'ambito dell'*energy management*, l'applicazione più significativa, soprattutto come combinazione tra sistemi di accumulo e impianti a fonti rinnovabili, è il *time shifting*, che consiste nell'accumulare energia durante le ore di basso carico (o elevata produzione) in cui il costo del kWh è basso, e rilasciarla nelle ore di picco e serali del giorno, in cui il costo del kWh è maggiore, in modo da trarre vantaggio dal

differenziale tra i prezzi di acquisto e vendita dell'energia. In questo modo si possono anche ridurre i picchi di richiesta energetica (*peak shaving*) e gestire in maniera ottimale la rete elettrica. Questi sistemi devono funzionare con cicli di carica/scarica della durata di alcune ore.

L'energy management può essere realizzato mediante batterie ad alta capacità energetica, quali [3]:

- a) Batterie ad alta temperatura (sodio/zolfo, Z.E.B.R.A.TM);
- b) Batterie ad elettrolita liquido a flusso o redox.

1.4.1 Batterie ad alta temperatura

Gli accumulatori ad alta temperatura sono caratterizzati dalla presenza di un elettrolita solido a base di ceramica che, a temperature superiori a 200°C, offre una buona conducibilità agli ioni sodio. La tecnologia si è sviluppata inizialmente sulla coppia sodio/zolfo, ed ha visto un successivo sviluppo nel sistema sodio/cloruri metallici, in particolare nelle batterie sodio/cloruro di nichel.

Le **batterie sodio/zolfo** (NaS) contengono zolfo fuso all'elettrodo positivo e sodio fuso all'elettrodo negativo, separati da un elettrolita di ceramica beta – allumina solida. L'elettrolita permette solamente agli ioni positivi di passarvi attraverso, unendosi allo zolfo per formare polisolfuri di sodio secondo la seguente relazione:

$$2Na + 4S \leftrightarrow Na_2S_4 \tag{1.7}$$

Nel processo di scarica la reazione evolve da sinistra a destra, viceversa nella fase di carica [13].

Quando la batteria si scarica il livello di sodio scende, mentre aumenta durante la fase di carica. Una volta a regime, il calore prodotto dai cicli di carica e scarica è sufficiente a mantenere stabile la temperatura operativa e normalmente non sono necessarie sorgenti di calore esterne.

Le celle Na/S manifestano una certa criticità dal punto di vista della sicurezza in quanto la rottura dell'elettrolita ceramico permetterebbe il contatto tra sodio e zolfo con una reazione molto violenta. Per questo si prevede un apparato di gestione e controllo, sia per la gestione termica, sia per evitare che le celle, in caso di anomalia, siano portate a condizioni operative pericolose, quali un'eccessiva sovraccarica o sovrascarica.

Le **batterie Z.E.B.R.A.**TM (*Zero Emission Battery Research Activity*) sono batterie sodio/cloruro di nichel. Esse fanno parte della famiglia delle batterie ad alta temperatura, infatti la temperatura di funzionamento all'interno della cella si aggira

intorno ai 300°C, sia per mantenere gli elettrodi allo stato fuso, sia per aumentare la conducibilità dell'elettrolita [14].

Questo sistema di accumulo presenta densità di energia quattro volte maggiori rispetto agli accumulatori tradizionali (90/100 [Wh/kg] contro 22/25 [Wh/kg]) in applicazioni stazionarie. Dal punto di vista costruttivo sono costituite da: un elettrodo positivo di cloruro di nichel, allo stato fuso, immerso in un elettrolita liquido, rispetto al quale risulta insolubile, costituito da una soluzione di tetracloroalluminato di sodio, anch'esso allo stato fuso; un elettrodo positivo costituito da sodio fuso; un separatore solido in materiale ceramico, beta – allumina, permeabile agli ioni sodio e quasi completamente impermeabile agli elettroni.

La reazione chimica che regola il funzionamento della cella è la seguente:

$$NiCl_2 + 2Na \leftrightarrow Ni + 2NaCl$$
 (1.8)

Come detto la batteria deve lavorare in un intervallo di temperature compreso tra i 260°C e i 360°C. In fase di carica o scarica ciò non comporta particolari problemi, in quanto l'energia termica sviluppata dalla reazione favorisce il corretto mantenimento della temperatura. A riposo, invece, la batteria attinge l'energia necessaria da quella immagazzinata al suo interno o dalla rete. Al fine di ridurre tale fabbisogno di energia, l'involucro è caratterizzato da un'adeguata coibentazione termica. La batteria è circondata da un involucro metallico, che la rende completamente ermetica verso l'esterno, per evitare ogni possibile contatto con i materiali di cui è costituita, molti dei quali possono dar luogo a reazioni pericolose [14].

1.4.2 Batterie ad elettrolita liquido

Le batterie ad elettrolita liquido sono basate su elettroliti acquosi con temperatura di lavoro prossima alla temperatura ambiente. Questi sistemi sono anche denominati batterie a flusso poiché, essendo l'elettrolita acquoso, la reazione anodica e quella catodica avvengono in soluzione [15]. Si tratta di sistemi in cui l'energia invece di essere immagazzinata all'interno degli elettrodi, come accade nelle batterie convenzionali, viene immagazzinata all'interno dei fluidi di lavoro. Gli elettrodi sono chimicamente inerti e funzionano solamente quando un elettrone attraversa la loro superfície. Essi, quindi, non costituiscono un limite all'energia accumulabile, la quale è immagazzinata o rilasciata mediante una reazione elettrochimica fra due soluzioni saline.

La cella è divisa in due compartimenti. Gli elettroliti sono pompati da due serbatoi separati. Tali elettroliti sono tenuti separati da una membrana selettiva a certi ioni o da un separatore micro – poroso. La capacità di accumulo è determinata dal volume dell'elettrolita utilizzato. Il dimensionamento in potenza è, invece, determinato dalla

taglia dello stack, cioè dall'area attiva, e dal numero di celle. Questi due parametri possono variare indipendentemente su grandi intervalli. Infatti il reattore elettrochimico risulta disaccoppiato dall'unità di accumulo. La caratteristica più importante di questa tecnologia è il totale disaccoppiamento tra potenza ed energia erogate.

Si hanno due coppie elettrochimiche più diffuse per questa tecnologia:

- VRB: batteria al vanadio redox, detta anche sistema redox, perché le reazioni di ossidazione e riduzione coinvolgono solamente specie ioniche in soluzione. Gli elettroliti nei due serbatoi, che costituiscono la cella, presentano in soluzione con acido solforico ioni vanadio con differenti valenze, in particolare V²⁺/V³⁺ al catodo e V⁴⁺/V⁵⁺ all'anodo;
- ZBB: batteria allo zinco bromo, in cui il flusso di due elettroliti differenti è separato da una membrana in poliolefina microporosa, mentre gli elettrodi sono formati da un composto carbonio – plastico.

I principali vantaggi delle batterie ad elettrolita liquido, specialmente per le vanadio – redox, sono:

- Flessibilità nella scelta della taglia, stabilita dalla quantità di elettrolita e dalle dimensioni dei serbatoi;
- Flessibilità nel layout scegliendo la forma più idonea per i serbatoi;
- Lunga durata di vita per l'assenza di depositi delle reazioni, di alterazioni degli elettrodi e per le basse temperature di funzionamento;
- Basse perdite in stand by per la possibilità di stoccare l'elettrolita evitando fenomeni di auto scarica e bloccando le pompe;
- Azione di raffreddamento da parte dell'elettrolita sugli elettrodi che permette di innalzare la densità di corrente;
- SOC facilmente monitorabile sulla base della misura della tensione a vuoto.

I principali svantaggi sono:

- Complessità del progetto meccanico/idraulico;
- Efficienza più limitata rispetto ad altri sistemi elettrochimici, soprattutto per le perdite associate alle pompe ed alle correnti di circolazione interne all'elettrolita;
- Ingombri importanti;
- Tecnologia non ancora matura.

La tabella 1.1 riassume le principali caratteristiche dei sistemi di accumulo di energia elettrica.

Tecnologia	Efficienza [%]	Energia specifica [Wh/kg]	Potenza specifica [W/kg]	Numero di cicli
Batterie Pb- Acido	70 - 85	15 – 25 (VLA) 20 – 40 (VRLA)	20 – 40 (VLA) 70 – 80 (VRLA)	800
Batterie Ni- Cd	60 - 70	50 - 60	500 - 800	1000 - 1200
Batterie Ni- MH	65	40 - 100	200 - 1200	500 - 1000
Batterie Li- ione	80 - 95	40 - 180	200 - 3000	1500 - 5000
Batterie Na-S	90	240	210	4500
Batterie ZEBRA	90	160	170	2500 - 3000
Batterie a flusso (Zn- Br)	70 - 80	60 - 85	50 - 150	2000
Batterie a flusso (Vanadio)	60 - 85	25	100	10000
Supercap	85 - 98	1 - 10	300 - 10000	500000
SMES	90 - 95	3	100000	20 anni
Volani	80 - 90	70-200	500 - 5000	100000 - 1000000

Tabella 1.1 Principali caratteristiche dei sistemi di accumulo

CAPITOLO 2

I SUPERCONDENSATORI

L'energia elettrica può essere immagazzinata in due modi differenti:

- Indirettamente, nelle batterie come energia chimica. In questo caso, per avere rilascio, o accumulo di energia, è necessario che si verifichino dei fenomeni di ossidazione o riduzione degli agenti elettro – attivi, tale processo è detto Faradico;
- Direttamente, in modo elettrostatico, attraverso l'accumulo di cariche elettriche, positive e negative, nelle due piastre di un condensatore, tale processo è detto non Faradico.

Nel capitolo precedente sono state descritte alcune delle tecnologie più diffuse di batterie elettrochimiche. In generale esse sono caratterizzate da tempi di carica elevati, da un numero più o meno limitato di cicli di carica/scarica, elevati ingombri e pesi, intolleranza alle basse temperature, infine esse sono maggiormente impiegate per applicazioni in energia, in cui, cioè, sono necessarie potenze limitate per tempi lunghi. Le batterie elettrochimiche mal si prestano, quindi, a fornire improvvisi picchi di potenza, soprattutto a causa della loro resistenza equivalente serie, ESR (*Equivalent Series Resistance*).

I supercondensatori permettono di risolvere alcune delle precedenti limitazioni. Essi sono caratterizzati da una densità di potenza decisamente maggiore rispetto a quella posseduta dalle batterie, mentre da una densità di energia minore. In termini generali, si può affermare che, a parità di dimensioni, una batteria elettrochimica può immagazzinare una quantità di energia maggiore rispetto ad un supercondensatore ma questo può erogare l'energia immagazzinata in tempi molto più brevi.

I supercondensatori possono essere caricati e scaricati, idealmente, un infinito numero di volte. Rispetto alle batterie elettrochimiche, infatti, i supercondensatori risentono poco dei cicli di lavoro e dell'invecchiamento, se utilizzati in maniera appropriata essi subiscono un deterioramento delle loro prestazioni di circa il 20% in 10 anni. Un aspetto negativo rispetto alle batterie è il fenomeno dell'auto – scarica, essa può essere stimata a circa il 50% in 30/40 giorni di inattività [16].

2.1 Supercondensatori doppio strato

I supercondensatori a doppio strato, (DLCs *Double Layer Capacitors*), possono essere introdotti assimilandoli ai condensatori elettrostatici tradizionali, nei quali l'energia viene accumulata come campo elettrostatico tra due piastre cariche piane parallele separate da un isolatore.

Nei condensatori doppio strato si ottengono capacità specifiche di cella molto maggiori in due modi:

- Si utilizzano elettrodi porosi in modo che la loro superficie effettiva sia molto maggiore rispetto a quella euclidea;
- Il separatore è sostituito da un elettrolita che riempie il volume tra gli elettrodi.

I supercondensatori a doppio strato sono in genere costituiti da due elettrodi ad elevata superficie, un separatore ed un elettrolita.

La figura 2.1 schematizza un supercondensatore doppio strato, mettendo in evidenza i tre principali componenti.



Figura 2.1 Supercondensatore doppio strato

Quando il condensatore è carico si formano due strati di carica tra gli elettrodi e l'elettrolita. I due strati possono essere visti, in maniera semplificata, come due condensatori in serie. Tra la carica accumulata negli elettrodi solidi e i cationi o anioni dell'elettrolita si hanno distanze dell'ordine di pochi angstrom [Å]. In generale tali distanze possono essere diverse per i due elettrodi sulla base delle dimensioni degli anioni e dei cationi dell'elettrolita. I DLC sono caratterizzati da un'intensità di campo dielettrico da uno a due ordini di grandezza superiore rispetto a quello che caratterizza i condensatori elettrostatici. Quest'aspetto, unitamente ad una maggiore capacità specifica, determinano una densità di energia (ed energia specifica) maggiore rispetto alle altre tipologie di condensatori.

Nello specifico i due elettrodi sono costituiti da due parti: uno strato in carbonio attivato, che tipicamente ha dimensioni comprese tra i 2 e i 10 $[\mu m]$ che permette di ottenere un film di superficie molto elevata, che consente l'ottenimento del doppio strato. Le particelle di carbonio attivato sono tenute insieme da un legante a base di teflon. L'altro componente dell'elettrodo è il collettore di corrente, tipicamente un substrato in alluminio che supporta il materiale attivo e lo connette ai terminali.

L'elettrolita è costituito da un solvente ed un sale. I requisiti principali dell'elettrolita sono: elevata stabilità elettrochimica nell'insieme con gli strati attivi degli elettrodi, elevata mobilità ionica e basso costo. La tensione di decomposizione e la reattività del materiale attivo dell'elettrodo determinano la tensione nominale della cella. La mobilità ionica è direttamente connessa con la resistenza serie, propria della cella, e quindi con la densità di potenza.

Il separatore è impiegato per prevenire corto circuiti tra gli elettrodi, esso deve permettere il trasferimento degli ioni da un elettrodo all'altro.

Lo spessore degli strati dipende dalla concentrazione dell'elettrolita e dalla dimensione degli ioni, si hanno spessori di 5 - 10 [Å].

Come descritto, precedentemente, si impiegano materiali porosi per gli elettrodi, questo permette di accrescere la superficie, ottenendo un'area effettiva fino a 3000 $[m^2/g]$. Grazie a questi accorgimenti si riescono ad ottenere valori di capacità fino a 75 [F/g]. Questo tipo di condensatore è anche detto Helmoltz dal fisico che introdusse il modello in grado di spiegare il fenomeno del doppio strato nel 1853.

2.1.1 Classificazione dei super condensatori

Il comportamento dinamico di un supercondensatore è strettamente legato alla mobilità degli ioni dell'elettrolita e dagli effetti della porosità degli elettrodi. Il processo di accumulo in un DLC è un fenomeno superficiale, per cui la superficie degli elettrodi gioca un ruolo molto importante.

I supercondensatori più diffusi, per applicazioni industriali, impiegano carbonio per gli elettrodi e soluzione organica per l'elettrolita, tipicamente acetonitrile. È possibile procedere ad una classificazione dei supercondensatori sulla base dei materiali impiegabili per gli elettrodi e del tipo di soluzione elettrolitica.

Come già introdotto il materiale con cui sono realizzati gli elettrodi gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà e delle prestazioni di una cella. I materiali più comunemente usati sono:

• **Carbonio**, i motivi principali per cui si impiega tale materiale sono legati al basso costo, elevata superficie, e tecnologia consolidata. Inoltre si riesce a realizzare elettrodi con elevata area specifica fino a 2500 [m²/g] e un accumulo di carica prevalentemente capacitivo.

Si possono distinguere due principali tipologie di elettrodi: a **carbonio** attivato, a nanostrutture.

I primi sono i maggiormente diffusi dati i bassi costi di produzione e la possibilità di ottenere elevate superfici. Il carbonio viene attaccato al collettore

metallico impiegando un opportuno collante. Il processo di attivazione termico rende gli elettrodi molto porosi.

Gli elettrodi a nanostrutture sono interessanti perché rendono possibile la realizzazione di una struttura porosa regolare con pori di diametro medio pari a 2 [nm]. I problemi principali, al momento, sono: elevata corrente di conduzione, densità dei nanotubi, peso del carbonio per cm² di collettore e la molarità dell'elettrolita ottenibile [17].

- Ossidi metallici, elettrodi così realizzati permettono di ottenere elevate prestazioni connesse all'elevato valore di capacità specifica, fino a 750 [F/g], ma si hanno anche dei problemi legati a reazioni di riduzione agli ossidi metallici. Quindi il valore di capacità è sostanzialmente dovuto a reazioni elettrochimiche agli elettrodi. Gli ossidi metallici maggiormente impiegati sono RuO₂ e IrO₂, questi materiali presentano un'eccellente conduttività elettrica e permettono di ottenere una superficie fino a 100 [m²/g]. Applicando un'adeguata tensione tra gli elettrodi ha luogo una reazione di riduzione. Impiegando RuO₂ si riescono ad ottenere valori di capacità indipendenti dal valore di tensione applicata, mentre se si realizzano gli elettrodi in IrO₂ il valore di capacità, molto elevato, è fortemente dipendente dalla tensione applicata. A livello applicativo entrambe le soluzioni sono scarsamente impiegate per l'elevato costo dei materiali.
- **Polimeri**, si possono impiegare per la realizzazione degli elettrodi se opportunamente drogati. Si realizzano in questo caso supercondensatori in cui i processi di carica/scarica sono legati a reazioni di riduzione. Se confrontati con gli elettrodi a ossidi metallici quelli polimerici risultano più economici, inoltre un ulteriore vantaggio è offerto dalla possibilità di controllarne la conduttività in base al drogaggio. Un'altra differenza è data dalle reazioni di riduzione che si verificano, infatti per gli elettrodi polimerici si ha un'unica reazione di riduzione mentre negli elettrodi ad ossidi metallici si hanno più reazioni, per cui per i primi il processo di produzione può essere più facilmente controllato.

La scelta della soluzione elettrolitica è importante tanto quanto quella degli elettrodi, infatti la massima tensione di lavoro di una cella è principalmente limitata dalla tensione di decomposizione dell'elettrolita, per cui la densità di energia è legata a essa. Inoltre la densità di potenza, limitata dalla resistenza interna del dispositivo, è principalmente dipendente dalla conduttività dell'elettrolita.

È molto importante scegliere accuratamente l'accoppiamento elettrodo – elettrolita in quanto la dimensione dei pori degli elettrodi deve essere scelta sulla base delle dimensioni degli ioni presenti nell'elettrolita. Si possono distinguere tre diverse categorie:

- *Elettrolita organico*, è uno dei più impiegati nelle soluzioni industriali ed è caratterizzato dalla possibilità di ottenere tensioni più elevate rispetto a quelle ottenibili con elettrolita di tipo acquoso. Le celle più comuni che impiegano questo tipo di elettrolita raggiungono tensione tra i 2,5 e i 3 [V]. I valori limitati sono principalmente dovuti al contenuto di acqua e impurità nella soluzione elettrolitica. La distanza tra elettrodo e strato è dovuta alla resistenza specifica, che per elettrolita organico è maggiore di circa un fattore 20 rispetto a quella per elettrolita acquoso. Questo incide sulla massima potenza erogabile e sull'efficienza totale del dispositivo.
- *Elettrolita acquoso*, tecnicamente il vantaggio che offre è legato all'elevata conduttanza ed alla semplicità dei processi di purificazione e asciugatura durante la produzione. L'elevato valore di conduttanza è ottenibile grazie alle piccole dimensioni degli ioni, opponendo una bassa resistenza muovendosi attraverso i pori degli elettrodi. Ciò implica la possibilità di ottenere una potenza maggiore rispetto alla soluzione con elettrolita organico. Un ulteriore vantaggio è offerto dai minori costi. Il principale svantaggio consiste nella bassa tensione di lavoro ottenibile, tipicamente 1 [V], quindi l'energia accumulabile è significativamente più bassa, a parità di volume, rispetto ad un supercondensatore con elettrolita organico.
- *Elettrolita polimerico*, i polimeri, se combinati con opportuni sali, assumono • un'elevata conducibilità ionica e si prestano ad essere impiegati come elettroliti. Questo comportamento fu reso noto per la prima volta nel 1975 da Peter V. Wright, in particolare egli e alcuni colleghi mostrarono che l'ossido di poli – etilene (PEO) può comportarsi da ospite per sali di ossido e potassio producendo un complesso solido elettricamente conduttore. Come evidenziato precedentemente gli elettroliti liquidi hanno lo svantaggio di una bassa tensione di lavoro, il che comporta limitati valori di potenza ed energia specifiche. Inoltre gli elettroliti organici sono caratterizzati da problemi di sicurezza a causa della loro volatilità, infiammabilità e tossicità. Per questi motivi gli elettroliti polimerici presentano indubbi vantaggi rispetto a quelli liquidi per le loro buone proprietà termiche ed elettriche. Il principale ostacolo è costituito da una bassa conducibilità a temperature ambiente. In tal senso gli studi su questo tipo di elettrolita si sono indirizzati nella possibilità di migliorarne la conducibilità ionica aggiungendo elettroliti liquidi ai polimerici.

2.2 Fisica del supercondensatore

L'elettrochimica di un supercondensatore coinvolge l'energia elettrostatica e la distribuzione molecolare o ionica negli elevati campi elettrici che si stabiliscono tra i due strati.

Il contatto tra un elettrodo carico e la soluzione ionica determina, come già accennato, un accumulo di ioni che formano un doppio strato e causano, inoltre, l'orientamento dei dipoli della soluzione. Tale polarizzazione elettrica della parte intermedia della soluzione è coinvolta nella determinazione delle proprietà delle particelle cariche che si trovano in prossimità degli elettrodi.

I supercondensatori doppio strato sono caratterizzati, nel loro funzionamento, da una capacità e da una pseudo – capacità.

La *capacità* è dovuta alla densità superficiale di cariche che si accumulano elettrostaticamente (quindi fenomeno non Faradico) in prossimità degli elettrodi.

La *pseudo – capacità* è dovuta a fenomeni di elettro – assorbimento e a reazioni redox alla superficie degli elettrodi. Essa nasce da un meccanismo di accumulo di cariche differente da quello relativo al doppio strato. Il fenomeno è in origine Faradico e riguarda il passaggio di cariche attraverso il doppio strato oltre che fenomeni di riduzione agli elettrodi. La conseguenza di questi fenomeni è quella di un incremento del valore di capacità complessiva, proporzionalmente alla tensione ai capi del supercondensatore.

Un altro importante aspetto, che determina una riduzione dell'affidabilità dei supercondensatori, sulla base dell'utilizzo che se ne deve fare, è il fenomeno dell'autoscarica. I supercondensatori, infatti, sono caratterizzati da una riduzione della tensione a circuito aperto.

I fenomeni che possono portare all'autoscarica sono sostanzialmente tre [18]:

- 1. Carica del SC ad un valore di tensione superiore al limite di decomposizione dell'elettrolita, in questo caso l'auto scarica rappresenta lo spontaneo declino del potenziale di sovraccarica;
- 2. Impurezza dei materiali e/o dell'elettrolita che comporta fenomeni di ossidazione e riduzione;
- 3. Fenomeni di riduzione interni al SC che coinvolgono alcuni gruppi funzionali dell'elettrolita.

Come si può osservare i fenomeni che comportano l'auto – scarica sono tutti di tipo faradico.

2.3 Differenze tra batterie e supercondensatori

Come già introdotto precedentemente, la sostanziale differenza tra i supercondensatori e le batterie elettrochimiche consiste nella modalità di accumulo dell'energia elettrica.

Nelle batterie elettrochimiche il fenomeno che determina la carica e la scarica è di tipo Faradico, infatti si verificano dei fenomeni di ossidoriduzione che permettono l'accumulo sotto forma di energia chimica potenziale.

Nei supercondensatori il fenomeno è, invece, principalmente di tipo non Faradico, in quanto l'energia elettrica è accumulata direttamente, cioè sotto forma di energia elettrostatica.

Un'importante differenza che caratterizza i due fenomeni, e quindi anche batterie e supercondensatori, è data dalla reversibilità del fenomeno. Nei condensatori in generale al fine di accumulare ed erogare energia elettrica basta stabilire una differenza di carica tra le due piastre, sostanzialmente una differenza di potenziale, senza coinvolgere alcun fenomeno fisico. Nelle batterie, invece, sono necessarie delle reazioni chimiche, e l'irreversibilità di alcuni fenomeni ad esse associati ne limita il numero di cicli e quindi la loro durata di vita.

Nonostante la presenza di una soluzione elettrolitica anche nei supercondensatori, i fenomeni di carica e scarica non determinano la nascita di reazioni chimiche per cui i processi sono totalmente reversibili, il che comporta la possibilità di ottenere un maggiore numero di cicli. Osservando i voltammogrammi di carica e scarica di un supercondensatore, figura 2.2, si vede che essi sono praticamente speculari, a dimostrazione della reversibilità delle due fasi [18].

Un altro fenomeno, che impedisce la completa reversibilità di carica e scarica di una batteria, è quello del cambiamento di fase di parte degli elettrodi delle batterie.



Figura 2.2 Voltammogramma di un supercondensatore

Confrontando il comportamento delle due diverse tipologie di sistemi di accumulo si osserva una differenza anche nel fenomeno dell'auto – scarica. Questa risulta ridotta per le batterie e più accentuata per i supercondensatori. Ciò è dovuto principalmente al fatto che, essendo elettrostatico il principio di funzionamento dei supercondensatori, non si hanno fenomeni termodinamici o cinetici che permettono la stabilizzazione della differenza di potenziale tra gli elettrodi.

Da quanto riportato, non si può determinare in assoluto una tecnologia migliore rispetto all'altra, ma, come già visto, diverse applicazioni per le due tecnologie o anche una loro integrazione in un sistema più ampio in cui ciascuna possa sopperire alle mancanze dell'altra.

2.4 Possibili miglioramenti

I principali miglioramenti applicabili ai supercondensatori riguardano i materiali con cui realizzare gli elettrodi, al fine di aumentare la superficie specifica e quindi la capacità specifica, e la realizzazione di supercondensatori ibridi che possono combinare la pseudo – capacità propria degli ossidi metallici con elettrodi in carbonio, o elettrodi in litio con elettrodi in carbonio, il tutto al fine di aumentare la tensione di cella e l'energia specifica.

In relazione al primo aspetto si possono considerare gli elettrodi realizzati con nanotubi in carbonio al fine di aumentare la superficie specifica, in pratica si realizza una struttura ben precisa piuttosto che quella porosa tipica. Una struttura di questo tipo offre una combinazione di bassa resistività ed elevata porosità. Sono state studiate struttura a singola parete (*Single – Walled Nano Tubes*, SWNT) e a parete multipla (*Multi – Walled Nano Tubes*, MWNT). È stato osservato che la capacità specifica di queste strutture dipende fortemente dalla loro morfologia e dalla loro purezza, per strutture pure (assenza di residui e di carbonio amorfo), si hanno valori di capacità specifica che variano tra 15 e 80 [F/g] con superfici di 120 \div 400 [m²/g]. Si ha anche la possibilità di incrementare il valore di capacità specifica fino a circa 130 [F/g] mediante opportuni trattamenti di ossidazione che modificano la struttura della superficie e introducono alcune funzionalità superficiali che contribuiscono alla pseudo – capacità [19].

Per quanto riguarda il secondo aspetto sono stati studiati supercondensatori agli ioni di litio che consistono nel realizzare l'elettrodo negativo con grafite pre – drogata con ioni di litio e l'elettrodo positivo con carbonio attivo. Con questa configurazione si sono ottenute tensioni di cella fino a $3,8 \div 4,3$ [V] con elevate densità di energia, fino a $25 \div 30$ [Wh/kg]. Uno dei possibili inconvenienti di questa tecnologia potrebbe essere la bassa velocità di carica dovuta, in sostanza, all'introduzione del litio. Un evoluzione di questa tecnologia, che permette di superare alcuni dei problemi

sopradescritti, consiste nel fissare dei cristalli di Li₄Ti₅O₁₂ sui nanotubi di carbonio mediante opportune tecniche realizzative [20].

2.5 Modelli circuitali di supercondensatore

Nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi modelli di supercondensatore al fine di poterne ipotizzare il comportamento in diverse condizioni operative.

Tali modelli, in linea generale, sono stati pensati partendo dalla fisica del dispositivo, nonostante ciò non tutti riescono a descrivere in modo accurato tutti gli aspetti di un supercondensatore. La bassa accuratezza di questi modelli è, però, compensata dalla semplicità nell'individuazione dei parametri costituenti il modello.

Tra i diversi modelli presenti in letteratura, si è scelto di esaminarne e simularne tre e di porli a confronto.

2.5.1 Modello classico di un supercondensatore

Il modello più semplice di un supercondensatore è costituito da tre componenti: una capacità C, una resistenza equivalente serie ESR, ed una resistenza equivalente parallelo EPR, figura 2.3.

La resistenza serie permette di modellizzare il riscaldamento interno del dispositivo, si tratta quindi di un parametro fondamentale sia in fase di carica che di scarica. Inoltre essa modellizza la piccola c.d.t. che si osserva al termine di una fase di carica.

La resistenza parallelo tiene conto dell'effetto dovuto alla corrente di dispersione, rappresenta quindi un parametro relativo al comportamento a lungo termine del supercondensatore.



Figura 2.3 Modello semplice di un supercondensatore

In [21] è descritto il metodo per il calcolo dei parametri del modello.

CALCOLO DELLA ESR

Per calcolare la ESR occorre misurare una variazione di tensione e di corrente ai capi del supercondensatore. In pratica occorre predisporre un circuito di misura in cui sono noti tutti i parametri e applicare una variazione istantanea di corrente ΔI ai capi del condensatore, a seguito di ciò si osserva una variazione istantanea di tensione ΔV , la resistenza equivalente serie è data da:

$$ESR = \frac{\Delta V}{\Delta I} \tag{2.1}$$

CALCOLO DELLA EPR

Il procedimento di calcolo della resistenza equivalente parallelo consiste in una carica lenta del supercondensatore fino alla sua tensione nominale, istante iniziale t₁, fatto ciò, il dispositivo viene lasciato a vuoto per un intervallo di tempo Δt sufficientemente lungo, indicativamente $\Delta t=3$ [h] (istante finale t₂ = t₁+ Δt). Alla fine di quest'intervallo di tempo viene misurata la tensione ai capi del supercondensatore. Il valore della EPR viene calcolato con la relazione seguente:

$$EPR = \frac{-\Delta t}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) * C} \tag{2.2}$$

Essendo:

- C, la capacità nominale del dispositivo;
- V₁, la tensione ai capi del dispositivo all'istante t₁;
- V₂, la tensione ai capi del dispositivo all'istante t₂.

In alternativa il termine di resistenza equivalente parallelo si può calcolare impiegando i dati forniti dal costruttore ed in particolare: tensione nominale U_n e corrente di dispersione I_{leak} , che normalmente costituisce un valore medio calcolato in un periodo di 72 ore:

$$EPR = R_{leak} = \frac{U_n}{I_{leak}}$$
(2.3)

CALCOLO DELLA CAPACITA'

Per il calcolo della capacità, C, possono essere impiegati tre differenti metodi, tutti riguardanti la scarica del dispositivo.

Il *primo metodo* consiste nell'osservare la curva di scarica della tensione in funzione del tempo, descritta dalla seguente relazione:

$$V = V_1 * e^{(-t/_{RC})}$$
(2.4)

Con riferimento all'istante finale t_2 questa relazione può essere riscritta in termini logaritmici come segue:

$$ln(V_2) = \frac{-t_2}{RC} + ln(V_1)$$
(2.5)

Essendo:

- R, la somma della ESR e della resistenza di carico;
- V₁, la tensione all'inizio della fase di scarica (istante t₁);
- V₂, la tensione alla fine della fase di scarica (istante t₂).

Eseguendo un'interpolazione dei dati in scala logaritmica tramite una regressione lineare, è quindi possibile ricavarsi il coefficiente angolare, m, da impiegare per la determinazione della capacità:

$$C = -\frac{1}{R*m} \tag{2.6}$$

Il *secondo metodo* prende in considerazione la variazione di carica accumulata. In pratica si calcola il valore di capacità dal rapporto tra la variazione di carica e la variazione di tensione osservate durante la fase di scarica. Si impiega la seguente relazione:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i(t)dt}{(V_1 - V_2)}$$
(2.7)

In cui si ha:

- $t_1 \div t_2$, intervallo di tempo di scarica;
- i(t), corrente di scarica;
- V₁ e V₂, con lo stesso significato definito sopra.

Il *terzo metodo* prende in considerazione la variazione di energia nella fase di scarica. Durante la scarica l'energia, accumulata nel supercondensatore, varia secondo la seguente relazione:

$$\Delta E = \frac{1}{2} * C * (V_1^2 - V_2^2)$$
(2.8)

Dove V1 e V2 mantengono il significato assunto precedentemente.

Per cui il valore di capacità si calcola semplicemente come segue:

$$C = \frac{2*\Delta E}{(V_1^2 - V_2^2)}$$
(2.9)

La variazione di energia si ottiene integrando la potenza istantanea tra due istanti t_1 e t_2 :

$$\Delta E = \int_{t_1}^{t_2} v(t) * i(t) dt \qquad (2.10)$$

Occorre sottolineare che tale modello è caratterizzato da una notevole semplicità di calcolo dei parametri, ma la sua validità è strettamente legata ai test impiegati per il calcolo dei parametri e risulta inadeguato quando si prende in considerazione il comportamento dinamico del supercondensatore, cioè condizioni di carica o scarica con correnti rapidamente variabili.

Nell'individuazione dei valori di capacità e resistenza equivalente serie non si tiene conto della dipendenza dalla temperatura perché, come mostrato in appendice A, tali valori si possono ritenere costanti per un ampio range di temperatura di funzionamento $-40 \div 70$ °C.

Analogamente non si introduce alcun parametro che possa rappresentare l'invecchiamento del modulo di supercondensatori, infatti nei datasheet è riportato un decadimento della capacità nominale del 20 % dopo un milione di cicli.

2.5.2 Modello a due rami

Il modello proposto in [22] è costituito da due rami connessi in parallelo come mostra la figura 2.4.



Figura 2.4 Modello a due rami del supercondensatore

La capacità del primo ramo è la principale responsabile dell'accumulo di energia. Essa è costituita da un termine costante, C_0 , e da un termine variabile proporzionale al valore di tensione ai capi del dispositivo. In pratica la prima modellizza la capacità del supercondensatore, mentre la seconda la pseudo – capacità.

Il secondo ramo permette di tenere in considerazione il fenomeno di ridistribuzione delle cariche elettriche che si verifica a seguito della carica.

Ciò che rende questo modello particolarmente interessante, rispetto ad altri simili introdotti precedentemente in letteratura, è la semplicità nell'individuazione dei parametri. È sufficiente, infatti, una semplice carica a corrente costante, I_C, a partire da tensione nulla fino a raggiungere la tensione nominale. Analizzando il profilo di carica è possibile ricavare i parametri del primo ramo.

La resistenza R_0 è calcolata misurando il salto di tensione, ΔV , che si manifesta all'istante di inizio della carica e dividendo per la corrente di carica:

$$R_0 = \frac{\Delta V}{I_C} \tag{2.11}$$

Il calcolo dei due termini di capacità del primo ramo viene effettuato analizzando il profilo di tensione di carica.

Considerando il legame tra la tensione e la corrente:

$$I_{c} = C(V)\frac{dV}{dt} = [C_{0} + k * V(t)]\frac{dV}{dt}]$$
(2.12)

integrando l'equazione, separando i termini variabili si ottiene:

$$1 = \frac{1}{I_c} * [C_0 + k * V(t)] \frac{dV}{dt}$$
$$\int_0^t 1 \, dt = \int_0^t \frac{1}{I_c} * [C_0 + k * V(t)] \frac{dV}{dt} \, dt$$
$$t = \frac{C_0}{I_c} * V + \frac{1}{2} * \frac{k}{I_c} * V^2 \qquad (2.13)$$

Si osserva che la curva t=f(V) durante l'intero processo di carica è un polinomio del secondo ordine del tipo seguente:

$$t = c_2 * V^2 + c_1 * V \tag{2.14}$$

Confrontando questa relazione con la (2.13) si ha:

$$c_1 = \frac{c_0}{I_c} \to C_0 = c_1 * I_c$$
 (2.15)

$$c_2 = \frac{1}{2} * k * I_c \to k = 2 * c_2 * I_c$$
 (2.16)

Poiché I_c è imposto, per poter ricavare k e C_0 si devono ricavare c_1 e c_2 . Per fare ciò è sufficiente conoscere solo due punti della curva (V,t).

Detti, tali punti, $P_1 \equiv (t_1, V_1) e P_2 \equiv (t_2, V_2)$ si ha:

$$t_1 = c_2 * V_1^2 + c_1 * V_1 \tag{2.17}$$

$$t_2 = c_2 * V_2^2 + c_1 * V_2 \tag{2.18}$$

33

Risolvendo il sistema nelle due variabili $c_1 e c_2$ si ottiene:

$$c_1 = \frac{t_1}{V_1} - \frac{t_2 * V_1 - t_1 * V_2}{V_2^2 - V_1 * V_2}$$
(2.19)

$$c_2 = \frac{t_2 * V_1 - t_1 * V_2}{V_1 * V_2^2 - V_1^2 * V_2} \tag{2.20}$$

Per cui sostituendo nelle espressioni di C_0 e k si ottiene:

$$C_0 = \left(\frac{t_1}{V_1} - \frac{t_2 * V_1 - t_1 * V_2}{V_2^2 - V_1 * V_2}\right) * I_c$$
(2.21)

$$k = 2 * \frac{t_2 * V_1 - t_1 * V_2}{V_1 * V_2^2 - V_1^2 * V_2} * I_c$$
(2.22)

Da queste relazioni, realizzando solo due misure, si possono ottenere i parametri circuitali del primo ramo.

Al fine di poter ottenere risultati soddisfacenti i punti $P_1 e P_2$ devono essere scelti in modo da coprire il più possibile la fase di carica. Una buona soluzione risulta quella di considerare i punti relativi a $V_1=0,4V_n$ [V] e $V_2=0,85V_n$ [V], riferendosi all'analisi di un'unica cella [22].

Completata l'identificazione dei parametri del primo ramo è possibile determinare i parametri del secondo. Per fare ciò occorre fissare una costante di tempo:

$$\tau_2 = R_2 * C_2 \tag{2.23}$$

Il comportamento nel medio – lungo periodo del modello dipende rigidamente dalla scelta di questo parametro. Al fine di scegliere il corretto valore è possibile effettuare diverse prove e simulazioni.

Scelta la costante di tempo, si misura la tensione V_{2f} ai capi del supercondensatore dopo un tempo pari a $3\tau_2$, dopo la carica con supercondensatore a vuoto. Assumendo che il processo di carica del secondo ramo sia completo, tutte le capacità si trovano alla stessa tensione. Per cui si può scrivere:

$$Q_{TOT} = I_C * T_C = C_2 * V_{2f} + \left(C_0 + \frac{k_V}{2} * V_{2f}\right) * V_{2f}$$
(2.24)

con T_c il tempo completo di carica. Tutte le grandezze dell'equazione sono note eccetto C_2 che può quindi essere facilmente calcolata. Ottenuto il valore di C_2 è possibile ricavare R_2 semplicemente come:

$$R_2 = \frac{\tau_2}{c_2} \tag{2.25}$$

Infine il termine di resistenza equivalente in parallelo si può calcolare impiegando i dati forniti dal costruttore come visto per il modello semplice, equazione (2.3).
Questo modello rispetto al precedente permette di ottenere risultati migliori in quanto prende in considerazione la componente di capacità variabile con la tensione. Tuttavia si dimostra, come si vedrà più avanti, ancora debole dal punto di vista dinamico

2.5.3 Modello completo supercondensatore

Il terzo modello scelto per lo studio delle possibili applicazioni del supercondensatore è quello mostrato in figura 2.5 e sviluppato in [23].



Figura 2.5 Schema circuitale del modello completo per un supercondensatore

I vantaggi introdotti da questo modello sono riassumibili come segue:

- Rappresentazione dinamica per un ampio range di frequenze;
- Semplicità nell'individuazione dei parametri;
- Corretta rappresentazione delle perdite interne e quindi del rendimento del sistema.

Il primo ramo permette di modellizzare la risposta in frequenza del supercondensatore nel range di frequenze 100 $[mHz] \div 1$ [kHz]. In tale range di frequenze l'impedenza del dispositivo è funzione sia della frequenza che della tensione di polarizzazione applicata ai morsetti.

Esso è stato introdotto in [24] al fine di spiegare e modellizzare il comportamento dinamico di un supercondensatore.

Il comportamento del dispositivo nel range di frequenze sopra riportato può essere descritto da:

- R_i, rappresenta la resistenza interna del dispositivo alle alte frequenze, in genere il valore è riportato nei datasheet del costruttore.
- $Z_p(j\omega)$, rappresenta la funzione di trasferimento che permette di rappresentare la variazione dell'impedenza al variare della tensione u_{AB} e della pulsazione ω .

La funzione di trasferimento $Z_p(j\omega)$ analiticamente vale [25]:

$$Z_p(j\omega) = \frac{\tau(V) * coth * \sqrt{j\omega\tau(V)}}{C(V) * \sqrt{j\omega\tau(V)}}$$
(2.27)

ed è caratterizzata da due parametri indipendenti:

$$\tau(V) = \tau_0 + k_\tau * V \tag{2.28}$$

$$C(V) = C_0 + k * V$$
 (2.29)

Poiché il modello deve essere rappresentato nel dominio del tempo, è necessario anti – trasformare $Z_p(j\omega)$, come mostrato in [25], la soluzione consiste nella serie di più rami R – C parallelo, con:

$$r_h = \frac{2*\tau(V)}{h^2*\pi^2*C(V)}$$
(2.30)

$$C_h = \frac{C(V)}{2} \tag{2.31}$$

In linea teorica si dovrebbero avere infiniti rami R - C, nei casi pratici si possono considerare 4/5 rami parallelo connessi in serie tra loro per ottenere risultati soddisfacenti [23].

In generale per l'individuazione dei parametri, $C(V) \in \tau(V)$, sarebbe necessario possedere un'adeguata strumentazione, in particolare uno spettroscopio per eseguire l'EIS (*Elechtrochemical Impedance Spectroscopy*). Essa consiste nella misurazione della fase e dell'ampiezza della corrente tra i morsetti del dispositivo, quando questo è alimentato con data tensione a determinata frequenza, in questo modo si riesce a valutare il valore di $Z_p(j\omega)$ alle varie pulsazioni e tensioni.

È possibile, tuttavia, impiegare una tecnica semplificata basata su un'assunzione che permette di ricavare i parametri richiesti realizzando semplicemente un test di ricarica a corrente costante [26]. Nel seguito sono descritte le procedure per la determinazione dei parametri.

PRIMO RAMO

Analizzando il primo ramo del modello ad una frequenza tendente a 0 [Hz] è possibile considerare le capacità in parallelo alle resistenze come circuiti aperti. Ciò implica che alle basse frequenze la parte reale e quella immaginaria dell'impedenza del primo ramo valgono:

$$\lim_{\omega \to 0} Re[Z_p(j\omega, V)] + R_i = R_i + \sum_{j=1}^{+\infty} R_j(V) = R_i + \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{2*\tau(V)}{j^2*\pi^2*C(V)} = R_i + \frac{\tau(V)}{3*C(V)} = R_{dc}(V) \quad (2.32)$$

$$\lim_{\omega \to 0} Im[Z_p(j\omega, V)] + R_i = -\frac{1}{C(V)} \quad (2.33)$$

Si vede, quindi, che conoscendo il valore di R_i, normalmente riportato nei datasheet, del produttore, i due parametri indipendenti $R_{dc}(V)$ e C(V) possono essere calcolati osservando la risposta del dispositivo alle basse frequenze, in particolare tra 30 e 200 [mHz]. In questo range sia la parte reale che quella immaginaria della risposta in frequenza si possono considerare costanti. Per questo motivo è possibile ricavare con buona approssimazione entrambi i parametri senza ricorrere all'analisi in frequenza. In particolare i parametri possono essere ricavati eseguendo una prova a corrente costante con un profilo caratterizzato da armoniche significative nel range $10 \div 100$ [mHz], il che si traduce in una carica, partendo da dispositivo completamente scarico, in un tempo dell'ordine di poche decine di secondi. Raggiunta la tensione nominale la corrente di carica I_c viene posta a 0, in tale istante è possibile misurare una caduta di tensione $\Delta V_{\text{finecarica}}$ ai morsetti del dispositivo per effetto della resistenza interna R_{dc} che è ricavabile come:

$$R_{dc} = \frac{\Delta V_{finecarica}}{I_c} \tag{2.34}$$

Per la determinazione dei parametri C_0 e k e quindi della C(V) è sufficiente applicare la tecnica vista per il modello a due rami, prendendo in esame una carica con corrente costante, che permetta la carica del supercondensatore in un tempo piuttosto breve.

Ricavati C₀ e k, si ricava C(V) e dalla relazione (2.32), si può ricavare:

$$\tau(V) = (R_{dc} - R_i) * 3 * C(V)$$
(2.35)

Occorre sottolineare che la relazione (2.32) è vera con un numero infinito di elementi R – C in serie, considerando un numero finito di elementi, applicando la relazione 2.35, si commette un errore tanto minore quanto più è elevato il numero di elementi.

ALTRI RAMI

Considerando solo il primo ramo del modello non è possibile modellizzare correttamente il dispositivo e valutarne correttamente l'efficienza, in quanto si trascurerebbero i fenomeni di ridistribuzione delle cariche e dell'auto – scarica.

A seguito della carica rapida, per effetto della struttura non uniforme degli elettrodi, si ha un certo numero di pori che non sono facilmente accessibili agli ioni. Terminata la carica gli ioni iniziano a muoversi verso i pori più facilmente accessibili e successivamente anche verso i restanti. In altri termini la completa capacità del dispositivo non è accessibile con la stessa dinamica.

La migrazione degli ioni verso i pori meno accessibili determina una riduzione della tensione ai terminali del dispositivo, poiché aumentando il numero di pori accessibili cresce la capacità equivalente totale. Tale riduzione di tensione può essere espressa come la somma di diversi termini esponenziali:

$$u(t) = \sum_{k=1}^{m} A_k * e^{-\frac{t}{T_k}}$$
(2.36)

Il numero di rami R - C, paralleli al primo, da impiegare per modellizzare questo fenomeno dipende dalla disuniformità della struttura degli elettrodi.

In pratica si deve ottenere il giusto compromesso tra l'avere un'adeguata accuratezza e mantenere una certa semplicità per il modello [27].

Per poter individuare i parametri dei vari rami occorre scegliere in modo opportuno le costanti di tempo di ogni ramo.

Si deve suddividere il tempo di scarica naturale in n+1 intervalli essendo n il numero di rami che è stato scelto.

Nell'intervallo k solo i rami dal primo al k-esimo – 1 sono coinvolti nel trasferimento di energia. Tutti gli altri si possono considerare in condizione di regime stazionario e non sono coinvolti perché caratterizzati da una costante di tempo maggiore.

Il vincolo nella scelta degli intervalli di tempo è quello dettato dalla necessità che essi siano sufficientemente distanziati tra loro, in modo che, ad ogni transitorio, tutti gli altri rami possono essere assunti a regime. Come riportato in [27] una buona soluzione consiste nel porre gli intervalli di tempo equidistanziati in scala logaritmica.

Essendo t₁ l'istante in cui la ridistribuzione inizia e definendo con τ_1 la costante di tempo relativa al secondo ramo, si definisce con t₂ l'istante di tempo in cui la distribuzione di carica al secondo ramo può considerarsi conclusa, t₂=M* τ_1 con M un numero intero. Dall'istante t₂ in poi il fenomeno è governato dalla costante di tempo τ_2 relativa al terzo ramo, fino all'istante t₃=M* τ_2 . Considerando m+1 rami, incluso il

primo, si possono definire m intervalli relativi alla distribuzione della carica dal secondo al m+1.

Int1: $t_1 < t < t_2$ con $t_2=M*\tau_1=\tau_2$ Int2: $t_2 < t < t_3$ con $t_3=M*\tau_2=\tau_3$ Int3: $t_3 < t < t_4$ con $t_4=M*\tau_3=\tau_4$

ecc...

Fissata una finestra temporale di osservazione della durata T_W si può calcolare M come:

$$M = \sqrt[m]{\frac{T_W}{\tau_1}} \tag{2.37}$$

Da quanto appena descritto si deduce che, per individuare i diversi parametri, occorrono m+1 misure di tensione agli istanti definiti precedentemente.

Nel primo intervallo del periodo di ridistribuzione si può considerare il circuito equivalente di figura 2.6.



Figura 2.6 Circuito equivalente per la ridistribuzione delle cariche

Definendo $u(t_1) e u(t_2)$ i valori della tensione agli istanti iniziale e finale del primo intervallo, impiegando la legge di conservazione della carica si ha:

$$C_1 = \frac{u(t_1) - u(t_2)}{u(t_2)} * C_{eq_1}$$
(2.38)

 C_{eq_1} è la capacità equivalente del primo ramo, essa non è costante ma varia in funzione della tensione secondo la relazione 2.29, tuttavia si può assumere, ragionevolmente, un valore medio costante tra u(t₀) (t₀ istante iniziale della carica) e u(t₁).

Ricavata C_1 è possibile calcolare R_1 come segue:

$$R_1 = \frac{\tau_1}{c_1} \tag{2.39}$$

39

In generale per il k-esimo ramo si ha:

$$C_k = \frac{u(t_{k-1}) - u(t_k)}{u(t_k)} * \sum_{j=1}^{k-1} C_j$$
(2.40)

$$R_k = \frac{\tau_k}{C_k} \tag{2.41}$$

ULTIMO RAMO

Aumentando il tempo di osservazione il numero di rami in parallelo tende ad aumentare fino a rappresentare solamente il fenomeno dell'autoscarica, infatti il valore della resistenza continua ad aumentare.

L'ultimo ramo può, quindi, essere rappresentato solamente attraverso la resistenza di dispersione, R_{leak}, impiegando la resistenza equivalente in parallelo, EPR (*Equivalent Parallel Resistance*).

In alternativa si può calcolare R_{leak} osservando l'ultimo intervallo caratterizzato dalla costante di tempo τ_m e agendo come visto in precedenza:

$$R_{leak} = \frac{\tau_m}{\frac{u(t_{m-1}) - u(t_m)}{u(t_m)} * C_{eq_m}}$$
(2.42)

In questo modo si ricava un valore di resistenza di dispersione che varia in base al numero di rami scelto per la presenza del termine C_{eq_m} . ciò è dovuto al fatto che si tiene conto del fenomeno di ridistribuzione delle cariche.

Un altro modo per valutare la resistenza di dispersione è quello di impiegare la relazione (2.25) vista per il modello a due rami.

CAPITOLO 3

MODELLIZZAZIONE E CONFRONTO TRA MODELLI

3.1 Caratteristiche supercondensatore in esame

Il supercondensatore oggetto di studio è un modulo BOOSTCAP di produzione della *Maxwell Technologies*, con tensione nominale di 16 [V] e capacità di 500 [F], costituito da 6 celle elementari con capacità nominale di 3000 [F], figura 3.1. Il datasheet è riportato in appendice A.



Figura 3.1 Supercondensatore

Il secondo e il terzo modello circuitale descritti nel capitolo 2 sono riferiti ad una singola cella del supercondensatore. Al fine di riuscire a modellizzare l'intero modulo, sono state eseguite una serie di prove per poter individuare dei parametri relativi all'intero modulo. In seguito confrontando i valori rilevati con quanto disponibile in letteratura [22] e riadattando i valori ottenuti, si sono realizzati i modelli del modulo connettendo in serie 6 modelli relativi ad una cella. Nei paragrafi seguenti sono descritti i test eseguiti sul modulo, per ricavare i parametri di modellizzazione, e per la validazione sperimentale del modulo stesso.

3.2 Test eseguiti sul modulo

Sul modulo in possesso sono state eseguite una serie di prove, non solo per poter ottenere le informazioni necessarie a realizzare i modelli, ma anche per poter osservare il comportamento del modulo a diverse condizioni operative.

Per l'esecuzione delle prove sul modulo di supercondensatori è stato impiegato il generatore di tensione *California Instruments 5001iX*, figura 3.2, il generatore di

corrente costante *Xantrex XKW 8 – 125*, con tensione massima 8 [V] e corrente massima erogabile 125 [A], figura 3.3, un resistore variabile manualmente, con resistenza massima 5 [Ω], un oscilloscopio e sonde di tensione e di corrente, figura 3.4.



Figura 3.2 Generatore di tensione



Figura 3.3 Generatore di corrente



Figura 3.4 Strumentazione impiegata per le prove

3.2.1 Carica completa con corrente costante (Test 1)

Il primo test eseguito sul modulo è relativo ad una carica a corrente costante, pari a 18 [A], a partire da dispositivo completamente scarico fino al raggiungimento della tensione nominale di 16 [V].

Lo scopo principale di questo test è stato l'individuazione dei parametri del primo ramo del secondo e terzo modello attraverso l'osservazione dell'andamento della tensione con corrente di carica costante. In figura 3.5 sono mostrati gli andamenti della tensione e della corrente.



Figura 3.5 Carica a corrente costante I_{DC}=18 [A]

Dall'andamento della tensione ai capi del supercondensatore si può osservare che all'istante in cui si annulla la corrente di carica, raggiunta la tensione nominale del modulo, si ha una c.d.t. dovuta alla resistenza interna del dispositivo, come già introdotto nel capitolo precedente, e proporzionale al salto di corrente, essa è maggiormente visibile nei grafici relativi alle prove successive, in quanto si ha un salto di corrente più marcato.

3.2.2 Cariche parziali con correnti costanti (Test 2 – 3)

Dopo aver effettuato una carica completa del modulo, si è proceduto a testarne il comportamento con correnti costanti di valore elevato effettuando delle cariche parziali, 0 - 7 [V], principalmente a causa della limitazione in potenza della strumentazione di prova. In particolare i valori di corrente impiegati sono stati:

- 1. $I_{DC} = 50 [A];$
- 2. $I_{DC} = 100 [A]$.

Le figure 3.6 e 3.7 mostrano gli andamenti delle correnti applicate e della tensione ai morsetti del dispositivo:



Figura 3.6 Carica parziale con corrente IDC=50 [A]



Figura 3.7 Carica parziale con corrente IDC=100 [A]

Questi test permettono di evidenziare il fenomeno della c.d.t. al momento dell'annullamento della corrente, ed anche l'innalzamento istantaneo nel momento in cui viene impressa la corrente. Inoltre è evidenziato uno dei principali vantaggi dei supercondensatori, cioè la possibilità di ricariche del dispositivo in tempi brevi. Si può osservare che con corrente di carica di 100 [A] si può ottenere una ricarica completa in circa 60 [s].

3.2.3 Cariche parziali con correnti discontinue (Test 4 – 5)

Effettuati i test con corrente costante per tutta la fase di carica, si è deciso di valutare il comportamento dinamico del dispositivo con un ciclo di carica discontinuo. Inizialmente si è caricato parzialmente il supercondensatore con correnti intermittenti di valore:

- 1. $I_{DC} = 60 [A];$
- 2. $I_{DC} = 100 [A]$.

Gli andamenti di tensione e corrente sono riportati nelle figure 3.8 e 3.9:



Figura 3.8 Carica con corrente intermittente IDC=60 [A]

Con corrente $I_{DC} = 60$ [A] si è realizzato un test di carica costituito da più impulsi della durata di 10 [s] intervallati da 20 [s] di pausa, permettendo quindi una prima ridistribuzione delle cariche che determina una leggera riduzione di tensione ai capi del dispositivo. Il decadimento della corrente nell'ultimo intervallo di carica è dovuto al raggiungimento di tensione ai capi del supercondensatore che ha portato il generatore di corrente ad un funzionamento a potenza costante. Ciò è valido anche per le prove successive.



Figura 3.9 Carica con corrente intermittente IDC=100 [A]

Come mostrato in figura 3.9 il test con impulsi di corrente, $I_{DC}=100$ [A], è stato condotto mantenendo la corrente per circa 5 [s] e annullandola poi per altri 5 [s].

In entrambi i test si può osservare che nell'istante in cui la corrente passa da 0 al valore massimo si ha un salto di tensione confrontabile con quello che si ha al momento dell'annullamento, questo è dovuto, ancora una volta, alla resistenza interna del dispositivo, qui più evidente per la corrente più elevata.

3.2.4 Carica parziale con correnti impulsive (Test 6)

Valutato il comportamento del supercondensatore con correnti di tipo impulsivo di valore costante, si è operato un ulteriore test di carica con corrente di carica impulsiva ma con valori diversi ad ogni impulso. In particolare i valori impiegati sono stati:

- 1. $I_{DC1} = 15,5 [A];$
- 2. $I_{DC2} = 5 [A];$
- 3. $I_{DC3} = 8 [A];$
- 4. $I_{DC4} = 9,5$ [A].

Gli andamenti della corrente e della tensione sono mostrati nel grafico 3.10:



Figura 3.10 Carica con corrente variabile

Questo test, come i successivi, è stato eseguito principalmente per valutare il comportamento dinamico del dispositivo in modo da poter testare adeguatamente la corretta realizzazione del modello. Ciò che si può osservare del comportamento del

supercondensatore è la risposta, sostanzialmente, immediata alle variazioni di corrente, questo è un altro dei notevoli vantaggi rappresentati dai supercondensatori.

3.2.5 Carica parziale con onda quadra di corrente (Test 7)

Il seguente test prevede una carica del dispositivo con onda quadra di corrente con valore medio $I_{DC} = 14$ [A]. Questo test ed il successivo hanno avuto lo scopo di testare il comportamento dinamico del dispositivo in condizioni di corrente di carica variabile sempre diversa da 0, senza che quindi si possa innescare il processo di ridistribuzione della carica in condizioni di riposo.

Gli andamenti della corrente e della tensione sono mostrati in figura 3.11:



Figura 3.11 Carica con onda quadra di corrente

3.2.6 Carica parziale con corrente a gradini periodica (Test 8)

L'ultimo test effettuato sul dispositivo, con lo scopo della validazione dei diversi modelli, è stato condotto con una corrente periodica variabile a gradini con andamento riportato in figura 3.12. Con questo test si è analizzato il comportamento del dispositivo in condizioni di corrente di carica periodica, e con un certo contenuto armonico, anche se a frequenze molto minori rispetto a 50 - 60 [Hz].



Figura 3.12 Carica con corrente a gradini periodica

Osservando gli andamenti di tensione e corrente si osserva che la tensione è leggermente in ritardo rispetto alla corrente, a sottolineare il comportamento capacitivo del sistema.

3.3 Simulazioni con modello libreria Simulink

Il primo modello oggetto di studio è stato il modello implementato nella libreria Simulink, tool di MATLAB. Si è scelto di analizzare questo modello, piuttosto che il modello classico, perché quest'ultimo mal si presta ad un'analisi dettagliata del comportamento in situazioni pratiche, non tenendo in considerazione il comportamento dinamico del dispositivo.

Il blocco *supercapacitor* della libreria implementa un generico modello parametrizzato per permettere di rappresentare la maggior parte dei supercondensatori in commercio. In particolare in esso sono implementate l'equazione di Stern, relativa alla caduta di tensione nel doppio strato, e l'equazione di Tafel, che mette in relazione l'intensità di corrente elettrica che circola in una cella elettrochimica con la sovratensione.

Aprendo la finestra di dialogo del blocco è possibile impostare i diversi parametri del modulo inserendo i dati ricavabili dal datasheet del dispositivo in esame. Come mostrato in figura 3.13.

Block Parameters: Supercapacitor	Block Parameters: Supercapacitor X
Supercapacitor (mask) (link)	Supercapacitor (mask) (link)
Implements a generic supercapacitor model that model electric double layer	Implements a generic supercapacitor model that model electric double layer
Parameters Stern-Tafel Parameters Charge Characteristics	Parameters Stern-Tafel Parameters Charge Characteristics
Rated capacitance (F)	Plot capacitance vs time
500	Charge current (A)
Equivalent DC series resistance (Ohms)	18
2.1e-3	Time (s)
Rated voltage (V)	463
16	
Surge voltage (V)	
17	
Number of series capacitors	
6	
Number of parallel capacitors	
1	
Initial voltage (V)	
0	
Leakage current (A)	
5.2e-3	
Operating temperature (Celsius)	
25	
	-
OK Cancel Help Apply	OK Cancel Help Apply

Figura 3.13 Finestra di dialogo per il modello di supercondensatore

Impostato correttamente il blocco si è modellizzato un circuito di prova al fine di simulare i test effettuati sul modulo oggetto di studio.

Il circuito implementato è stato impiegato per tutti i modelli simulati ed è mostrato in figura 3.14.



Figura 3.14 Schema del circuito implementato per la simulazione

La corrente di test per il supercondensatore viene fornita mediante un generatore di corrente controllato, al quale in ingresso viene fornita fornita una matrice contenente i dati della corrente effettivamente misurata durante il test.

Durante la fase di carica viene monitorata la tensione ai capi del supercondensatore in modo tale da arrestare la carica nel caso in cui si raggiunga la tensione massima ammissibile di 17 [V].

Realizzato il circuito si è proceduto alla simulazione dei test descritti nel paragrafo precedente. Nel seguito sono riportati i grafici che mettono a confronto l'andamento della tensione effettivamente misurata con quello della tensione ottenuta dalle simulazioni.

TEST 1

La prima simulazione che è stata condotta è quella relativa alla carica completa del supercondensatore con corrente $I_{DC}=18$ [A].



Figura 3.15 Tensioni di carica con corrente IDC=18 [A]

Osservando il grafico di figura 3.15 si osserva che l'andamento della tensione ai capi del supercondensatore relativo al modello Simulink rispecchia abbastanza fedelmente quello effettivamente misurato fino ad una tensione di circa 11 [V]. Per tensioni più elevate la pendenza della tensione misurata tende a diminuire per effetto della pseudo – capacità, in misura maggiore rispetto alla pendenza della tensione ottenuta dalla

simulazione. Altro aspetto di interesse è dato dall'andamento della tensione a carica conclusa. Dalla simulazione si osserva, infatti, che la tensione si mantiene pressocchè costante con corrente nulla, mentre la tensione misurata in fase di test subisce un leggero decremento dovuto al fenomeno fisico della ridistribuzione delle cariche.

In pratica è lecito supporre che, essendo il modello pensato per coprire un'ampia gamma di supercondensatori, non sia possibile rispettare fedelmente il comportamento di uno specifico modulo, sia relativamente al comportamento in fase di carica, che in condizioni di riposo.

TEST 2 – 3

Nelle figure 3.16 e 3.17 si riportanto gli andamenti delle tensioni ottenute dalle simulazioni di carica parziale a corrente costante:

- 1. $I_{DC} = 50 [A];$
- 2. $I_{DC} = 100 [A]$.



Figura 3.16 Carica parziale con IDC=50 [A]



Figura 3.17 Carica parziale con I_{DC}=100 [A]

Osservando i due grafici si osserva un comportamento diverso, da parte del modello, per le due diverse prove.

Nella carica a 50 [A] si ha un abbassamento della tensione effettivamente misurata, intorno ai 2 [V], che non si osserva nella tensione ottenuta dalla simulazione, dopo di che le due curve procedono parallelamente. Lo stesso fenomeno ma in maniera meno marcata è riscontrabile nella carica a 100 [A].

Questo aspetto potrebbe essere riconducibile ad altri fenomeni interni al supercondensatore che non sono tenuti in considerazione nel modello implementato.

Un altro aspetto interessante è la diversa c.d.t. nell'istante di annullamento della corrente. In particolare quella osservabile nella simulazione è minore di quella misurata. Questo comportamento può comunque essere riconducibile alla presenza di piccole resistenze di contatto nel circuito di misura, che determinano un incremento della resistenza serie.

Al termine della fase di carica a 100 [A] si ha una sovrastima della tensione dell'1,7% che si traduce in una sovrastima dell'energia paria al 2,8 %.

TEST 4-5

Analizzato il comportamento del modello in condizioni di carica con corrente continua, si sono simulate le prove di carica parziale con corrente intermittente:

1. $I_{DC} = 60 [A];$

2. I_{DC} = 100 [A].

I risultati sono mostrati nelle figure 3.18 e 3.19



Figura 3.18 Carica con corrente intermittente I_{DC}=60 [A]

Come era lecito attendersi dall'analisi dei risultati dei test precedenti, il comportamenteo del modello, con corrente di 60 [A], figura 3.18, si discosta da quello del test a partire da una tensione di circa 2 [V]. Si sommano, infatti, entrambi i problemi visti precedentemente, cioè la non corretta modellizzazione del fenomeno di ridistribuzione delle cariche e la minore caduta di tensione all'annullamento della corrente.

Al termine della fase di carica si ha una sovrastima della tensione e quindi dell'energia analoghe a quelle riscontrate per la carica a corrente costante.

Per quanto riguarda la simulazione a 100 [A] l'andamento della tensione ottenuta dalla simulazione segue con maggiore precisione quello della tensione misurata. Ad eccezione dei tratti in cui la corrente è nulla, figura 3.19.



Figura 3.19 Carica con corrente intermittente I_{DC}=100 [A]

TEST 6

Le prove fin qui simulate hanno riguardato cariche, complete o parziali, con valori di corrente sempre uguali. Con questo test si è verificato il comportamento del modello in fase di carica con valori di corrente diversi ad ogni impulso.



Figura 3.20 Carica con corrente impulsiva variabile

Come è possibile osservare dalla figura 3.20 il comportamento del modello si discosta sensibilmente da quello del modulo reale. Questo è dovuto alla non corretta

simulazione del fenomeno di ridistribuzione delle cariche, della resistenza serie, e ad altri aspetti legati al comportamento dinamico del modulo.

TEST 7

Tutte le simulazioni fin qui eseguite sono state relative a test in cui erano previsti periodi più o meno lunghi di annullamento della corrente. Questo test, come visto, è caratterizzato da una corrente variabile ma sempre diversa da zero. In figura 3.21 è mostrato il confronto tra test e simulazione.



Figura 3.21 Carica con onda quadra di corrente

Come si può facilmente notare il comportamento del modello è piuttosto lontano da quello del modulo reale. Questo denota, come mostrerà anche la simulazione successiva, che il modello non riesce a simulare correttamente il comportamento dinamico del supercondensatore.

TEST 8

L'ultima simulazione è relativa alla carica parziale con corrente a gradini. I risultati sono mostrati nella figura 3.22.



Figura 3.22 Carica con corrente a gradini periodica

Come anticipato dal test precedente il comportamento dinamico del modulo non è correttamente modellizzato, infatti la figura 3.22 mostra un errore crescente tra il risultato della simulazione e quello del test.

3.4 Simulazioni con modelli circuitali

3.4.1 Modello a due rami

La procedura di individuazione dei parametri del modello a due rami, descritta nel capitolo precedente, è stata eseguita ed è stato realizzato il modello, relativo ad una cella elementare, mostrato in figura 3.23.



Figura 3.23 Modello di una singola cella



Figura 3.24 Modello per la pseudo – capacità

Il sottosistema k*V mostrato in figura 3.24 permette di simulare, per mezzo di un generatore di corrente controllato, la pseudo - capacità. In particolare è stata implementata la seguente relazione:

$$i_{pse,c} = k * V_{cell} * \frac{dV_{cell}}{dt}$$
(3.1)

Come mostra la figura 3.23 ogni cella è stata modellizzata con i primi due rami e con la resistenza di dispersione, EPR (R_{leak}), questa è stata ricavata con i dati forniti dal costruttore, presenti nei datasheet del modulo, dopodichè il valore ottenuto è stato suddiviso tra le 6 celle. In figura 3.25 è mostrato l'intero modulo, costituito dalla serie di 6 celle elementari.



Figura 3.25 Modello modulo completo

I valori dei diversi parametri sono raccolti nella tabella 3.1.

R ₀	0,3 [mΩ]
C_0	2366 [F]
k	454 [F/V]
R ₂	3,12 [Ω]
C ₂	77 [F]
R _{leak}	513 [Ω]

Tabella 3.1 Parametri modello a due rami

I risultati sono stati ottenuti partendo dal test di carica completa a corrente costante pari a 18 [A]. Seguendo i passi descritti nel capitolo 2 si sono individuati inizialmente dei parametri relativi all'intero modulo. In seguito, poiché il modulo è costituito da 6 celle in serie, si sono effettuati degli aggiustamenti sui valori. Il primo passo è stato quello di considerare che i valori di C_0 e k fossero un sesto del valore di una singola cella. Infine si sono effettuati degli aggiustamenti facendo riferimento a quanto disponibile in letteratura e in particolare implementando una routine in ambiente MATLAB al fine di giungere ai valori che permettessero di minimizzare lo scarto tra i risultati sperimentali e le simulazioni.

Per la verifica del modello sono stati simulati i test descritti precedentemente.

TEST 1

Rispetto al modello precedentemente analizzato, il modello a due rami, come mostra la figura 3.26, consente di simulare in maniera più precisa una carica completa con corrente di circa 18 [A], nonostante ciò si osserva nella fase finale della carica una certa differenza tra i due andamenti.



Figura 3.26 Carica completa I_{DC}=18 [A]

Al fine di quantificare l'errore commesso con la simulazione si è adottato un termine $\Delta w_{\%}$, relativo alla differenza relativa tra il valore di energia simulata e quella effettiva, ottenuto mediante la relazione 3.1.

$$\Delta w_{\%} = \frac{W_{sim} - W_{test}}{W_{test}} * 100 \tag{3.1}$$

Si ottiene $\Delta w_{\%,1} = 1,15$ %.

TEST 2-3

Si riportano nelle figure 3.27 e 3.28 i risultati delle simulazioni delle prove di carica parziale a corrente costante:



Figura 3.27 Carica parziale con I_{DC}=50 [A]



Figura 3.28 Carica parziale con I_{DC}=100 [A]

Come era lecito aspettarsi dai risultati del test di carica completa, il modello permette di simulare in maniera accurata le cariche parziali a corrente costante, infatti nel test 1 si osservava una differenza tra le due caratteristiche a partire da un valore di tensione di circa 12 [V], valore che con queste prove non viene raggiunto. Inoltre dai grafici si osserva come sia migliorata anche la modellizzazione del fenomeno di ridistribuzione delle cariche.

Applicando la relazione (3.1) si ottengono i seguenti errori percentuali sull'energia immagazzinata:

 $\Delta w_{\%,2} = -0,13$ %;

 $\Delta w_{\%,3} = -2,24$ %.

TEST 4-5

Analizzato il comportamento del modello in condizioni di corrente costante, se ne è verificata l'accuratezza anche in condizioni di corrente intermittente.

Le figure 3.29 e 3.30 mostrano risultati notevolmente migliori, anche in questo caso, rispetto a quelli ottenuti con il modello precedente, in particolare nella carica parziale con corrente intermittente a 60 [A].



Figura 3.29 Carica con corrente intermittente IDC=60[A]



Figura 3.30 Carica con corrente intermittente con IDC=100 [A]

Gli errori commessi, in termini di energia immagazzinata, valgono:

 $\Delta w_{\%,4} = -0,40$ %;

 $\Delta w_{\%,5} = -2,32$ %.

TEST 6

La figura 3.31 mostra come anche in condizioni di variabilità di corrente, sempre con la presenza intervalli di annullamento della stessa, il modello riesca a simulare in maniera piuttosto accurata il modulo reale.



Figura 3.31 Carica con corrente intermittente variabile

Con un errore, in termini energetici di:

 $\Delta w_{\%,6} = 1$ %.

TEST 7-8

La simulazione della prova di carica parziale con onda quadra di corrente, e della prova di carica parziale con corrente a gradini, come già detto, permettono di verificare il comportamento dinamico del modello in esame. I risultati delle due simulazioni sono riportati nei grafici di figura 3.32 e 3.33.



Figura 3.32 Carica con onda quadra di corrente



Figura 3.33 Carica con corrente a gradini periodica

I risultati del test 8 mostrano un comportamento dinamico del modello ancora distante da quello reale del modulo in esame.

Si ottengono, per questi test, i seguenti errori percentuali:

 $\Delta w_{\%,7} = 1,42$ %;

 $\Delta w_{\%,8} = 3,33$ %.

Osservando tutte le simulazioni si può concludere che l'aver inserito un termine che tiene conto della variabilità della capacità di ogni cella, con la tensione, abbia portato ad un notevole miglioramento del comportamento del modello, soprattutto in condizioni di corrente costante, dal punto di vista dinamico si osserva un miglioramento rispetto al modello Simulink, ma ancora una certa distanza dal comportamento reale.

3.3.3 Modello completo

Il terzo modello che è stato analizzato è quello completo descritto nel paragrafo 2.5.3. Analizzando i risultati di diverse simulazioni si è ritenuto opportuno realizzare il primo ramo di ogni cella con 4 paralleli R – C, e 3 rami per modellizzare il fenomeno di ridistribuzione delle cariche, come mostrato in figura 3.34. Il sottosistema relativo alla pseudo – capacità è identico a quello realizzato per il modello a due rami.



Figura 3.34 Schema singola cella del modello completo

Anche per questo modello la resistenza di dispersione è stata valutata per l'intero modulo, in quanto calcolata con i dati derivanti dal datasheet del modulo, e poi suddivisa in ogni singola cella.

Nella tabella 3.2 sono riportati i valori assunti per i parametri R_i , C, k, R_{leak} , τ_0 , k_τ e per R_1 , C_1 , R_2 , C_2 , R_3 , C_3 (essendo questi i parametri modellizzanti la ridistribuzione delle cariche).

R _i	0,3 [mΩ]
C	2366 [F]
k	454 [F/V]
Rleak	513 [Ω]
τ_0	0,97
kτ	0,186
R ₁	3,12 [Ω]
C ₁	77 [F]
R ₂	5,24 [Ω]
C ₂	130 [F]
R ₃	7 [Ω]
C ₃	272 [F]

Tabella 3.2 Parametri del modello completo

Il modello completo del modulo appare uguale a quello visto per il modello precedente, figura 3.25.

Al fine di permettere una simulazione accurata del modello, in particolare evitare di ottenere una tensione ai capi del modulo superiore alla tensione massima ammissibile, 17 [V], è stato modellizzato un sistema di monitoraggio della tensione che permette di interrompere la carica nel momento in cui si raggiunge il valore massimo.

Il modello completo impiegato per la validazione è uguale a quello impiegato per gli altri due modelli analizzati, e mostrato in figura 3.14. Sul modello completo sono state eseguite diverse simulazioni riproducendo i test elencati nel paragrafo precedente, i cui grafici sono riportati di seguito:

TEST 1

In figura 3.35 sono posti a confronto gli andamenti della tensione misurata durante il test e della tensione ottenuta dalla simulazione di carica completa con corrente continua $I_{DC} = 18$ [A].



Figura 3.35 Carica completa IDC=18 [A]

Il comportamento del modello rispecchia in maniera molto accurata quello del modulo reale, ancora di più che il modello a due rami, in particolare per quanto riguarda la ridistribuzione delle cariche in condizioni di riposo. Questo aspetto è più evidente nei test seguenti, in cui il tempo di osservazione del fenomeno è maggiore. Anche per questo modello gli errori commessi con la simulazione sono stati quantificati con la relazione (3.1).

 $\Delta w_{\%,1} = -0.18$ %.

TEST 2 - 3

Nelle figure 3.36 e 3.37 sono mostrati i risultati delle simulazioni di carica parziale con valori di corrente:

- I_{DC} = 50 [A];
- $I_{DC} = 100 [A].$



Figura 3.36 Carica parziale con IDC=50[A]



Figura 3.37 Carica parziale con IDC=100 [A]

Come anticipato il fenomeno di ridistribuzione delle cariche è meglio modellizzato rispetto ai due casi precedenti. Questo è dovuto all'impiego dei tre rami R - C, con diverse costanti di tempo, connessi in parallelo. Gli andamenti della tensione in fase di carica rispecchiano, inoltre, fedelmente quelli ottenuti dalle misurazioni.

Gli errori percentuali commessi, in termini energetici, valgono:

 $\Delta w_{\%,2} = 0,49\%;$

 $\Delta w_{\%,3} = -0.62 \%$.

TEST 4-5

Il comportamento del modello in condizioni di corrente intermittente è descritto dai grafici di figura 3.38 e 3.39.



Figura 3.38 Carica con corrente intermittente IDC=60 [A]



Figura 3.39 Carica con corrente intermittente I_{DC}=100 [A]

Mettendo a confronto i risultati ottenuti con il modello completo con quelli relativi al modello a due rami, si può notare un miglioramento dell'accuratezza, in particolare

per la prova con corrente di 100 [A]. Gli errori commessi sono stati calcolati come per le simulazioni precedenti:

 $\Delta w_{\%,4} = 0,073 \%;$ $\Delta w_{\%,5} = -0,65 \%.$

TEST 6

Il comportamento in condizioni di corrente variabile senza intervalli regolari è descritto dalla figura 3.40.



Figura 3.40 Carica con corrente variabile

Anche in questo caso i risultati sono migliori rispetto a quelli ottenuti con il modello precedente, con un errore:

 $\Delta w_{\%,6} = -0,015$ %.

TEST 7-8

Infine si è analizzato il comportamento del modello in condizioni di correnti variabili periodicamente, i risultati sono mostrati nelle figure 3.41 e 3.42.


Figura 3.41 Carica con onda quadra di corrente



Figura 3.42 Carica con onda di corrente a gradini periodica

È evidente che il comportamento dinamico del dispositivo è riprodotta in maniera molto accurata con quest'ultimo modello, come era lecito attendersi da quanto evidenziato nel capitolo precedente, infatti gli errori commessi sono notevolmente inferiori a quelli calcolati per il modello precedentemente studiato:

 $\Delta w_{\%,7} = 0,91$ %;

 $\Delta w_{\%,8} = 1,97$ %.

3.3.4 Conclusioni

I risultati delle simulazioni, confrontati tra loro, hanno dimostrato che il modello completo permette di rappresentare in maniera molto precisa il comportamento reale del modulo di supercondensatori. Questo è dovuto all'impiego di più elementi in serie per il primo ramo, che permettono di riprodurre la dinamica del dispositivo nella fase di carica e scarica, e di più rami R - C in parallelo per la rappresentazione del fenomeno di ridistribuzione delle cariche.

Lo svantaggio rappresentato dal modello completo è relativo alla complessità, ed all'impegno computazionale che ne deriva, tuttavia scegliendo adeguatamente il numero di elementi per il primo ramo, ed il numero di rami in parallelo si è riusciti ad ottenere un adeguato compromesso tra accuratezza e velocità di esecuzione delle simulazioni che rende preferibile questo modello agli altri.

La tabella 3.3 riassume gli errori, in termini percentuali, commessi nel calcolo dell'energia immagazzinata con i due modelli circuitali.

Δ₩%	Modello a due rami	Modello completo
TEST 1	1,14 %	-0,18 %
TEST 2	-0,13 %	0,49 %
TEST 3	-2,24 %	-0,62 %
TEST 4	-0,40 %	0,073 %
TEST 5	-2,32 %	-0,65 %
TEST 6	1 %	-0,015 %
TEST 7	1,42 %	0,91 %
TEST 8	3,33 %	1,97 %

Tabella 3.3 Errori percentuali nel calcolo dell'energia con i modelli circuitali

3.4 Test di scarica e analisi di profili di carico

Scelto il modello più adeguato alla rappresentazione del modulo sono state simulate altre prove per verificarne l'adeguatezza anche in fase di scarica.

In particolare si è effettuata:

 Una prova di carica completa con corrente costante di circa 18 [A] seguita da una scarica su resistenza costante pari a 0,6 [Ω];

- Una scarica a partire da modulo carico a 14 [V] su resistenza costante pari a 1,84 [Ω];
- Una serie di test effettuati su due moduli connessi in serie, descritti in [28].

3.4.1 Test di scarica

Il modulo oggetto di studio è stato sottoposto ad una carica completa con corrente costante di circa 18 [A] e, dopo un intervallo di tempo di circa 30 [s] per permettere la ridistribuzione delle cariche nel doppio strato, è stato connesso ad una resistenza di valore costante pari a 0,6 [Ω]. Inoltre è stata effettuata anche una scarica parziale a partire da supercondensatore non completamente carico, V_{SC} = 14 [V], su una resistenza da 1,84 [Ω].

Il circuito impiegato nella simulazione è mostrato in figura 3.43.



Figura 3.43 Schema per l'esecuzione delle prove di scarica

Si è previsto un circuito che permetta, una volta terminata la carica, di chiudere, con un ritardo arbitrario, il supercondensatore su una resistenza di valore noto, ed effettuare la scarica.

Nelle figure 3.44 e 3.45 è mostrato il confronto tra la curva di tensione misurata durante il test, e quella ottenuta dalla simulazione.



Figura 3.44 Test di scarica su $R_{dch}=0,6$ [Ω]



Figura 3.45 Test di scarica su $R_{dch}=1,84$ [Ω]

I grafici mostrano che il modello permette di simulare con elevata accuratezza anche una scarica su un carico costante, sia essa completa o parziale.

3.4.2 Analisi di profili di carico

L'ultima serie di simulazioni condotte sul modello, per verificarne la rispondenza al modulo reale, ha riguardato la riproduzione di una serie di test condotti su due moduli

in serie. Tali test sono descritti in [28] e riproducono alcune condizioni di operatività reale per supercondensatori da impiegare in un sistema di trazione tipo funivia.

TEST 1

Il primo test è relativo ad un diagramma di carico del tutto probabile per un'utenza la cui potenza varia in più gradini, con un valore medio inferiore alla potenza ottimale del convertitore che nella realtà dovrebbe gestire l'impianto a fune. Il test è stato effettuato impiegando un PLC per comandare un carico costituito da più resistenze connesse in parallelo, il circuito impiegato è mostrato in figura 3.46.



Figura 3.46 Circuito di prova impiegato per i test su supercondensatori

La simulazione è stata condotta connettendo due modelli in serie e imponendo loro la corrente effettivamente ricavata dalle misure eseguite durante il test.

In figura 3.47 è riportata la corrente richiesta ai supercondensatori ed è mostrato il confronto tra le forma d'onda di tensione misurata effettivamente e quella ottenuta dalla simulazione.



Figura 3.47 Confronto risultati test 1

È possibile notare che i risultati della simulazione sono molto fedeli a quelli del test, si ha solamente qualche differenza, nella tratto finale dovuta, verosimilmente, alla presenza, nel test reale, di resistenze di contatto variabili sulla base del numero di resistenze di carico di volta in volta inserite e disinserite dal PLC. Nella simulazione, per tener conto di ciò, è stata inserita una resistenza aggiuntiva in serie al modulo di valore costante pari a circa 25 [m Ω]. Osservando il grafico si può notare che le differenze sono comunque percentualmente molto modeste, inoltre si devono tenere in considerazione anche eventuali differenze costruttive tra i due moduli impiegati per l'esecuzione di queste prove, ed il modulo impiegato per l'individuazione del modello circuitale.

TEST 2

Il secondo test è caratterizzato da una potenza media maggiore di quella ottimale del convertitore. I risultati della simulazione e del test sono messi a confronto nella figura 3.48, in cui è riportata anche la corrente richiesta al supercondensatore.



Figura 3.48 Confronto risultati test 2

Anche per questo test i risultati sono molto soddisfacenti salvo piccole differenze imputabili alle resistenze di contatto, infatti i maggiori discostamenti tra le due forme d'onda si hanno nei tratti in cui la corrente tende a diminuire (tensione ai capi del supercondensatore più elevata) e quindi carico minore cioè poche resistenze inserite e di conseguenza resistenza di contatto più bassa che con pieno carico.

TEST 3

In figura 3.49 sono riportati i risultati dell'ultimo test, relativo ad un carico ripetitivo che si manifesta con frequenza di circa 30 [mHz].



Figura 3.49 Confronto risultati test 3

Anche in questo caso valgono le considerazioni precedenti relativamente alle resistenze di contatto.

CAPITOLO 4

APPLICAZIONI DEI SUPERCONDENSATORI

Inizialmente i supercondensatori venivano impiegati principalmente in sistemi elettronici come alimentatori di emergenza per brevi intervalli di tempo, in quanto i primi dispositivi erano caratterizzati da basse energia e potenza specifiche. Con l'introduzione delle nuove tecniche realizzative, che hanno permesso di migliorarne le prestazioni, l'impiego dei supercondensatori è diventato più vario.

Le principali applicazioni di questa tecnologia sono da ricercare nella trazione elettrica urbana, metro e tram, nei veicoli elettrici stradali, ma anche nelle reti elettriche al fine di migliorare il servizio, nell'ambito delle funzioni racchiuse nel miglioramento della *power quality*, e nella sinergia con impianti di produzione da fonti rinnovabili.

4.1 Elettronica di consumo

I supercondensatori sono molto diffusi nei prodotti elettronici di consumo come alimentatori di emergenza. In particolare questa è stata per lungo tempo la principale applicazione della tecnologia [29].

Per queste applicazioni il carico è alimentato normalmente da una fonte primaria di energia. Secondo uno schema come quello mostrato in figura 4.1. Nel caso di mancanza di alimentazione, dovuta ad un qualsiasi fenomeno, il supercondensatore può provvedere all'alimentazione del carico critico. Per questo motivo esso deve essere installato il più vicino possibile al carico che potrebbe trovarsi ad alimentare.



Figura 4.1 Supercondensatori in ambito elettronico

I supercondensatori impiegati nell'elettronica di consumo hanno costi bassi e comparabili con quelli di una batteria ricaricabile, ma presentano alcuni vantaggi. Il principale dei quali è una maggiore durata di vita intesa sia come numero di anni che come numero di cicli di carica – scarica. Altri vantaggi sono: veloce ricarica e minor impatto ambientale.

In alcuni prodotti i supercondensatori vengono anche usati come alimentatori principali, fornendo uno o più impulsi di corrente della durata che va dai [ms] ai [s], dopo di che vengono ricaricati con tempi maggiori. Alcune di queste applicazioni sono: macchine radiocomandate, starter per motori diesel, attuatori elettrici.

Un'altra applicazione è l'alimentazione alternata di dispositivi quali orologi solari o lanterne solari per l'illuminazione notturna delle segnaletiche stradali o degli orari delle corse nelle pensiline dei bus. In queste applicazioni il supercondensatore una volta carico può permettere un'alimentazione duratura durante le ore notturne o in assenza di luce [29].

4.2 Trazione elettrica

Lo sviluppo della tecnologia, che ha portato all'introduzione di condensatori doppio strato ad elevata capacità, ha permesso di ampliare i campi di applicazione dei supercondensatori. Uno degli impieghi più interessanti è quello della trazione elettrica urbana quindi tram, metro e autobus elettrici.

Il tragitto tipico di un veicolo di questo tipo è costituito da accelerazioni, corsa a velocità costante, frenate. In particolare la maggior parte dell'energia assorbita da un convoglio elettrico è attribuibile alla fase di accelerazione viste le brevi distanze tra due fermate successive. Inoltre, oggi, questi veicoli possono usufruire della frenatura rigenerativa che permette di recuperare l'energia durante la fase di decelerazione. Tuttavia lo scambio di energia tra i convogli e la rete di alimentazione non è sempre permessa, in quanto dipende dalla quantità di energia che in un dato istante viene erogata verso la rete e che quindi potrebbe causare la congestione della stessa. In un sistema di questo tipo, in pratica, il recupero di energia sarebbe possibile solo se in prossimità di un convoglio in fase di frenatura ve ne sia uno in fase di accelerazione, o in generale di assorbimento di potenza dalla rete.

In uno scenario del genere si introducono i sistemi di accumulo a bordo di un veicolo o in corrispondenza delle sottostazioni. Nel caso particolare di un supercondensatore, dotato di elevata potenza specifica, il sistema di accumulo viene installato a bordo del veicolo in modo tale da immagazzinare energia durante la fase di frenatura e poi erogarla in fase di accelerazione in modo tale da fornire il picco di potenza necessario alla ripartenza. Questo permette per veicoli elettrici autonomi (automobili, autobus) di ridurre la taglia della sorgente primaria di potenza e di permetterne il funzionamento in punto operativo ottimale. Per i veicoli con alimentazione da linea fissa, si può limitare la potenza impegnata nelle sottostazioni elettriche oppure i disturbi in linea se i supercondensatori sono installati a bordo dei veicoli.

In [30] sono proposti un modello ed una strategia di controllo per quest'applicazione.

Il modello mostrato in figura 4.2 consiste in una rete di alimentazione modellizzata in DC con tensione V_d, resistenza R_d ed induttanza L_d costanti, in un convertitore DC/AC per l'alimentazione dei motori del convoglio e di un supercondensatore come sistema di accumulo, connesso al DC – link mediante convertitore DC – DC al fine di regolare il flusso di potenza.



Figura 4.2 Schema di alimentazione di un convoglio elettrico

L'aspetto più importante e complicato dell'impiego di supercondensatori nella trazione è la strategia di controllo. Questa deve essere sviluppata in modo da riuscire a minimizzare i picchi di potenza in rete e stabilizzare la tensione di linea. Questi obiettivi possono essere raggiunti imponendo un valore di riferimento per la corrente di linea durante le fasi di accelerazione e frenatura in modo da prevenirne i picchi. Inoltre è necessario prevedere un controllo per la regolazione del livello di carica del supercondensatore, questo per poter fare in modo che esso sia in grado di fornire una richiesta extra sia di erogazione che di immagazzinamento di energia. L'energia in eccesso in fase di frenatura dovrà essere dissipata su un reostato o immessa in rete. Nel caso di necessità di maggiore energia di accelerazione questa verrà assorbita dalla rete.

Il punto critico della strategia di controllo è da ricercarsi nel valore di riferimento della corrente di linea. Un valore troppo basso, infatti, implicherebbe una corrente elevata

assorbita dal supercondensatore, che potrebbe causare la completa ricarica del dispositivo prima della fine della frenatura con la conseguente immissione di ulteriore energia in rete e relativo incremento di tensione e perdite. Viceversa un livello troppo elevato potrebbe comportare un utilizzo insufficiente della capacità di accumulo con conseguente non ottimale efficienza media di carica – scarica. Il valore ottimale dipende dal profilo di velocità del convoglio.

Analogamente anche il valore di tensione di riferimento del supercondensatore deve essere impostato in dipendenza della velocità del veicolo. In particolare il valore deve essere funzione decrescente della velocità. Infatti alle basse velocità è lecito aspettarsi un'accelerazione e quindi è bene avere immagazzinata una certa quantità di potenza in modo da poter far fronte a questa possibilità, mantenendo sempre un certo margine per l'accumulo in caso di frenatura. Ad elevate velocità, invece, è più lecito aspettarsi una decelerazione e, quindi, è preferibile avere una tensione bassa ai capi del supercondensatore in modo da poter effettuare una ricarica.

La strategia di controllo sarà quindi applicata al convertitore DC - DC in modo da mantenere costante la corrente di linea. Per fare ciò è necessario prevedere un'area di lavoro per il supercondensatore limitata da una tensione minima ed una massima, scelte sulla base della quantità di energia richieste durante le fasi di accelerazione e frenatura.

In [30] sono riportati i risultati di una simulazione condotta ipotizzando un'accelerazione di un treno, partendo da fermo fino ad una velocità di 70 [km/h], che viene mantenuta per un certo intervallo di tempo, e successiva frenatura di tipo rigenerativo. La figura 4.3 mostra gli andamenti della velocità e della coppia in p.u. di ciascun motore.



Figura 4.3 Coppia e velocità sviluppate da ciascun motore

La strategia di controllo ipotizzata determina l'intervento dei supercondensatori al fine di supportare la fase di accelerazione, il convertitore DC/DC interviene in modo da mantenere pressoché costante la corrente di linea, come mostra la figura 4.4.



Figura 4.4 Andamento delle correnti: id linea, isc supercondensatore, idc monte inverter

Il sistema di controllo fa sì che la linea fornisca ai motori solamente la potenza media, ed inoltre l'energia di frenatura viene recuperata immagazzinandola nei supercondensatori, infatti la figura 4.5 mostra un incremento della tensione ai loro capi, nel momento in cui la fase di decelerazione ha inizio.



Figura 4.5 Tensione ai capi del supercondensatore

4.3 Power quality

Uno degli ambiti in cui i supercondensatori possono trovare un grande impiego è l'insieme delle azioni atte al miglioramento del servizio elettrico e quindi della *power quality*.

I principali disturbi responsabili del decadimento della power quality sono:

- Buchi di tensione;
- Interruzioni di tensione;
- Fluttuazioni di tensione;
- Sovratensioni;
- Distorsioni armoniche;
- Squilibri tra le fasi;
- Variazioni di frequenza.

Negli ultimi anni per migliorare la qualità del servizio sono stati introdotti i compensatori statici (STATCOM), ovvero sistemi di convertitori statici e sorgenti di energia (principalmente sistemi di accumulo) in grado di aumentare la stabilità della tensione nelle reti elettriche. I compensatori statici possono suddividersi in compensatori serie e compensatori parallelo. Entrambi hanno l'obiettivo di migliorare la tensione in un nodo della rete, *Punto di Accoppiamento Comune*, PAC o PCC (*Point of Common Coupling*).

I compensatori serie vengono connessi al PCC mediante un trasformatore, figura 4.6, e quindi il loro compito è quello di iniettare un sistema di tensioni tali da compensare eventuali disturbi e rendere la tensione al punto di accoppiamento comune perfettamente sinusoidale.



Figura 4.6 Schema compensatore serie

I compensatori parallelo sono, invece, connessi direttamente al PCC, figura 4.7, e il loro scopo è quello di iniettare in rete una corrente che compensi eventuali disturbi,

rendendo il sistema di correnti al punto di accoppiamento comune sinusoidale, equilibrato e in fase con la tensione.



Figura 4.7 Schema compensatore parallelo

Una soluzione più evoluta è quella che unisce i vantaggi degli STATCOM serie e parallelo, ovvero gli *Unified Power Quality Conditioner*, UPQC.

Lo sviluppo della tecnologia dei supercondensatori ha permesso il loro utilizzo nei compensatori statici, potendo sfruttare l'elevata velocità di risposta sia in fase di accumulo che di erogazione.

4.3.1 Supercondensatori e STATCOM parallelo

In [31] è descritto un sistema di compensazione statica che impiega un supercondensatore come sistema di accumulo.

Il condensatore doppio strato viene connesso al PCC con un convertitore DC/DC per permetterne il controllo della tensione ai suoi capi, e con un convertitore DC/AC, figura 4.8.



Figura 4.8 Schema compensatore statico con supercondensatore

Il convertitore DC/DC è di tipo buck – boost. Nella modalità di funzionamento da riduttore (buck) il supercondensatore viene ricaricato, viene cioè assorbita energia dalla rete, mentre nel funzionamento da elevatore (boost) il supercondensatore eroga energia e quindi corrente verso la rete. In [31] è descritta una possibile modalità di controllo dell'intero sistema, mantenendo costanti la tensione al DC – link e seguendo un riferimento di corrente al PCC.

4.3.2 Supercondensatori e UPQC

Gli UPQC, come introdotto precedentemente, combinano l'azione dei compensatori serie e di quelli parallelo, impiegando un DC - link comune e connettendo i convertitori in configurazione *back to back*.

In questo scenario il supercondensatore può essere impiegato come sistema di accumulo attraverso il DC – link, sfruttando la rapidità di risposta sia in fase di accumulo che di erogazione di energia. Come mostra la figura 4.9 il condensatore doppio strato è connesso al compensatore mediante un convertitore DC/DC con lo scopo di mantenere la tensione al DC – link costante.



Figura 4.9 Schema UPQC con supercondensatore

Il controllo di questo sistema risulta molto più complesso rispetto a quello introdotto nel paragrafo precedente, in [32] viene proposta una strategia di controllo completa per i due convertitori che effettivamente costituiscono l'UPQC e per il convertitore DC/DC.

Per quanto riguarda il convertitore serie la strategia di controllo viene sviluppata al fine di garantire una riduzione del contenuto armonico e fornire la potenza reattiva necessaria al carico evitando, quindi, che questa sia erogata dalla sorgente. Il controllo è realizzato imponendo un riferimento di tensione sinusoidale al PCC.

Il convertitore parallelo, invece, deve lavorare al fine di ottenere un sistema di correnti al PCC in fase con la tensione, perfettamente sinusoidale ed equilibrato. Per questo convertitore viene quindi previsto un controllo in corrente.

Infine il convertitore DC/DC deve essere di tipo bidirezionale, e come già detto, controllato in modo tale che la tensione al DC - link si mantenga costante.

4.4 Impianti FER

La produzione di energia elettrica attraverso le fonti energetiche rinnovabili (FER) presenta, oggettivamente, innumerevoli vantaggi dal punto di vista ambientale.

Come noto, però, tali fonti sono spesso aleatorie e fortemente variabili, in particolare per quanto riguarda solare ed eolico. Questo aspetto frena un'elevata penetrazione di queste tecnologie nel sistema elettrico, in quanto comporta una serie di problemi di non semplice soluzione:

- Possibili congestioni di rete, se la potenza immessa è eccessiva, soprattutto in corrispondenza di reti deboli;
- Difficoltà nella previsione di produzione a causa di variabilità della fonte dovuta a fenomeni aleatori come raffiche di vento, per l'eolico, o ombreggiamenti, per il fotovoltaico.

Al fine di mitigare queste problematiche si potrebbe agire prevedendo in combinazione con l'impianto un sistema di accumulo, come i supercondensatori, in grado di svolgere alcuni compiti:

- compensazione dei picchi di potenza (*peak shaving*);
- traslazione temporale della potenza immessa in rete (*time shifting*);
- aiuto ai sistemi di regolazione meccanici (ad esempio angolo di pitch delle pale), per l'eolico.

4.4.1 Supercondensatori e impianti eolici – regolazione dell'inclinazione delle pale

Uno degli aspetti più interessanti relativamente all'impiego dei supercondensatori in sinergia con gli impianti eolici è quello della regolazione dell'angolo di inclinazione delle pale.

Le moderne turbine eoliche sono costituite da tre pale e da un generatore a velocità variabile. Esse sono, generalmente, dotate di un sistema di controllo dell'angolo di inclinazione delle pale, in modo tale che, variandolo, si possa ottimizzare il profilo di potenza in uscita.

L'inclinazione viene controllata da tre attuatori elettro – meccanici indipendenti tra loro. Un sistema di controllo verifica il livello di potenza in uscita e se questo tende a crescere eccessivamente comanda agli attuatori di variare l'inclinazione delle pale in modo da contenere lo stress meccanico della turbina.

Questo sistema permette, sostanzialmente, alla turbina di operare con la migliore efficienza aerodinamica possibile. Il componente chiave del controllo è il sistema di accumulo che deve garantire una risposta rapida in qualsiasi condizione. Nelle prime applicazioni venivano impiegate batterie elettrochimiche che però presentano dei problemi relativi alla richiesta di picchi di potenza in tempi brevi. A questo proposito sono stati introdotti i supercondensatori [33].

In questa applicazione i vantaggi dei supercondensatori rispetto alle batterie possono essere riassunti come segue:

- 1. Erogazione di elevata potenza in tempi brevi, aspetto fondamentale soprattutto quando, al verificarsi di un guasto, è necessario disconnettere in sicurezza l'aerogeneratore dalla rete e facendo in modo che le pale tornino ad una posizione neutra in tempi brevi;
- Un sistema di controllo dell'inclinazione delle pale ha lo stesso costo di realizzazione che sia equipaggiato con batterie o con supercondensatori. Si hanno però costi minori nella realizzazione del sistema elettrico, infatti i sistemi di carica e di monitoraggio sono molto più semplici per i supercondensatori;
- 3. I supercondensatori hanno durata di vita e numero di cicli maggiore rispetto alle batterie, non necessitano di impianti di riscaldamento o raffreddamento, e sono più leggeri in quanto non richiedono di essere sovradimensionati, come spesso accade con le batterie affinché queste siano in grado di fornire picchi di potenza in tempi brevi [33].

4.4.2 Supercondensatori e impianti eolici – azione sulla potenza in uscita

Un altro impiego dei supercondensatori in sinergia con gli impianti eolici riguarda la possibilità di agire sulla potenza erogata dall'impianto. In particolare in [34] sono descritte le operazione per limitare l'inclinazione della curva della potenza erogata e

spianarne la caratteristica, in modo da ottenere, per dato intervallo di tempo, l'erogazione di una potenza pressoché costante e che segua un profilo predeterminato.



Il sistema descritto in [34] è mostrato in figura 4.10.

Figura 4.10 Schema per il controllo della potenza

Si può osservare come sia previsto un impiego combinato di supercondensatori, inseriti al DC – link e batterie elettrochimiche, connesse al DC – link mediante convertitore DC – DC per permettere l'assorbimento o l'erogazione di energia da parte dei sistemi di accumulo.

Dalle conclusioni dello studio condotto in [34] si deduce che mediante l'impiego combinato delle diverse tecnologie di accumulatori, supercondensatori e batterie elettrochimiche, si riesce a seguire il profilo di potenza previsto per un ampio intervallo di tempo. In particolare la figura 4.11 mostra come a fronte di una potenza fortemente variabile, prodotta dall'impianto, quella erogata, impiegando un sistema di accumulo combinato, sia per larghi tratti molto regolare.

Si possono osservare alcuni tratti in cui non si riesce a seguire il profilo desiderato, ciò è dovuto al raggiungimento di un valore massimo per lo stato di carica della batteria.



Figura 4.11 Confronto tra potenza prodotta dall'impianto e potenza erogata

4.5 Veicoli elettrici stradali

Una delle applicazioni di prospettiva, interessante anche nel breve periodo, consiste nell'applicazione dei supercondensatori in sinergia con le batterie tradizionali nei veicoli elettrici stradali come automobili o autobus. Soprattutto questi ultimi, visto il maggiore spazio a bordo, potrebbero costituire il primo banco di prova per la messa a punto di questa soluzione, sulla carta molto favorevole, per la propulsione elettrica in ambito urbano.

I supercondensatori in tale ambito, possono essere utilizzati per fornire i picchi di potenza necessari all'accelerazione del veicolo, o per assorbire l'energia di frenatura che la batteria non riesce ad immagazzinare. In questo modo si riesce a ridurre lo stress della batteria e quindi aumentarne la durata di vita.

In questo paragrafo, impiegando il modello del supercondensatore studiato in precedenza, si è analizzato il comportamento di un'automobile elettrica con un ciclo di guida tipico europeo, misto urbano extra – urbano.

4.5.1 Automobile elettrica con batteria piombo – acido

Come introdotto precedentemente, si è analizzato il comportamento di un'automobile elettrica, osservando con attenzione il comportamento della batteria elettrica deputata all'alimentazione del motore.

Lo studio è stato condotto mediante il simulatore Advisor, implementato in MATLAB, figura 4.12 [35].



Figura 4.12 Advisor

Il veicolo elettrico simulato è relativo all'insieme di dispositivi che costituiscono la Toyota Prius, già implementato nel programma (toyota_prius_jpn). Esso è caratterizzato da un motore elettrico a magneti permanenti con potenza nominale, $P_N = 30$ [kW]. Sono stati impostati alcuni parametri, figura 4.13, scegliendo tra quelli tipici del veicolo scelto, come ad esempio gli pneumatici, gli accessori, che assorbono una potenza elettrica di circa 700 [W], e la batteria, di tipo Pb – acido con le seguenti caratteristiche:

- Tensione nominale, $V_N = 308$ [V];
- Numero di moduli in serie, $n_s = 25$;
- Capacità del pacco batterie, C = 25 [Ah].

						Cor	nponent Plot Sele	ection			
						mo	tor_controller v mc_effic	ciency			0
V	ehicle Input						**************************************	iampel	and installe		
						- 3	00 0.65	'	,		
6	-	3.2	-		-	-	177 F	07 87	5		-
T		**	1	-	- de	(EN	00	0.8	5		_
			-	I.	1000	anb		0.6	11-		-
			1		1	Ton			49		
		8		-	-	Notor	0/2575	_			
1	-	187	1				A				
						- 3					
							0 1000 2000 Motor S	3000 peed (rp	4000	5000	6000
	Load File	Tesi mag S	ac in				V	FILS CP		Auda Cine	
								9	Scal	e Compon	ents
	Drivetrain Config	ev	÷.,				~		max pwr	peak eff	mass (k
		vers	sion	e con	type				(KW)		607
2	Vehicle	-	~	7	_	~	VEH_SMCAR	~			204
	Fuel Converter		1	7		19	fc options	8			
	Exhaust Aftertreat		1	2		R	EX_CI	X	#of mod	V nom	
2	Energy Storage	rint	Y	?	pb	~	ESS_PB25	Y	25	308	825
	Energy Storage 2		8	?		12	ess 2 options	R			
4	Motor		×	?		~	MC_PRIUS_JPN	~	31	0.91	57
	Click to add del	lete or edit	com	-	ate .	14	motor 2 options	1			
	Starter	lete, or east	- comp	?		1	starter options				
	Generator	1	12	?		1	gc options	12			
21	Transmission	man	Ų.	7	man		TX_1SPD	Ŷ		1	50
	Transmission 2	1	1	7		14	trans 2 options	U.		-	
	Chitch/Torg, Conv.		1	?		U	clutch/torque converter options	0			
7	Torque Coupline	1	y.	2		T.	TC DUMMY				
-	Wheel/Axie	Crr	~	7	Cer	~	WH PRUS JPN	~			0
	Accessory.	Const	~	2	Const		ACC PRUS IPN				
	Accessory	Contai		2	Const						
	ACCENCING						acc elec options				
	Powertrain Control	ev.,	×.	7	man	20	PTC_EV	×			
1	front wheel drive	O rea	r whee	l driv		C	four wheel drive		Cargo	Mass	170
-	BD EV			-		Calculated. N	1694				
	View Block Diagram		_		BU_EV			overrid	e mass	1	1
i i	Variable List:							Save		Hei	e .
	Component motor_contro	oller			~		Edit Var.		-	_	
	Variables mo area ac	ale	_	-			0.71853	Back		Contin	tue

Figura 4.13 Scelta delle caratteristiche del veicolo

Un aspetto molto importante è il peso dei componenti a bordo del veicolo. Advisor tiene conto del peso dei componenti tipici, inoltre è possibile inserire mediante la voce *Cargo Mass* un eventuale massa aggiuntiva, che verrà utilizzata per tener conto della presenza a bordo dei supercondensatori.

Individuato il tipo di veicolo si è scelto di valutarne il comportamento ipotizzando un autonomia di circa 100 [km]. Per cui scegliendo un ciclo di guida di tipo europeo, misto urbano extra – urbano (NEDC), con distanza complessiva 11 [km], figura 4.14, si è ipotizzato di ripeterlo 9 volte.

Tramite il tool Advisor è stata individuata la potenza necessaria al motore per percorrere l'intero ciclo. Il comportamento della batteria è stato poi individuato impiegando il modello presente su Simulink applicando i parametri nominali ottenuti da Advisor.



Figura 4.14 Ciclo di guida di tipo europeo, NEDC

Affinché l'automobile riesca a percorrere uno solo di questi cicli il motore deve fornire la potenza mostrata in figura 4.15.



Figura 4.15 Potenza richiesta al motore per un ciclo

In assenza di altri sistemi di accumulo la potenza richiesta dal motore deve essere fornita interamente dalla batteria. Affinché si riesca a raggiungere l'intera autonomia voluta, 100 [km], mantenendo un certo margine di carica, e ipotizzando l'assenza di frenatura a recupero si può valutare la capacità necessaria secondo la relazione 4.1:

$$C = \frac{E_{max}}{n_s * V_{min} * 3600} = \frac{5.2 * 10^7}{25 * 11.7 * 3600} = 55 \ [Ah] \tag{4.1}$$

Considerando eventuali perdite, alimentazione di servizi ausiliari e l'impossibilità di scaricare completamente le batterie piombo – acido, si sceglie di realizzare tre paralleli, con una capacità complessiva di 75 [Ah], questo dovrebbe permettere di compensare anche l'incremento di potenza richiesta per l'incremento di massa delle batterie.

In questo modo, alla fine dei 9 cicli, si ha uno stato di carica (SOC) di circa 0,316, figura 4.16, che si può ritenere più che accettabile per limitare il degrado delle prestazioni della batteria (soprattutto in termini di capacità).



Figura 4.16 Stato di carica della batteria in assenza di supercondensatori

Analizzato il comportamento delle batterie come unico sistema di alimentazione, si è ipotizzato l'impiego combinato con supercondensatori.

L'idea applicata è stata quella di ipotizzare che le batterie forniscano un profilo di potenza abbastanza stabile, teoricamente commisurato alla potenza media, mentre i supercondensatori coprano i picchi di potenza. Per fare ciò è stato creato su Simulink il sistema combinato mostrato in figura 4.17.



Figura 4.17 Sistema ibrido batterie – supercondensatori

Il blocco *Power Request* suddivide la richiesta di potenza ai due sistemi di accumulo, esso è mostrato nel dettaglio in figura 4.18.



Figura 4.18 Sistema di gestione della potenza richiesta

La potenza richiesta dal motore viene filtrata con una costante di tempo di 20 [s], questa costituisce la quota parte di potenza richiesta alla batteria. Poiché i supercondensatori sono in grado di lavorare anche con correnti elevate si sceglie di limitare la corrente delle batterie a 30 [A] e quindi la potenza erogata, in modo da destinare i picchi di corrente e quindi di potenza principalmente ai supercondensatori. Si è scelto di impiegare 5 supercondensatori al fine di riuscire ad erogare tutta la potenza rimanente richiesta dal motore, e facendo in modo che la corrente erogata o assorbita dai supercondensatori assuma valori accettabili. La tensione massima ai capi del pacco supercondensatori sarà di 80 [V] essa poi deve essere innalzata da un convertitore DC/DC fino a circa 308 [V] al DC – link.

La potenza erogata dal pacco batterie, in un solo tratto di 11 [km] è mostrata in figura 4.19.



Figura 4.19 Potenza fornita dal pacco batterie

La potenza richiesta al supercondensatore viene ottenuta per differenza tra la potenza richiesta dal motore e quella fornita dalla batteria, figura 4.20.



Figura 4.20 Potenza fornita dai supercondensatori

Il blocco *Braking Control System* permette di controllare la fase di frenatura. In particolare vengono monitorate la tensione ai capi del pacco supercondensatori e la potenza erogata (o assorbita). In questo modo se la tensione, in fase di assorbimento di energia tende a superare il valore nominale, il sistema convoglia la corrente ad una resistenza, attuando la frenatura resistiva.

La corrente richiesta al pacco batterie è ottenuta a partire della potenza richiesta e dal livello di tensione ai capi del sistema di batterie, opportunamente condizionata dal limitatore. La figura 4.21 mostra l'andamento della corrente.



Figura 4.21 Corrente erogata dalla batteria

Analizzando il comportamento del sistema con la ripetizione di 9 tratti uguali, per raggiungere i 100 [km], si ha a fine ciclo uno stato di carica della batteria di circa 0,531, come mostrato in figura 4.22.



Figura 4.22 Stato di carica del pacco batterie con supercondensatori

In figura 4.23 è riportato l'andamento della tensione ai capi della batteria nel primo tratto del ciclo.



Figura 4.23 Tensione ai capi della batteria nel primo tratto del ciclo, con supercondensatori

Si può osservare una variazione della tensione molto contenuta rispetto al valore nominale.

Alla fine di un ciclo la tensione ai capi del pacco di supercondensatori vale circa 56 [V], figura 4.24. Quindi, i supercondensatori si mantengono con un livello di carica piuttosto elevato.



Figura 4.24 Tensione ai capi di un supercondensatore per un ciclo completo

Alla fine del ciclo completo, lo stato di carica per i supercondensatori è pari a circa 0,70, figura 4.25.



Figura 4.25 Stato di carica del pacco di supercondensatori per un ciclo completo

Dal grafico di figura 4.25 si potrebbe ipotizzare la possibilità di uno sfruttamento maggiore dei supercondensatori, destinando ad essi una maggiore quantità di potenza, o anche una riduzione del numero di moduli in serie. Nella pratica queste soluzioni non sono attuabili a causa della parte extra – urbana del ciclo di guida che comporta correnti di scarica dei supercondensatori dell'ordine dei 500 [A], figura 4.27, una riduzione nel numero, o un incremento della potenza da essi erogata, comporterebbe correnti più elevate e difficilmente gestibili.

La figura 4.26 mostra l'andamento della tensione ai capi dei supercondensatori, in corrispondenza della richiesta di potenza da parte del sistema, nel primo tratto del ciclo.



Figura 4.26 Tensione ai capi del pacco di supercondensatori in corrispondenza della richiesta di potenza

La corrente erogata dai supercondensatori nell'ultimo tratto del ciclo è riportata in figura 4.27. Nell'ultimo tratto del ciclo si ottengono i picchi di corrente più elevati, perché a fronte di una richiesta di potenza pressoché uguale a quella dei tratti precedenti si ha una tensione ai capi del pacco di supercondensatori più bassa, come mostra la figura 4.24.



Figura 4.27 Corrente erogata dai supercondensatori nell'ultimo tratto del ciclo

Visti i risultati delle simulazioni si possono ipotizzare tre possibili scenari per l'impiego dei supercondensatori in sinergia alle batterie:

1. Estendere l'autonomia del veicolo elettrico oltre i 100 [km], fino ad ottenere un SOC minimo per le batterie pari a circa 0,3;

- 2. Mantenere l'autonomia a 100 [km] e alleggerire il compito delle batterie in modo da incrementarne la durata di vita;
- 3. Mantenere l'autonomia a 100 [km] e ridurre la capacità della batteria in modo da ridurre i costi ad essa legati.

Si è scelto di prendere in considerazione il terzo scenario, simulando il comportamento del veicolo con un pacco batterie di capacità complessiva ridotta.

In particolare si è impiegato un sistema di accumulo piombo – acido con capacità di 50 [Ah], cioè l'impiego di due moduli da 25 [Ah] connessi in parallelo. Mantenendo invariata la richiesta di potenza da parte del motore e le limitazioni imposte alla corrente di batteria, la potenza erogata dal pacco supercondensatori è rimasta invariata. In queste condizioni di funzionamento la batteria si scarica in maniera più profonda, infatti, come mostra la figura 4.28, lo stato di carica finale è di 0,29 circa. Questo valore risulta di poco inferiore a quello che si aveva con capacità di 75 [Ah] senza impiego dei supercondensatori, ed è un valore accettabile relativamente al degrado della batteria.



Figura 4.28 Stato di carica della batteria con capacità di 50 [Ah] e supercondensatori

Questo risultato mostra come l'impiego dei supercondensatori permetta di ridurre i costi ed i pesi legati alle batterie, oltre che consentirne un funzionamento più lineare possibile e quindi meno degradante.

CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi è stato incentrato sullo studio delle caratteristiche e sul principio di funzionamento dei supercondensatori, ed in particolare sull'analisi dei modelli circuitali più adatti per descriverne il comportamento.

La precisione di questi modelli è stata valutata attraverso dei test sperimentali condotti su un modulo commerciale di supercondensatori. Tali test sono stati eseguiti al fine di verificare la risposta sia a correnti di alimentazione DC sia a correnti comunque variabili nel tempo.

L'aspetto più significativo emerso dai risultati delle prove di carica a corrente costante è l'incremento della tensione con costante di tempo che aumenta con la tensione ai capi del modulo. Questo aspetto è osservabile dalla variazione della pendenza della caratteristica della tensione. Per questo motivo i modelli circuitali che tengono conto della pseudo – capacità, attraverso un parametro di capacità variabile con la tensione, sono quelli che meglio simulano il comportamento del modulo in condizioni di carica DC.

Per la simulazione del comportamento dinamico, si è, invece, verificata la necessità di inserire diversi paralleli R - C, nel primo ramo, dal momento che permettono di avvicinarsi complessivamente al valore effettivo dell'impedenza complessa.

Per quanto riguarda le applicazioni dei supercondensatori, le simulazioni condotte nell'ultima parte della tesi, mettono in rilievo la convenienza di questa tecnologia, come sistemi di supporto alle batterie elettrochimiche tradizionali soprattutto nell'ambito della trazione elettrica. Dai risultati ottenuti si vede, infatti, che il loro impiego permette di ridurre la richiesta di potenza a carico delle batterie soprattutto in corrispondenza delle accelerazioni che richiedono picchi di potenza in tempi brevi che generalmente danno luogo ad un degrado più rapido delle prestazioni delle batterie. I risultati ottenuti esaminando il funzionamento di un veicolo elettrico su un ciclo di guida standardizzato hanno mostrato la possibilità di una riduzione della capacità della batteria elettrochimica unita ad un impiego meno stressante, aspetto che può portare ad un aumento della vita utile della batteria.

In conclusione si vuole sottolineare come il modello realizzato possa essere particolarizzato anche per altri moduli commerciali eseguendo delle semplici prove ed individuando, da queste, i parametri appropriati. La notevole accuratezza dei risultati permette di impiegare tale modello per studi approfonditi riguardanti diverse soluzioni applicative.

Appendice A



Compact, rugged, fully enclosed splash-proof design

PRODUCT SPECIFICATIONS

ELECTRICAL	BMOD0500 P016 B01	BMOD0500 P016 B02			
Rated Capacitance ¹	500 F	500 F			
Minimum Capacitance, initial ¹	500 F	500F			
Maximum Capacitance, initial ¹	600 F	600 F			
Maximum ESR _{DC} initial ¹	2.1 mΩ	2.1 mΩ			
Test Current for Capacitance and ESR _{DC} ¹	100 A	100 A			
Rated Voltage	16 V	16 V			
Absolute Maximum Voltage ²	17 V	17 V			
Absolute Maximum Current	1,900 A	1,900 A			
Leakage Current at 25°C, maximum (B01 Suffix - VMS 2.0) ³	5.2 mA	N/A			
Leakage Current at 25°C, maximum (B02 Suffix - Passive Balancing) ³	N/A	170 mA			
Maximum Series Voltage	750 V	750 V			
Capacitance of Individual Cells ¹¹	3,000 F	3,000 F			
Maximum Stored Energy, Individual Cell ¹¹	3.0 Wh	3.0 Wh			
Number of Cells	6	6			
TEMPERATURE					
Operating Temperature (Cell Case Temperature)					
Minimum	-40°C	-40°C			
Maximum	65°C	65°C			
Storage Temperature (Stored Uncharged)					
Minimum	-40°C	-40°C			
Maximum	70°C	70°C			

*Results may vary. Additional terms and conditions, including the limited warranty, apply at the time of purchase. See the warranty details for applicable operating and use requirements.



Page 1 (> Document number: 1009363.10 (> maxwell.com

DATASHEET 16V MODULES

PRODUCT SPECIFICATIONS (Cont'd)

PHYSICAL	BMOD0500 P016 B01	BMOD0500 P016 B02
Mass, typical	5.5 kg	5.5 kg
Power Terminals	M8/M10	M8/M10
Recommended Torque - Terminal	20/30 Nm	20/30 Nm
Vibration Specification	SAE J2380	SAE J2380
Shock Specification	SAE J2464	SAE J2464
Environmental Protection	IP65	IP65
Cooling	Natural Convection	Natural Convection
MONITORING / CELL VOLTAGE MAN	AGEMENT	
Internal Temperature Sensor	NTC Thermistor	NTC Thermistor
Temperature Interface	Analog	Analog
Cell Voltage Monitoring	Overvoltage Alarm	N/A
Connector	Deutsch DTM	Deutsch DTM
Cell Voltage Management	VMS 2.0	Passive
POWER & ENERGY		
Usable Specific Power, P ₄ ⁴	2,700 W/kg	2,700 W/kg
Impedance Match Specific Power, P5	5,500 W/kg	5,500 W/kg
Specific Energy, E _{max} ⁶	3.2 Wh/kg	3.2 Wh/kg
Stored Energy, E	18 Wh	18 Wh
SAFETY		
Short Circuit Current, typical (Current possible with short circuit from rated voltage. Do not use as an operating current.)	7,600 A	7,600 A
Certifications	RoHS, UL810a (150 V)	RoHS, UL810a (150 V)
High-Pot Capability ¹²	2,500 VDC	2.500 VDC



Page 2 :> Document number: 1009363.10 :> maxwell.com

DATASHEET 16V MODULES

TYPICAL CHARACTERISTICS

THERMAL CHARACTERISTICS	BMOD0500 P016 B01	BMOD0500 P016 B02	
Thermal Resistance (R _{ca,} All Cell Cases to Ambient), typical ⁸	0.70°C/W	0.70°C/W	
Thermal Capacitance (C _{th}), typical	4,300 J/°C	4,300 J/°C	
Maximum Continuous Current ($\Delta T = 15^{\circ}C$) ⁸	100 A _{RMS}	100 A _{RMS}	
Maximum Continuous Current (ΔT = 40°C) ⁸	160 A _{RMS}	160 A _{rms}	
LIFE			
DC Life at High Temperature ¹ (held continuously at Rated Voltage & Maximum Operating Temperature)	1,500 hours	1,500 hours	
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%	20%	
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%	100%	
Projected DC Life at 25°C1 (held continuously at Rated Voltage)	10 years	10 years	
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%	20%	
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%	100%	
Projected Cycle Life at 25°C ^{1,9,10}	1,000,000 cycles	1,000,000 cycles	
Capacitance Change (% decrease from minimum initial value)	20%	20%	
ESR Change (% increase from maximum initial value)	100%	100%	
Test Current	100 A	100 A	
Shelf Life (Stored uncharged at 25°C)	4 years	4 years	

ESR AND CAPACITANCE VS TEMPERATURE



Page 3 (> Document number: 1009363.10 (> maxwell.com



DATASHEET 16V MODULES

NOTES

- 1. Capacitance and $\mathsf{ESR}_{_{\mathsf{DC}}}$ measured at 25°C using specified test current per waveform below.
- 2. Absolute maximum voltage, non-repeated. Not to exceed 1 second.
- 3. After 72 hours at rated voltage. Initial leakage current can be higher.

4. Per IEC 62391-2,
$$P_d = \frac{0.12V^2}{ESR_{DC} \times mass}$$

5.
$$P_{max} = \frac{V^2}{4 \times ESR_{DC} \times mass}$$

6.
$$E_{max} = \frac{72 \text{ CV}}{3,600 \text{ x mass}}$$

7.
$$E_{\text{stored}} = \frac{\frac{1}{2} \text{ CV}^2}{3,600}$$

8. $\Delta T = I_{RMS}^2 \times ESR \times R_{ca}$

- 9. Cycle using specified test current per waveform below.
- 10. Cycle life varies depending upon application-specific characteristics. Actual results will vary.
- 11. Per United Nations material classification UN3499, all Maxwell ultracapacitors have less than 10 Wh capacity to meet the requirements of Special Provisions 361. Both individual ultracapacitors and modules composed of those ultracapacitors shipped by Maxwell can be transported without being treated as dangerous goods (hazardous materials) under transportation regulations.
- 12. Duration = 60 seconds. Not intended as an operating parameter.



MOUNTING RECOMMENDATIONS

Please refer to the user manual for installation recommendations.

MARKINGS

Products are marked with the following information: Rated capacitance, rated voltage, product number, name of manufacturer, positive and negative terminal, warning marking, serial number.

Page 4 [> Document number: 1009363.10 [> maxwell.com



RINGRAZIAMENTI

Al termine del lavoro di tesi ritengo doveroso rivolgere un grazie immenso ai miei genitori, senza il loro supporto morale ed economico non mi sarebbe stato possibile raggiungere questo importante obiettivo.

Un enorme grazie va a Valentina che mi ha sostenuto e "sopportato" in questi anni, aiutandomi nei momenti più duri e condividendo con me le gioie ed i traguardi raggiunti.

Grazie a mia sorella, una colonna sempre pronta a sostenermi e incoraggiarmi.

Grazie al prof. Andrea Tortella che mi ha seguito e supportato nella realizzazione di questo elaborato.

Grazie ai miei amici, coinquilini e colleghi Enzo e Jacopo, e alla mia amica e coinquilina Michelle, per tutte le giornate e serate passate insieme tra risate e studio.

Grazie alla società Murialdina e a tutti i miei compagni di squadra, perché in questo anno mi hanno permesso di riassaporare la gioia di giocare a calcio e di condividere tanti momenti di vita in campo e fuori.

Grazie alla Vecchia Signora.
Bibliografia e sitografia

- [1] A. F. Zobaa "Energy storage technologies and applications", InTech, 2013
- [2] I. Husain "Electric and Hybrid Vehicles: Design Fundamentals", CRC Press, 2010
- [3] M. Dicorato, G. Forte, M. Trovato "Sistemi di accumulo per la gestione degli impianti eolici", AEIT, Volume 98, Numero 6, Giugno 2011
- [4] E. Micolano, C. Bossi, C. Tornelli "I sistemi di accumulo nelle reti di generazione distribuita", AEIT, Volume 95, Numero 5, Maggio 2008
- [5] M. Urbani, N. Corsi "Confronto tra diversi sistemi di accumulo di energia", 6°
 Congresso Nazionale CRIAF, Atti, Aprile 2006
- [6] A. Laurenti, P. Ribassi "Stato e prospettive di utilizzazione degli SMES", AEIT, Volume 95, Numero 5, Maggio 2008
- [7] R. Hebner, J.Beno, A. Walls "Flywheel batteries come around again", IEEE SPECTRUM, Aprile 2002
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Flywhell, Dicembre 2015
- [9] G. Lodi "Prospettive tecniche dell'accumulo elettrochimico", AEIT, Volume 95, Numero 5, Maggio 2008
- [10] http://it.wikipedia.org/wiki/Batteria_piombo-acido, Dicembre 2015
- [11] M.Ceraolo, S. Di Fraia, P. Pelacchi "Sistemi di accumulo elettrochimico per applicazioni stazionarie" AEIT, Volume 98, Numero 6, Giugno 2011
- [12] http://it.wikipedia.org/wiki/Accumulatore_nichel-cadmio, Dicembre 2015
- [13] http://www.energoclub.it/doceboCms/page/272/Na_S%2C_Zolfo_Sodio, Dicembre 2015
- [14] E. Micolano, C.Bossi, A.Buonarota "Risultati delle prove di laboratorio condotte su accumulatori avanzati", Rapporto CESI, Marzo 2005

- [15] A. Buonarota, P. Magistris, C. Bossi "I sistemi di accumulo: la batteria redox a circolazione di elettrolita. Risultati sperimentali del primo semestre 2002", Rapporto CESI, Luglio 2002
- [16] C. Fărcaş, D. Petreuş, I. Ciocan, N. Palghiţa "Modeling and Simulation of Supercapacitors" SIITME 2009, 15th International Symposium for Design and Technology of Electronics Packages, Settembre 2009
- [17] R. Signorelli, D. C. Ku, J. G. Kassakian, J. E. Schindall "Electrochemical Double – Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures", Proceeding of the IEEE, Volume 97, Numero 11, Novembre 2009
- [18] B. E. Conway "Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications", Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999
- [19] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp "Carbon properties and their role in supercapacitors", Journal of Power Sources 157, Pagine 11-27, 2006
- [20] K. Naoi "Nanohybrid Capacitor: The Next Generation Electrochemical Capacitors", FUEL CELLS 10, Numero 5, Pagine 825-833, 2010
- [21] R. L. Spyker, R. M. Nelms "Classical Equivalent Circuit Parameters for a Double – Layer Capacitor", IEEE Transaction on aerospace and electronic systems, Volume 36, Numero 3, 2000
- [22] R. Faranda, M. Gallina, D. T. Son "A new simplified model of Double Layer Capacitors", International Conference on Clean Electrical Power, Pagine 706-710, 2007
- [23] V. Musolino "Supercapacitor storage systems: modeling, control strategies, application and sizing criteria" PhD Thesis in Electrical Engineering, 2012
- [24] C. J. Chiang, J. L. Yang, W. C. Cheng "Dynamic Modeling of the Electrical and Thermal Behavior of Ultracapacitors", 10th IEEE International Conference on Control and Automation, 2013
- [25] S. Buller, E. Karden, D. Kok, R. W. De Doncker "Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy", IEEE Industry Applications Conference on Control and Automation, 2013

- [26] E. Tironi, V. Musolino "Supercapacitor Characterization in Power Electronic Application: Proposal of a New Model", International Conference on Clean Electrical Power, 2009
- [27] V. Musolino, L. Piegari, E. Tironi "New Full Frequency Range Supercapacitor Model With Easy Identification Procedure", IEEE Transactions on Industrial Electronics, Volume 60, Pagine 112-120, 2012
- [28] F. Rigoni Garola "Sistemi di accumulo dell'energia elettrica per la trazione a fune", Tesi di Laurea Magistrale, 2008
- [29] R. Kotz, M. Carlen "Principles and application of electrochemical capacitors", Electrochimica Acta 45, Pagine 2483-2498, 2000
- [30] D. Iannuzzi "Improvement of the Energy Recovery of Traction Electrical Drives using Supercapacitors", 13th Power Electronics and Motion Control Conference, Pagine 1469-1474, 2008
- [31] P. Srithorn, M. Summer, L. Yao, R. Parashar "A STATCOM with Supercapacitors for Enhanced Power System Stability", 4th IET Conference on Power Electronics, Machines and Drives, Pagine 96-100, 2008
- [32] P. Vodapalli, T. Rama Subba Reddy, S. Tara Kalyani, P. B. Kardikar, Application of Supercapacitor in enhancing power quality of UPQC for a three phase balanced/unbalanced loads", Journal of electrical engineering, Volume 14, 2014
- [33] http://www.maxwell.com/blog/advantages-ultracapacitors-wind-turbinesystems, Aprile 2016
- [34] A. Esmaili, A. Nasiri "Power Smoothing and Power Ramp Control for Wind Energy Using Energy Storage", IEEE Energy Conversion Congress and Exposition, Pagine 922-927, 2011
- [35] http://www.sourceforge.net/projects/adv-vehicle-sim, Aprile 2016