



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**MODELLAZIONE, SVILUPPO E VALIDAZIONE
SPERIMENTALE DI UN SISTEMA DI ACCUMULO ELETTRICO
AL LITIO**

**MODELING, DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL
VALIDATION OF A LITHIUM ELECTRIC ACCUMULATION
SYSTEM**

Relatore:
Prof. Comodi Gabriele

Laureando:
Francesco Conquista

Correlatore:
Ing. Antonio Ranalli

ANNO ACCADEMICO 2018/2019

*A Babbo e Mamma, a Michela, ad Alessandra,
a nonna Gabriella, per sempre nel mio cuore.*

INDICE

INDICE DELLE FIGURE	IV
SOMMARIO	X
ABSTRACT	XII
CAPITOLO 1: BATTERIE AL LITIO	1
1.1 BATTERIE LITIO-IONE.....	5
1.2 BATTERIE LITIO-METALLICO	14
1.3 COMPORTAMENTO DURANTE LA SCARICA	18
1.4 COMPORTAMENTO DURANTE LA CARICA.....	23
1.5 PARAMETRI CARATTERISTICI DI UNA CELLA.....	27
1.6 ALGORITMO MIXED PER LA STIMA DEL SOC.....	31
1.7 DALLA CELLA ALLA BATTERIA.....	37
1.8 BATTERY MANAGEMENT SYSTEM (BMS)	40
1.9 MODELLI PRESENTATI IN LETTERATURA	50
1.10 CONCETTI IMPORTANTI PRESENTI AI CAPI DEI MORSETTI DI UNA CELLA AL LITIO	72
1.11 SCHEMA DI FUNZIONAMENTO COMPLESSIVO CIRCUITALE.....	76
1.12 FENOMENI CHIMICO-FISICI MODELLATI DAI COMPONENTI DEL MODELLO CIRCUITALE ELETTRICO.....	79
CAPITOLO 2: MODELLO TERMICO DI UN MODULO AL LITIO	83
2.1 TEORIA ALLA BASE DELLO STUDIO TERMICO	84
2.2 FOGLIO DI CALCOLO PER SELEZIONE DELLE CELLE.....	90
2.3 ANALISI TERMICA MEDIANTE FOGLIO DI CALCOLO MICROSOFT EXCEL.....	97
2.4 ANALISI TERMICA MEDIANTE SOFTWARE MATLAB R2019A	107
2.5 ANALISI TERMICA MEDIANTE SOFTWARE ANSYS FLUENT 2019 R1.....	114
2.6 CONSIDERAZIONI SULLE ANALISI ESEGUITE.....	120
CAPITOLO 3: MODELLO ELETTRICO CIRCUITALE DEL PACCO BATTERIA	121
3.1 MODELLO ELETTRICO CIRCUITALE	122
3.2 MODELLO TERMICO	130

3.3	CODICI MATLAB UTILI ALLA SIMULAZIONE DELLA BATTERIA	131
CAPITOLO 4:	MODELLAZIONE CAD DELLE BATTERIE	143
4.1	MODELLAZIONE DEL "BLOCCO TEST CELLE"	143
4.2	MODELLAZIONE DELLA BATTERIA DA 36 V	145
4.3	MODELLAZIONE DELLA BATTERIA DA 48 V	151
CAPITOLO 5:	REALIZZAZIONE E TEST DELLA BATTERIA DA 36V	157
5.1	ASSEMBLAGGIO BATTERIA.....	157
5.2	TEST DI CARICA E SCARICA.....	165
CAPITOLO 6:	DISCUSSIONI E CONCLUSIONI	179
BIBLIOGRAFIA.....		183
RINGRAZIAMENTI.....		189

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1: Movimento degli ioni e degli elettroni all'interno della cella	2
Figura 1.2: Rapporto energia specifica- densità energetica nelle primary batteries (i) e secondary batteries (ii)	3
Figura 1.3: Grafico Ragone di dispositivi elettrochimici	4
Figura 1.4: Cella a bottone (a), Cella Cilindrica (b), Cella Prismatica (c)	5
Figura 1.5: Rapporto capacità – potenziale tra i vari materiali anodici delle batterie Litio-Ioni	9
Figura 1.6: Processo di carica e scarica di una batteria Litio-Ione	14
Figura 1.7: Formazione dendriti	15
Figura 1.8: Struttura di una batteria al litio metallico	16
Figura 1.9: Grafici a ragnò delle varie chimiche di cella.....	18
Figura 1.10: Andamento tensione accumulatore.....	19
Figura 1.11: Confronto curve di scarica fra cella alcalina e cella al litio	20
Figura 1.12: Andamento della tensione in funzione dello stato si scarica	21
Figura 1.13: Andamento della temperatura durante la scarica.....	22
Figura 1.14: Andamento di tensione e corrente durante la carica.....	24
Figura 1.15: Fattori responsabili dell'invecchiamento della cella	26
Figura 1.16: Fattori mediante i quali si può stimare il degrado temporale della cella.....	27
Figura 1.17: Profilo e SOC della corrente di test.....	31
Figura 1.18: Comportamento dell'algoritmo Coulumb-Counting in relazione al test di riferimento.....	33
Figura 1.19: Relazione OCV-SOC.....	34

Figura 1.20: Grafico del SOC ottenuto mediante il metodo model-based.....	35
Figura 1.21: Rappresentazione a blocchi dell’algoritmo mixed	36
Figura 1.22: Comportamento dell’algoritmo mixed	37
Figura 1.23: Possibili collegamenti della cella al litio.....	39
Figura 1.24: Architettura di un BMS modulare	41
Figura 1.25: Sbilanciamento delle celle in un pacco batterie al litio.....	44
Figura 1.26: Equalizzazione passiva.....	46
Figura 1.27: Equalizzazione attiva a spostamento di carica di tipo flying capacitor (prima variante).....	47
Figura 1.28: Equalizzazione attiva a spostamento di carica di tipo flying capacitor (seconda variante)	48
Figura 1.29: Equalizzazione attiva a convertitori di energia “swiched transformer”	49
Figura 1.30: Equalizzazione attiva a convertitori di energia “shared transformer”	49
Figura 1.31: Equalizzazione attiva a convertitori di energia con variante di un trasformatore per ogni cella	50
Figura 1.32: Precisione VS costo computazionale dei modelli di batteria	51
Figura 1.33: Struttura fisica di una batteria agli ioni di litio.....	52
Figura 1.34: Modello KiBaM	55
Figura 1.35: Modello a diffusione	58
Figura 1.36: Modello stocastico base	60
Figura 1.37: Modello stocastico esteso	62
Figura 1.38: Modello stocastico in unione al modello KiBaM.....	63
Figura 1.39: Modello RINT	65
Figura 1.40: Modello RC	66
Figura 1.41: Modello di Thevenin	67
Figura 1.42: Modello PNGV	68

Figura 1.43: Modello DP	69
Figura 1.44: Hybrid battery model	70
Figura 1.45: Modello circuitale DP di una batteria al litio, con l'aggiunta del fenomeno dell'autoscarica, dell'invecchiamento e dell'isteresi.	71
Figura 1.46: OCV VS SOC.....	73
Figura 1.47: Recovery Effect.....	74
Figura 1.48: Rate discharge effect	75
Figura 1.49: Schema a blocchi del modello elettrico.....	76
Figura 1.50: Modello termico	77
Figura 1.51: Schema a blocchi con modello termico ed elettrico.....	78
Figura 1.52: Schema con 3 rami RC.....	80
Figura 1.53: Modello del circuito elettrico equivalente (EECM) di una batteria al litio	81
Figura 2.1: Scambiatore a fasci tubieri	85
Figura 2.2: Configurazione geometrica allineata (a) o staggered (b)	86
Figura 2.3: Schema grafico di scambio termico	89
Figura 2.4: Misuratore di impedenza HIOKI BT 4560.....	91
Figura 2.5: Grafico tensione celle VS n° celle.....	94
Figura 2.6: Grafico frequenza tensione VS ampiezza classe.....	94
Figura 2.7: Grafico impedenza celle VS n° celle.....	96
Figura 2.8: Grafico frequenza impedenza VS ampiezza classe.....	96
Figura 2.9: Modello 3D del modulo studiato.....	97
Figura 2.10: Immagine del Solutore di Excel	98
Figura 2.11: Grafico velocità aria VS temperatura cella	102
Figura 2.12: Grafico temperatura aria VS temperatura cella	102
Figura 2.13: Grafico della temperatura dell'aria e delle celle ottenuto mediante Excel	105
Figura 2.14: Macro per il calcolo delle temperature in funzione della penetrazione	

dell'aria.....	105
Figura 2.15: Warning di temperatura	106
Figura 2.16: Grafico di temperatura aria e temperatura delle celle ottenuto attraverso Matlab (soluzione numerica)	109
Figura 2.17: Grafico di temperatura aria e temperatura delle celle ottenuto attraverso Matlab (soluzione analitica).....	112
Figura 2.18: Geometria oggetto di studio	114
Figura 2.19: Particolare della griglia di calcolo.....	115
Figura 2.20: Parametri del modello di turbolenza	116
Figura 2.21: Condizioni al contorno in ingresso al dominio	117
Figura 2.22: Condizione al contorno sulla parete di scambio termico	117
Figura 2.23: Condizione al contorno all'uscita del dominio	118
Figura 2.24: Grafico dei residui vs numero di iterazioni	118
Figura 2.25: Andamento della temperatura nel dominio fluido.....	119
Figura 2.26: Rette della temperatura dell'aria e della cella.....	119
Figura 2.27: Grafico della temperatura dell'aria e della cella ottenuto mediante Ansys Fluent	120
Figura 3.1: Batteria completa di circuito per la carica.....	122
Figura 3.2: Andamento della tensione e della corrente.....	123
Figura 3.3: Celle collegate in serie e in parallelo e controllo logico della carica	124
Figura 3.4: Logica di balancing	125
Figura 3.5: Blocco OCV e grafici	126
Figura 3.6: Grafico di temperatura dei due paralleli.....	127
Figura 3.7: Grafici di tensione dei paralleli e corrente delle celle	127
Figura 3.8: Grafico dello Stato di Carica delle celle.....	128
Figura 3.9: Blocco del modello della singola cella.....	128
Figura 3.10: Effetti termici delle celle	129
Figura 3.11: Trasferimento di calore per flusso termico convettivo	129

Figura 3.12: Modello termico della batteria	130
Figura 3.13: Grafici di velocità, portata in massa e temperatura dell'aria che circola nel pacco	131
Figura 3.14: Impulsi di scarica con grafici di voltaggio, corrente e SOC	138
Figura 3.15: Suddivisione del grafico in singoli oggetti di impulso.....	139
Figura 3.16: Particolare di un impulso.....	139
Figura 3.17: Confronto fra impulso sperimentale e simulato	141
Figura 4.1: Morsetto di blocco della cella	144
Figura 4.2: Esploso del morsetto di blocco della cella	145
Figura 4.3: Batteria 10S4P	146
Figura 4.4: Interno della batteria.....	147
Figura 4.5: Modulo della batteria	148
Figura 4.6: Piastra di sostegno delle celle.....	149
Figura 4.7: Esploso della batteria 10S4P	150
Figura 4.8: Render della batteria 10S4P	151
Figura 4.9: Batteria 13S12P	152
Figura 4.10: Interno della batteria 13S12P	153
Figura 4.11: Modulo della batteria.....	154
Figura 4.12: Piastra di sostegno della batteria	155
Figura 4.13: Esploso della Batteria 13S12P	155
Figura 4.14: Render della Batteria 13S12P	156
Figura 5.1: Case e piastre di sostegno delle celle della batteria	158
Figura 5.2: Piastre di sostegno delle celle della batteria.....	158
Figura 5.3: Struttura dei moduli.....	159
Figura 5.4:Placchette di connessione delle celle	160
Figura 5.5: Saldatrice a punti TRE.CI	160
Figura 5.6: Saldatura delle piastrine sulle celle	161
Figura 5.7: Collegamento dei paralleli al BMS	161

Figura 5.8: Sonde di temperatura.....	162
Figura 5.9: Schema di collegamento del BMS	162
Figura 5.10: Coperchi di chiusura con guaina	164
Figura 5.11: Immagine della batteria 10S4P completamente realizzata	164
Figura 5.12: Chroma Battery tester.....	165
Figura 5.13: Editor di carica CCCV a 5 A e 42 V.....	166
Figura 5.14: Executor del software di Chroma.....	168
Figura 5.15: Grafico di tensione, capacità e corrente durante la carica CCCV a 5A	169
Figura 5.16: Editor di scarica a corrente costante di 10 A	170
Figura 5.17: Grafico di tensione, corrente e capacità della scarica a 10 A.....	171
Figura 5.18: Editor del test di carica CCCV a 5.9 A.....	172
Figura 5.19: Grafico di tensione, corrente e capacità della carica a 5.9 A.....	172
Figura 5.20: Editor di scarica standard a 2.72 A (0.2C).....	173
Figura 5.21: Grafico di tensione, corrente e capacità della scarica standard a 2.72 A (0.2C)	174
Figura 5.22: Editor della scarica a corrente costante di 20 A	175
Figura 5.23: Grafico di corrente, tensione e capacità della scarica a 20 A.....	175
Figura 5.24: Editor della scarica a corrente costante di 40 A	176
Figura 5.25: Grafico di corrente, tensione e capacità della scarica a 40 A.....	177

SOMMARIO

Lo studio delle batterie al litio oggetto di questa tesi, si concentra sugli aspetti più importanti e delicati di un accumulatore di questo tipo, modellando, sviluppando e validando sperimentalmente i concetti teorici.

Essendo la temperatura un fattore che gioca un ruolo importantissimo nelle celle al litio, viene eseguita un'analisi termica ipotizzando uno scambio termico convettivo tra l'aria ed un pacco batterie di dieci serie, ognuna delle quali composta da due paralleli. Il modello viene eseguito mediante tre diversi software: Excel, Matlab e Ansys Fluent.

Al fine di poter eseguire dei pre-test in totale sicurezza, è necessario un modello che simuli la batteria nel suo complesso. Tra le varie opzioni che verranno proposte è stato scelto il modello circuitale elettrico. Viene quindi eseguita una simulazione di carica della batteria mediante software Simulink e Matlab. Al modello elettrico proposto viene anche affiancato il modello termico precedentemente generato.

I modelli CAD realizzati servono per ottenere il miglior layout per gli accumulatori e, inoltre, sono un mezzo estremamente utile per affiancare l'operatore in fase di montaggio del pacco. Sono proposti due modelli CAD, uno per una batteria da 36 V e 500 Wh e uno per un accumulatore da 48 V e 2000 Wh.

La batteria da 36 V viene realizzata ed assemblata per poter permettere l'esecuzione dei test di verifica.

Vengono così eseguiti i test mediante il battery tester "Chroma". Sono eseguite diverse cariche e scariche per verificare il corretto funzionamento della batteria.

ABSTRACT

The study of lithium batteries object of this thesis, focuses on the most important and delicate aspects of an accumulator of this type, modeling, developing and experimentally validating the theoretical concepts.

Since temperature is a factor that plays a very important role in lithium cells, a thermal analysis is performed assuming a convective heat exchange between the air and a battery pack of ten series, each of which consists of two parallels. The model is run using three different software: Excel, Matlab and Ansys Fluent.

In order to be able to perform pre-tests in complete safety, a model that simulates the battery as a whole is required. Among the various options that will be proposed, the electrical circuit model was chosen. A battery charge simulation is then performed using Simulink and Matlab software. The thermal model previously generated is also added to the electric model proposed.

The CAD models created are used to obtain the best layout for the accumulators and, moreover, they are an extremely useful means to assist the operator during the assembly of the package. Two CAD models are proposed, one for a 36 V and 500 Wh battery and one for a 48 V and 2000 Wh accumulator.

The 36 V battery is made and assembled to allow the execution of verification tests.

The tests are thus carried out using the "Chroma" battey tester. Various charges and discharges are performed to check the correct operation of the battery.

INTRODUZIONE

Tesi avvalorate da basi scientifiche hanno recentemente dimostrato che i cambiamenti climatici del 21° secolo sono legati all'attività umana. La conseguenza più grave è il surriscaldamento globale, il quale è dovuto alle emissioni di CO₂. Questo gas è prodotto principalmente dalla combustione di materie prime fossili (carbone, petrolio, ecc.) per la produzione di energia e per il trasporto. L'incremento nell'utilizzo delle energie rinnovabili è una possibile soluzione per ridurre le emissioni dannose. Grazie a queste considerazioni la green-economy non è più un'idea ma realtà.

Le batterie sono tra le tecnologie chiave per ottenere una profonda decarbonizzazione del sistema energetico europeo (e Mondiale), in particolare nel settore dei trasporti (con la mobilità elettrica) e nel settore dell'energia elettrica (con l'accumulo di fonti energetiche rinnovabili intermittenti). Nel prossimo futuro, avremo bisogno di nuove generazioni di batterie ad altissime prestazioni, affidabili, sicure, sostenibili e convenienti. La competizione per sviluppare le future tecnologie delle batterie è già intensa, ma ancora molto aperta.

Per quanto riguarda il settore dei trasporti, alla fine del diciannovesimo secolo, sono stati prodotti i primi veicoli elettrici. La tecnologia elettrica è stata, però, soppiantata dai veicoli a combustione interna. Tuttavia, alla fine del ventesimo

secolo, gli studi sui veicoli elettrici (EV) sono fortemente ripartiti proponendo al panorama Mondiale nuovi tipi di veicoli elettrici:

- FHEV (full hybrid electric veichle): presenta un motore a combustione interna ed un motore elettrico che lavorano in parallelo, può viaggiare esclusivamente con trazione elettrica solo per brevi distanze.

- PHEV (plug-in hybrid electric veichle): si tratta di un veicolo ibrido con una grande batteria la quale può essere ricaricata dalla rete elettrica e che consente di percorrere grandi distanze nella sola modalità elettrica.

- EREV (extended range electric veichle): un motore a combustione interna ed un motore elettrico lavorano in serie. Si tratta di un veicolo con un motore a combustione ed un generatore che ricarica la batteria. Questo sistema consente di ottenere range più elevati rispetto al veicolo elettrico tradizionale.

- BEV (battery electric veichle): non utilizza il motore a combustione. Il motore elettrico viene alimentato dalla sola energia presente nella batteria, ricaricata esclusivamente dalla rete elettrica.

- FCEV (fuel celle electric veichle): il carburante, tipicamente idrogeno, viene utilizzato a bordo del veicolo tramite un insieme di fuel-cell per generare elettricità per il motore elettrico.

I vantaggi nell'uso di batterie agli ioni di litio sono tanti.

Sono circa il 30% più leggere di quelle al piombo (VRLA) e significativamente più piccole. Caratteristiche che comportano almeno due tipi di benefici: primo fra tutti la possibilità di immagazzinare una quantità maggiore di energia nello stesso spazio. Oppure la stessa quantità di elettricità in uno spazio più piccolo.

Inoltre, le batterie agli ioni di litio possono resistere alle fluttuazioni della temperatura meglio delle batterie VRLA, rendendole più adatte a luoghi con temperature più elevate.

Un grande punto a loro favore sta nel fatto che non soffrono dell'effetto memoria: possono essere utilizzate anche a distanza di mesi. Pur perdendo parte del loro potenziale, l'eccessivo non utilizzo non comporta una perdita di carica considerevole in relazione alle batterie tradizionali che, se non utilizzate per lo stesso lasso di tempo, arrivano a perdere anche il 50% della loro carica.

Eppure, nonostante questi vantaggi, gli accumulatori di oggi non durano quanto si vorrebbe. La loro durata oggi è decisamente inferiore rispetto alle classiche NI-

Mh o alle batterie al piombo, più longeve ma con il problema dell'effetto memoria e dalla minore costanza della loro efficienza.

Per i veicoli elettrici a batteria (BEV), ad oggi, ci sono limiti dovuti agli elevati costi iniziali (principalmente per via del costo delle batterie), all'autonomia limitata e agli elevati tempi necessari per le ricariche (non si ricaricano nel tempo di un pieno di benzina), anche se, ad oggi, nel settore automotive si è passati dalle decine di chilometri di autonomia alle centinaia.

Questo quadro è contornato da un limitato numero di infrastrutture di ricarica, situazione che non aiuta affatto la penetrazione delle Li-On batteries.

Per le batterie al litio in generale quello della temperatura è uno degli aspetti che, ad oggi, costituisce uno svantaggio o, perlomeno, un fattore di rischio; essendo infatti il litio un metallo alcalino (e quindi pericoloso ed infiammabile), un'esposizione della batteria (e quindi del dispositivo) ad alte temperature le rende particolarmente soggette ad esplosioni.

Il sole e il calore possono essere considerati i peggiori nemici degli accumulatori al litio perché contribuiscono in modo consistente ad accelerarne il naturale invecchiamento. Se quindi lasciare, di per sé, una batteria attaccata al suo caricabatteria per un periodo eccessivamente lungo non presenta particolari

problemi in merito alla sua ricarica, lo stesso non si può dire riguardo ad eventuali sbalzi di corrente o di cortocircuiti, situazioni che possono seriamente minarne l'integrità. Un altro limite delle batterie al litio è la necessità di essere utilizzate spesso, si mantengono in salute se vengono utilizzate con frequenza; inoltre hanno una data di scadenza, indipendente dall'uso che se ne fa. Un uso saggio e corretto, limitando le situazioni di stress estremo, può sicuramente giovare alla loro performance, ma certamente non ne "allunga la vita" oltre la naturale scadenza.

Come ultimo tallone di Achille, ma non per importanza, va sottolineato che attualmente il costo delle batterie al litio è decisamente superiore rispetto a quelle tradizionali. Se se ne fa un paragone con le batterie al piombo, si può verificare queste, a parità di capacità, oggi costano circa 4 volte di più.

Se oggi il consiglio è quello di usare le batterie tradizionali (piombo/nichel) nei casi di consumi quotidiani variabili (ad esempio nell'uso domestico) e quelle al litio nelle situazioni in cui l'uso sia saltuario, con carichi di bassa potenza (es. tablet, cellulari), si suppone che nel futuro, in virtù del grande aumento della produzione di idrossido di litio (che comporterà un costante e continuo calo dei prezzi) le batterie al litio saranno sempre più presenti nella nostre abitudini quotidiane.

Per far sì che le batterie siano protagoniste nel mercato globale dovranno essere inoltre incrementate la densità energetica ed in generale l'efficienza del battery-pack.

CAPITOLO 1: Batterie al Litio

L'energia elettrica, come noto, non si presta ad essere accumulata in quanto tale e, generalmente, deve essere prodotta nel momento stesso in cui viene consumata. L'esigenza, tuttavia, di bilanciare la produzione e la domanda, di ottimizzare l'uso del parco di generazione, di garantire la qualità della fornitura, oppure di garantire l'affidabilità di alcuni servizi ed utilizzi particolari, comporta la necessità di accumulare l'energia elettrica, sotto qualche altra forma di energia. Le applicazioni dei sistemi di accumulo elettrochimico per l'elettronica di consumo e lo sviluppo del veicolo elettrico hanno dato un forte slancio al miglioramento delle batterie e accanto alle tradizionali batterie piombo-acido si sono sviluppate una grande varietà di tecnologie con prestazioni molto interessanti, su tutte le batterie litio-ioni.

In generale una batteria è un dispositivo capace di convertire energia chimica, prodotta tramite una ossidoriduzione, direttamente in energia elettrica. Tale reazione coinvolge il transito di elettroni da una superficie ad un'altra, mediante un particolare circuito elettrico (Figura 1.1). L'unità di base è la cella elettrochimica: tante di queste celle connesse in serie/parallelo in funzione del valore di capacità e di tensione da generare costituiscono una batteria. La cella è composta dai seguenti componenti [1], [2], [3], [4]:

- **L'anodo** è l'elettrodo riducente: cede elettroni al circuito esterno, ossidandosi durante la reazione redox.

- **Il catodo** è l'elettrodo ossidante: accetta elettroni dal circuito esterno, riducendosi durante la reazione redox.
- **L'elettrolita** si trova all'interno della cella e provvede al trasferimento di carica tra l'anodo ed il catodo. Esso deve avere una buona conducibilità ionica ma non deve condurre elettricamente altrimenti creerebbe un corto circuito tra anodo e catodo; in più, non deve reagire con le cariche elettriche e deve far sì che le sue proprietà siano stabili al variare della temperatura, oltre ad avere bassi costi.

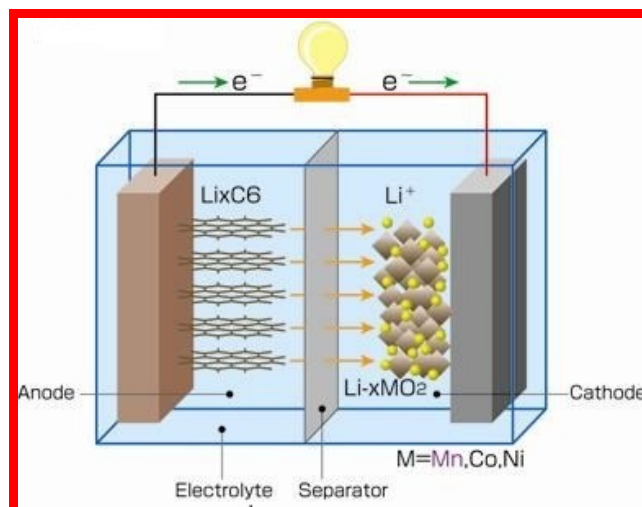
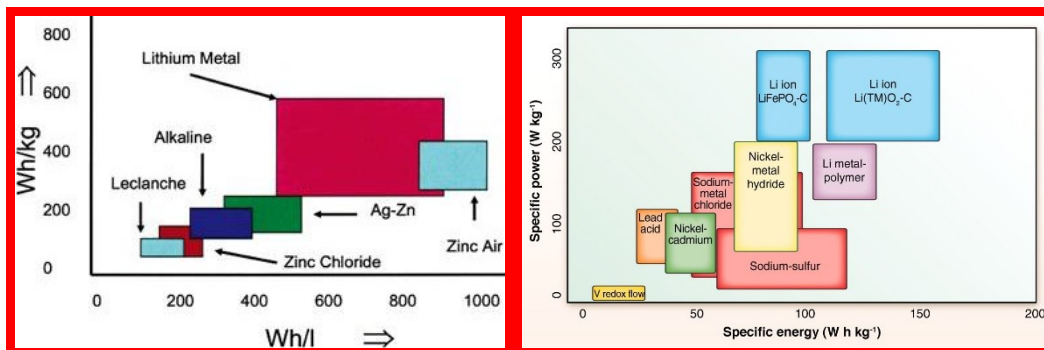


Figura 1.1: Movimento degli ioni e degli elettroni all'interno della cella

Le batterie non ricaricabili (primary batteries) hanno un'energia specifica maggiore di quelle ricaricabili (secondary batteries) (Figura 1.2).



(i)

(ii)

Figura 1.2: Rapporto energia specifica- densità energetica nelle primary batteries (i) e secondary batteries (ii)

Inoltre, per capire quale batteria adottare in funzione dell'utilizzo, si può far riferimento al diagramma illustrato in Figura 1.3.

Gli accumuli più adatti per applicazioni che richiedono una elevata potenza per poco tempo sono i super condensatori. Viceversa, per le applicazioni caratterizzate da basse potenze per tempi più lunghi gli accumuli più adeguati sono le celle a combustibile. Infine, per le applicazioni intermedie, dove si vuole un'elevata energia ma d'altro canto avere anche una modesta potenza, gli accumuli da adottare sono le batterie al litio, [3];

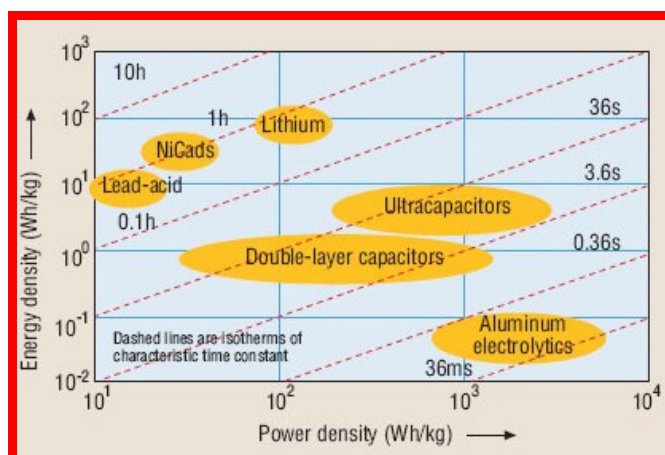


Figura 1.3: Grafico Ragone di dispositivi elettrochimici

In commercio esistono moltissimi tipi di accumulatori al litio che differiscono tra loro per materiali elettrodi e/o elettrolitici. L'unico elemento che unisce queste batterie è lo ione portatore della carica elettrica (ione Litio, Li^+). Il litio è l'elemento avente il potenziale più negativo ($E^0 = -3.045 \text{ V}$) e quindi, accoppiandolo a un altro elemento si ottiene una elevata differenza di potenziale, che è direttamente proporzionale all'energia di una cella. Il litio è un metallo alcalino, terzo elemento della scala periodica, con un modesto peso atomico, alta densità di energia [Wh/l] e una notevole reattività. Le batterie al litio vengono distinte in due principali categorie: al Litio-Metallico, oppure al Litio-Ione.

Le prime soffrono di gravi problemi di sicurezza legati all'elevata reattività del Litio, mentre le batterie al Litio-Ione non contengono Litio in forma metallica in nessuno dei due elettrodi, garantendo così una maggiore sicurezza (a parità di energia specifica) [5], [6].

1.1 Batterie Litio-Ione

Le batterie Litio-Ioni hanno un'energia specifica che varia tra 100 – 180 Wh/kg ed una densità di energia tra 200 – 380 Wh/l (Figura 1.2-(ii)). Per quanto riguarda la potenza, essa dipende dal tipo di utilizzo che deve fare la batteria. Nel caso si considerasse una batteria per applicazioni di potenza, la potenza specifica può arrivare a valori di picco pari a 2000 W/kg.

Le celle Ioni Litio possono avere le seguenti strutture:

- A bottone (Figura 1.4 (a));
- Cilindrica (Figura 1.4 (b));
- Prismatica (Figura 1.4 (c)).

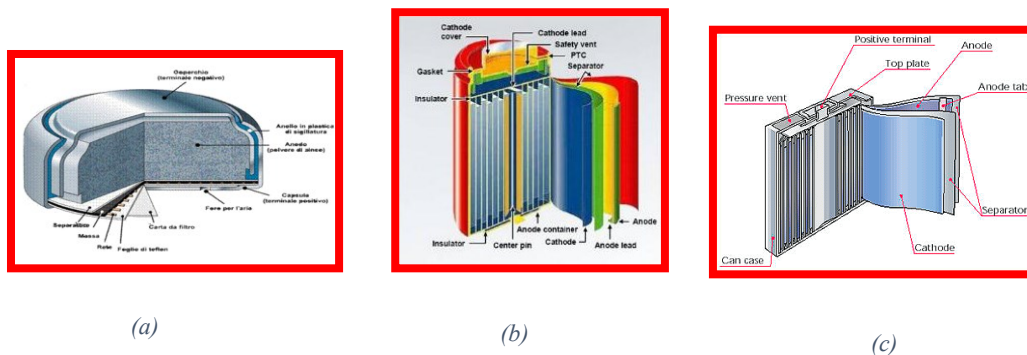


Figura 1.4: Cella a bottone (a), Cella Cilindrica (b), Cella Prismatica (c)

La struttura a bottone è utilizzata principalmente per le batterie con capacità molto piccole, la struttura cilindrica permette di ottenere una vita utile superiore con un costo di realizzazione contenuto rispetto alle batterie prismatiche che invece sono più adatte a formare moduli, grazie alla loro struttura che favorisce la dispersione del calore (a parità di volume la superficie di scambio termico è maggiore).

Combinando in modo opportuno i vari materiali anodici e catodici si possono ottenere le caratteristiche della batteria volute come la tensione di lavoro e la capacità specifica, [7], [8], [9].

Nelle batterie Litio-Ione *il catodo* è solitamente costituito da un ossido litiato (LiTMO_2 con $TM = \text{Co, Ni, Mn}$), oppure da ferro fosfato (LiFePO_4). I primi garantiscono una struttura a strati o a tunnel dove gli ioni litio possono essere inseriti ed estratti facilmente, ma presentano minore affidabilità e sicurezza rispetto al Ferro Fosfato. Le caratteristiche che contraddistinguono di suddetti materiali catodici sono:

- **Il diossido di cobalto (LiCoO_2)** che è stato il materiale catodico più ampiamente usato per molti anni. Possiede una buona capacità di accumulare gli ioni litio, una buona reversibilità elettrochimica, fornisce una densità di energia ed un numero di cicli moderati, ha un'adeguata stabilità chimica ed una buona stabilità termica. Il

diossido di cobalto, però, è termicamente meno stabile rispetto ad altri ossidi metallici o al fosfato e ciò lo rende altamente combustibile in caso di estreme condizioni d'uso.

Inoltre, è relativamente più costoso per kWh di energia accumulata rispetto ad altri ossidi. Queste caratteristiche lo rendono inadatto all'uso veicolare.

- La tecnologia basata sul *ferro fosfato*, denominato LFP, possiede una elevata stabilità termica e chimica che fornisce caratteristiche di maggior sicurezza rispetto alle altre tecnologie litio-ione. Le celle ferro fosfato sono incombustibili, nell'eventualità di errori di gestione durante la carica o scarica, sono più stabili in condizioni di sovraccarico o di corto circuito e possono resistere ad alte temperature. Quando avviene un abuso, il materiale catodico a base di fosfato non rilascia ossigeno, non brucia ed è molto meno suscettibile ad un aumento incontrollato della temperatura.

Le celle ferro fosfato hanno una densità di energia inferiore a quelle al cobalto. In compenso possono sopportare correnti più elevate e quindi potenze maggiori. Inoltre, offrono una vita più lunga e costituiscono un significativo miglioramento in termini di costo, sicurezza e tossicità.

- *L'ossido di Manganese Spinello ($LiMn_2O_4$ o, più propriamente, $Li_xMn_{2-x}O_4$)*, denominato LMO, rispetto alle chimiche basate sul cobalto è termicamente e chimicamente più stabile, in virtù della stabilità intrinseca della sua struttura cristallina, ed ha una potenza superiore, grazie alla migliore capacità d'inserzione dello ione litio nella struttura. Invece la densità di energia e il numero di cicli di vita sono inferiori. Il Manganese, a differenza del cobalto, è un materiale catodico sicuro e rispettoso dell'ambiente. Un'altra caratteristica del LMO, è che ha costi relativamente bassi.
- *L'ossido di nichel ($LiNiO_2$)* ha una capacità specifica ed un potenziale molto più alti rispetto al cobalto, ma ha molti problemi di sicurezza ed è molto meno stabile. Per ottenere un compromesso di prestazioni, costo e sicurezza può essere stabilizzato con aggiunta di cobalto ed alluminio, formando il composto $LiNiCoAlO_2$, chiamato NCA, oppure cobalto e manganese formando il composto $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, sufficientemente stabili per essere usati negli accumulatori. Complessivamente la capacità e la densità di energia sono superiori a quelle del ferro fosfato e del diossido di cobalto. In termini di densità di potenza le prestazioni

elettrochimiche sono migliori di quelle del LiCoO_2 , ma non sono così alte come quelle del LiFePO_4 .

L'anodo è generalmente costituito da grafite allo stato litiato, in cui ogni atomo è legato ad altri tre in un piano composto da anelli esagonali fusi assieme, i quali uniti alla delocalizzazione della nuvola elettronica conducono elettricità.

Un anodo ideale per la batteria agli ioni di litio dovrebbe soddisfare i requisiti di elevata capacità gravimetrica e volumetrica reversibile; un basso potenziale contro i materiali catodici; capacità elevata; lunga vita utile; a basso costo; eccellente tolleranza agli abusi; e compatibilità ambientale.

I potenziali redox rispetto a Li / Li^+ e la corrispondente capacità specifica di questi materiali sono mostrati in Figura 1.5, che mostra chiaramente come la selezione di materiali anodici adatti ha un impatto significativo sul miglioramento della densità energetica della cella agli ioni di litio, [10].

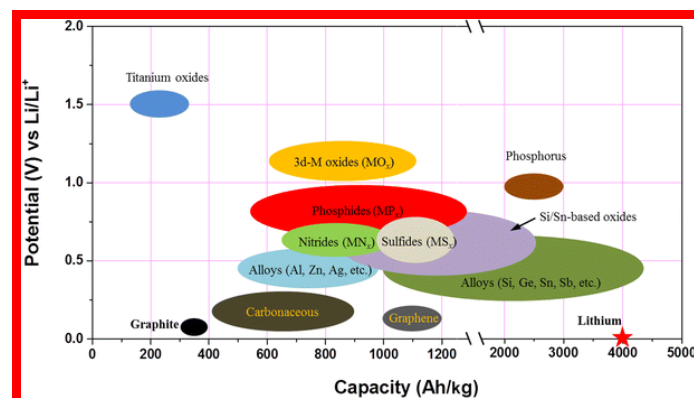


Figura 1.5: Rapporto capacità – potenziale tra i vari materiali anodici delle batterie Litio-Ioni

I vari tipi di materiali anodici e le loro caratteristiche sono di seguito elencate:

- **La grafite** presenta una struttura a strati, con piani di atomi disposti in strutture esagonali fortemente legati tra loro, mentre i vari piani sono tenuti assieme da legami deboli. Dal momento che gli ioni di Litio si legano più debolmente alla grafite che agli ossidi metallici, il loro spostamento verso il catodo durante la scarica è energeticamente favorito.

Durante la carica questa tendenza è invertita.

- **Il Titanato di litio ($Li_4Ti_5O_{12}$)** è denominato anche LFO. E' un anodo compatibile con tutte le tipologie di catodo suddette, ma è generalmente usato in congiunzione con materiali a base di manganese. LFO offre potenza elevata combinata con un ampio range delle temperature di esercizio dovuto ad una grande stabilità termica, ed è considerato un'alternativa più sicura all'anodo in grafite. Esso possiede accelerati tempi di ricarica, ed una lunga vita dell'accumulatore rispetto alle batterie di altre tecnologie. Non avviene alcuna interazione indesiderata con l'elettrolita; questo consente alla batteria di essere caricata molto rapidamente, senza il rischio di corto circuiti o fuga termica, però, l'energia delle batterie

con questo tipo di anodo risulta essere leggermente inferiore rispetto a quella delle batterie con anodo basato sulla grafite.

L'elettrolita può essere liquido oppure polimerico. Il primo è composto tipicamente da sali di litio, come l'esafluorofosfato di litio (LiPF₆), disciolti in una miscela di solventi organici (carbonato di dimetile e di etilene). A causa della bassa conducibilità degli elettroliti organici, solamente se si usano elettrodi e separatori molto più sottili rispetto a quelli usati nelle batterie con elettroliti acquosi si può ottenere un'adeguata potenza della cella o della batteria. Questa necessità ha determinato la formazione di batterie con l'avvolgimento a spirale.

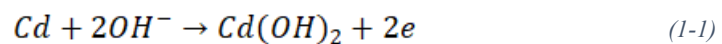
Gli elettroliti polimerici, sono simili ad un film plastico che non conduce elettroni ma consente lo scambio ionico. Esso sostituisce il tradizionale separatore poroso, che è imbevuto con l'elettrolita. Il progetto del polimero secco offre semplificazioni a riguardo della costruzione, robustezza, sicurezza e geometria con spessore sottile garantendo, però, bassa conducibilità, quindi la resistenza interna è troppo alta e non è possibile avere alte correnti.

Per ovviare a questi problemi l'elettrolita liquido viene fuso in una matrice polimerica in modo da formare un gel: si ottengono, così, le medesime prestazioni dell'elettrolita liquido ma con un maggiore grado di sicurezza intrinseca.

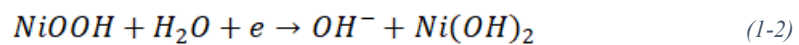
La membrana separatrice è costituita normalmente da polietilene o polipropilene.

Infine, i *collettori di corrente* sono generalmente costituiti da metalli che non devono reagire con l'elettrolita. Sono solitamente di rame per l'anodo e di alluminio per il catodo.

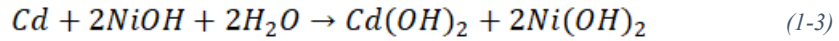
I processi che producono elettricità in una cellula sono reazioni chimiche che rilasciano o consumano elettroni mentre la reazione dell'elettrodo procede al completamento (Figura 1.6). Queste possono essere illustrate con il seguente esempio specifico della cellula al nichel-cadmio. Durante la scarica, all'anodo (elettrodo negativo), avviene l'ossidazione del cadmio in idrossido di cadmio con rilascio di due elettroni,



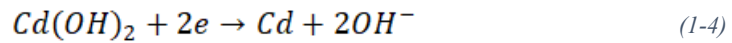
Al catodo, l'ossido di nichel (o più precisamente nichel-ossidrossido) viene ridotto a idrossido di nichel con l'acquisto di un elettrone,



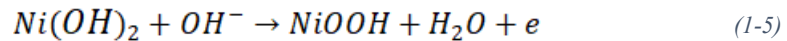
Quando si verificano queste due reazioni, nel catodo la reazione complessiva converte il cadmio in idrossido di cadmio nell'anodo e il nichel ossidrossido in nichel idrossido



Se la cella fosse primaria (non ricaricabile), al termine della scarica, sarebbe esaurita e scartata. Tuttavia, il sistema di batterie al nichel-cadmio è secondario (ricaricabile) e in fase di ricarica le reazioni vengono invertite. All'elettrodo negativo la reazione è:



All'elettrodo positivo la reazione è:



Dopo la ricarica, la batteria secondaria ritorna al suo stato chimico originale ed è pronta per un'ulteriore scarica, [1].

Durante il primo ciclo di carica, oltre al trasferimento degli ioni litio nella grafite, si forma anche uno strato passivante tra elettrolita ed elettrodo negativo, denominato SEI (Solid Electrolyte Interface), composto da ossidi, idrossidi, carbonati e fluoruri. Il SEI è importante per le prestazioni delle batterie poiché influenza il numero di cicli, la capacità e la sicurezza.

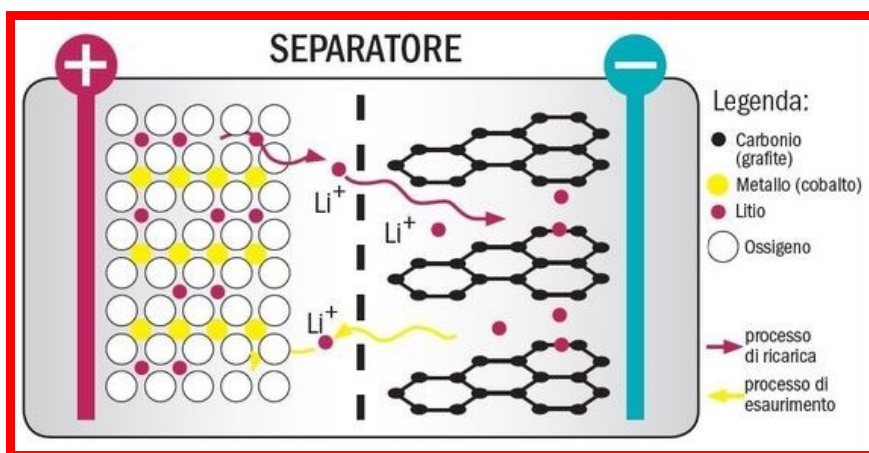


Figura 1.6: Processo di carica e scarica di una batteria Litio-Ione

1.2 Batterie Litio-Metallico

Questi tipi di accumulatori hanno l'anodo composto da Litio Metallico, quindi con potenziale standard, rispetto all'idrogeno, più negativo, con una capacità specifica che può essere nell'ordine di 3850 Ah/kg, dovuta ad un peso atomico molto basso. In più, nel catodo di questi accumulatori non è presente composto litiato e di conseguenza hanno capacità superiori rispetto a quelli Litio Ione. Questi vantaggi fanno pensare che, le batterie Litio Metallico, siano la tecnologia del futuro, soprattutto per le applicazioni veicolari (BEV), ma essi hanno un grosso problema: la formazione di dendriti (Figura 1.7) i quali possono provocare un corto circuito interno. I dendriti sono dovuti alla disomogeneità del SEI. Queste protuberanze crescono raggiungendo il catodo, provocando un corto circuito che

può far esplodere la cella. Per risolvere questo critico problema, si potrebbe pensare di sostituire l'elettrolita liquido con uno solido, come per esempio un polimero. Questa soluzione ha portato alla creazione di batterie di Litio metallico con elettrolita polimerico (LiPo) (Figura 1.8). Le celle con elettrolita polimerico presentano una struttura completamente costituita da fogli flessibili (struttura piatta) e spesso pieghevoli (laminato polimerico). Esse, proprio perché costituite da film plastici flessibili, si adattano a tutte le forme e vengono costruite con processi semplici e quindi meno costosi. Le celle polimeriche essendo molto sottili sono adatte a formare moduli e quindi possono raggiungere anche capacità considerevoli.

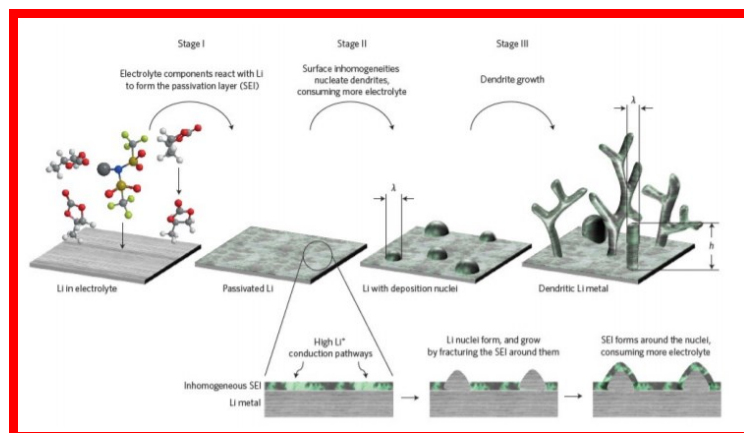


Figura 1.7: Formazione dendriti

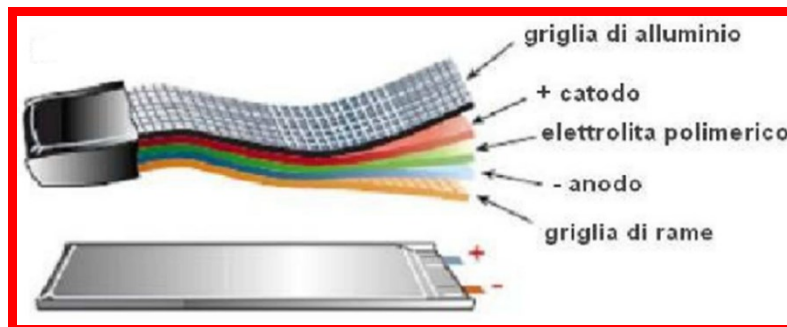


Figura 1.8: Struttura di una batteria al litio metallico

Gli elettroliti polimerici sono costituiti da una matrice polimerica ed un sale di Litio.

Gli accumulatori al Litio Metallico con elettrolita polimerico a base di polietilene ossido, sono stati per molti anni i candidati ideali da impiegare sui veicoli elettrici, avevano però l'unico difetto che era rappresentato dal costo troppo elevato. Questo perché la batteria operava bene solo alle elevate temperature e quindi necessitava di un sistema di riscaldamento e successivamente di smaltimento del calore. Una soluzione per incrementare le prestazioni a temperature medio basse è l'aggiunta di liquidi ionici. Questa soluzione è ancora in via sperimentale.

Nella Tabella 1.1 [3] sono messe a confronto diverse chimiche di cella.

	Lead Acid	NiCd	NiMH	Zinc Air	Aluminum Air	Nickel Iron	Nickel Zinc	Sodium Sulphur	Zinc NaHCl	LiClO ₄	LiMnO ₂	LiPF ₆	LiN(GO) ₂	LiNO ₃	LiFS ₆	Lithium Metal	Lithium Metal
Commercialization	1850	1920s	1970	1970	1970	1920s	1920s	1950	1950	1952	1989	1990	2003	2003	2003	2003	2003
Cell Voltage	2.0 V	1.2 V	1.2 V	1.5 V	1.5 V	1.5 V	1.5 V	2.1 V	2.1 V	3.7 V	3.6 V	3.2 V	3.7 V	3.7 V	2.1 V	3.0 V	4.0 V
Energy by Weight	30-40	40-60	30-80	200	220	50	60	110	100	90-140	160	150	150	300	300	150	200
Wh/kg	180	150	250-1000	80-140	30	100	300	150	150	750	1800	777				250	
Specific Power	60-75	50-150	140-300	220	100	100	220-350	270	250	400						500	
Wh/L	165	165	265	265	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165
Self Discharge rate	>10 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours	8 Hours
DoD Life Cycles	500-800	2000	1500	200	200	600	1000	1000	1000	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Self Discharge	3% - 4%	20%	30%	20%	20%	20% - 40%	<20%	Zero	Zero	5% - 10%	5% - 10%	5% - 10%	5% - 10%	5% - 10%	5% - 10%	5% - 10%	5% - 10%
Temp Range °C	-20 to 60	-40 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60	-20 to 60
Preferred Charge Method	Const Voltage	Const Current	Drift - (- Delta V)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Average Energy Cost \$/kWh	\$150	\$400-850	\$250	\$80	\$150-200	\$150-200	\$150-200	\$300	\$300	\$300	\$300	\$600 Target	\$600 Target	\$600 Target	\$600 Target	\$600 Target	\$600 Target
Comments	Deteriorates with microcycle	Memory Effect	High self discharge rate	Primary Cell Can not accept charge	Primary Cell Can not accept charge	Corrosion problems	Dendrite growth can short cycle life	High Temp 300°C Damages cycle life	High Temp 270°C	Expensive materials down to 80% DOD	Useful power down to 80% DOD	No field experience	No field experience	No field experience	No field experience	No field experience	No field experience
Generally energy density depends on whether constant for capacity or power																	

Tabella 1.1: Confronto fra diverse chimiche di cella

Anche mediante i grafici a) e b) in Figura 1.9 è possibile mettere a confronto le varie chimiche di cella.

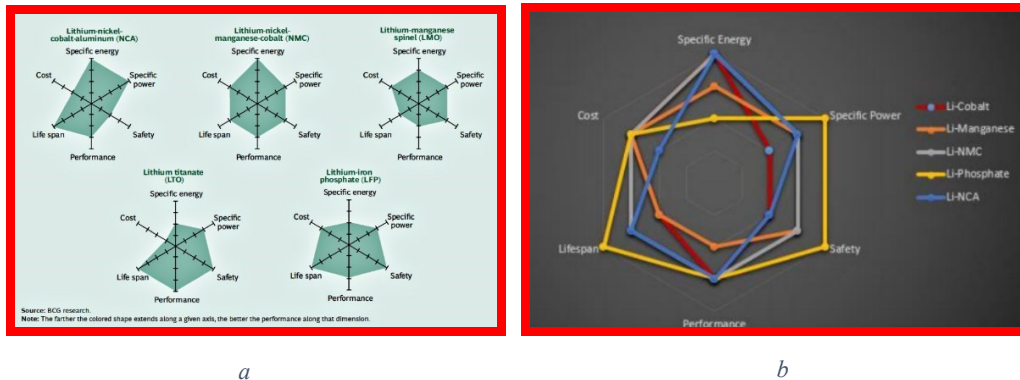


Figura 1.9: Grafici a ragnò delle varie chimiche di cella

1.3 Comportamento durante la scarica

Esistono più metodi per rappresentare la curva di scarica di una batteria. Il più consueto è quello di tracciare il valore di tensione ai morsetti della batteria in funzione dello stato di scarica della batteria stessa (SOD – State Of Discharge). Altri modi sono quelli di rappresentarla in funzione della capacità della batteria, con una temperatura e corrente costanti. Se invece si facessero un certo numero di prove, ognuna con un diverso valore di temperatura ma con lo stesso valore di corrente, si potrebbe capire come varia la tensione in funzione della temperatura di lavoro della batteria. Sempre facendo più prove, ognuna con un diverso valore di corrente e mantenendo costante la temperatura, si può capire l'andamento della tensione in funzione della corrente di scarica, [11], [12], [13].

L'andamento della tensione in funzione della carica estratta può essere

rappresentato in Figura 1.10: la tensione E_{full} , presente ai capi della cella quando essa è completamente carica, per un primo tratto ha un andamento di tipo esponenziale decrescente, fino al raggiungimento del valore di tensione $E_{top}(Q_{top})$. Dopo questo valore essa segue un andamento più lineare per la maggior parte della scarica, finché non raggiunge il valore di tensione nominale E_{nom} . Infine decresce, con andamento non lineare, fino al raggiungimento della tensione minima ($E_{cut-off}$), valore raggiunto quando la carica estratta dalla batteria è pari quella massima estraibile Q_{max} . In queste condizioni la batteria è completamente scarica [1], [14].

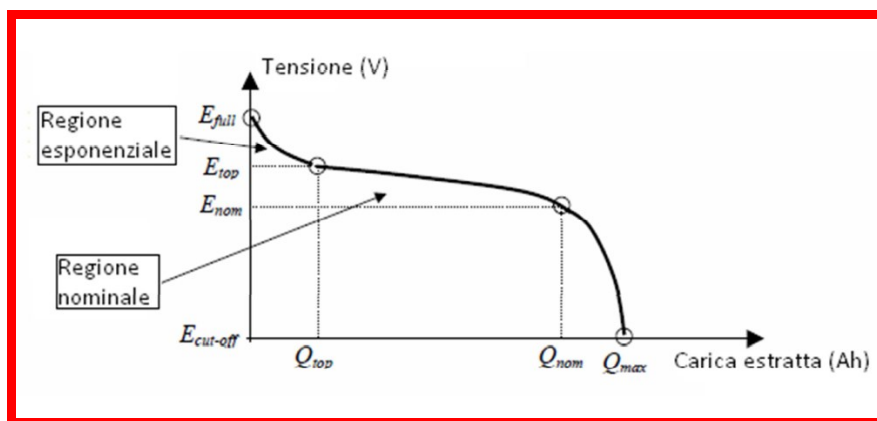


Figura 1.10: Andamento tensione accumulatore

Una cella al Litio presenta una regione esponenziale quasi completamente assente, uno dei motivi per cui una cella agli Ioni di litio ha una tensione media, ai capi dei

suoi morsetti, maggiore di una cella, per esempio, alcalina (Figura 1.11); ciò fa sì che, a parità di potenza, si possa avere un peso ed un volume della batteria minore.

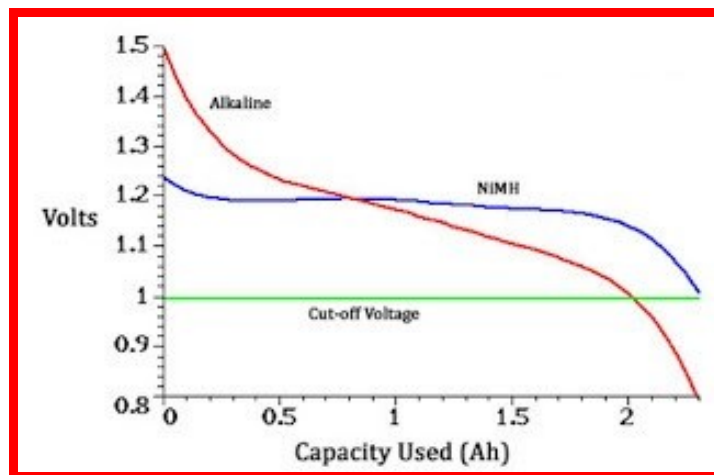


Figura 1.11: Confronto curve di scarica fra cella alcalina e cella al litio

La curva descritta rappresentava la tensione ai capi della batteria in funzione della capacità della batteria stessa, ma un altro modo per descrivere la tensione e in funzione di un particolare parametro SOD (state of discharge) (Figura 1.12). Il SOD è un parametro che descrive lo stato di scarica di una batteria, ed è uguale a 0 quando la batteria è completamente carica, mentre è uguale a 1 quando la batteria è completamente scarica. Esso è rappresentabile dalla seguente formula:

$$SOD = \frac{C_E}{C_N} \quad (1-6)$$

Con C_E carica estratta dalla batteria durante la scarica e C_N capacità nominale della batteria. Logicamente più la corrente di scarica aumenta, più la batteria viene scaricata in meno tempo, perché si richiede una maggiore potenza. La corrente di scarica però, fa aumentare la temperatura di lavoro, cosa che influisce sulla tensione ai morsetti della cella. Per questo motivo è importante dover raffreddare la batteria, così da cercare di contenere la temperatura di lavoro all'interno del range di temperature ammissibili (Figura 1.13). Questo deve essere fatto soprattutto in quelle applicazioni dove la batteria viene scaricata a fondo, come per i veicoli elettrici poiché, come si nota, a fine scarica la temperatura aumenta più rapidamente.

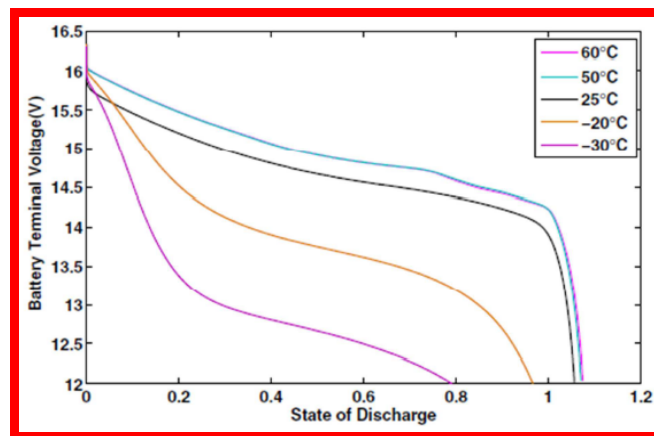


Figura 1.12: Andamento della tensione in funzione dello stato si scarica

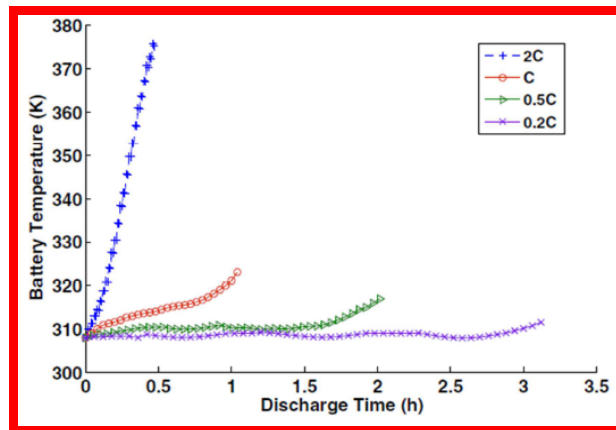


Figura 1.13: Andamento della temperatura durante la scarica

Il problema della temperatura però è più delicato di quanto appena descritto, perché una batteria al Litio, può avere problemi sia alle alte, ma anche alle basse temperature. Se il funzionamento è in bassa temperatura, la velocità con cui avvengono le reazioni chimiche è minore [2], e quindi la capacità di trasporto della corrente si riduce diminuendo quindi l'energia estraibile dalla cella. In più l'esposizione prolungata a temperature basse, al di sotto della temperatura consentita, può portare a perdite di capacità irreversibili. Se il funzionamento avviene ad alte temperature, la potenza estraibile dalla cella aumenta, perché aumenta la velocità con cui avvengono le reazioni chimiche (secondo la legge di

Arrhenius). Quindi a parità di corrente, la tensione ai capi della cella aumenta, facendo aumentare a sua volta la temperatura. Scatta un “effetto a valanga” che se non controllato può portare all’esplosione della cella, [15].

1.4 Comportamento durante la carica

La carica delle batterie al Litio ha due aspetti importanti: il primo è che la tensione ai capi di una cella al Litio è molto maggiore di una al Piombo, e il secondo è che la tensione di cut-off è un limite quasi rigido ed invalicabile (margine molto piccolo $\approx 1,2\%$), altrimenti si rischia di danneggiare gravemente la batteria riducendone la vita, [16], [17], [18].

Le batterie possono essere caricate in vari modi stando sempre attenti, in fase di carica, perché la vita utile della batteria dipende fortemente anche dagli stress causati da cariche incontrollate. Nello specifico delle batterie al Litio sono da escludere tipologie di carica come la carica ad impulsi che crea dei picchi di tensione troppo elevati responsabili della riduzione della vita delle stesse.

Il modo classico e più utilizzato, per procedere con la carica di batteria al Litio si divide in due parti, una a **CORRENTE COSTANTE (CC)** ed una a **TENSIONE COSTANTE (CV)** (Figura 1.14). Nel primo tratto quindi viene imposta una certa corrente, in modo da far aumentare la tensione ai morsetti della batteria fino al raggiungimento della tensione massima sopportabile. Nella seconda parte della carica, una volta raggiunta la tensione massima, non si impone più una corrente

ma si applica una tensione costante ai terminali della batteria, pari alla tensione massima. Durante questa fase la corrente decrescerà, e la carica della batteria terminerà una volta raggiunto il valore minimo della corrente, che di solito è circa il 3% della corrente nominale, [14].

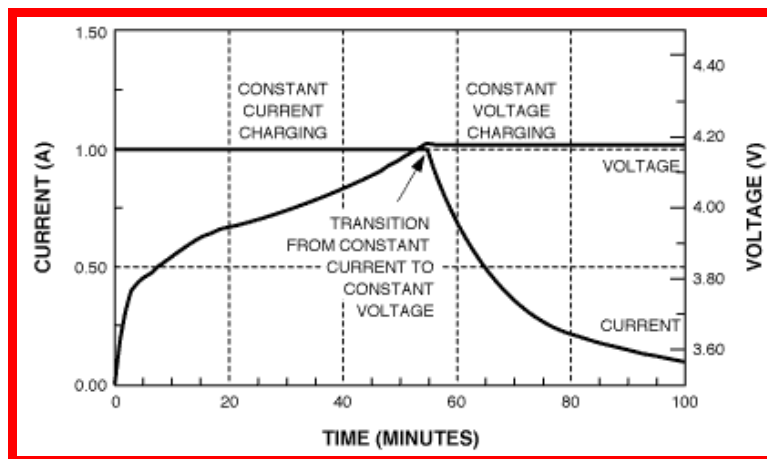


Figura 1.14: Andamento di tensione e corrente durante la carica

Per quanto riguarda le tempistiche di ricarica possono essere di tre tipologie:

- **RICARICA LENTA**, viene applicata una corrente pari a $0,1C$, quindi, le tempistiche di ricarica sono molto lente anche pari a 12 – 14 ore. I carica batterie sono molto semplici e non rilevano quando la batteria è completamente carica. Questo comporta, soprattutto

per batteria con grandi capacità, di non essere in grado di raggiungere una carica completa e quindi perdere in autonomia.

- **RICARICA RAPIDA**, viene applicata una corrente pari a $0,3C$, le tempistiche di ricarica qui diminuiscono arrivando a caricare una batteria in circa 3 – 6 ore. Qui i carica batterie sono provvisti di un sistema che segnala quando la batteria raggiunge la carica completa.
- **RICARICA VELOCE**, viene applicata una corrente pari a $1C$. Questo elevato valore di corrente permette di arrivare ad ottenere la tensione massima in circa 1 ora, poi inizia la fase a tensione costante. Con tale sistema si riesce ad ottenere una buona percentuale di carica in un tempo relativamente breve. Questo tipo di ricarica è molto importante per le batterie di elevata capacità, come quelle impiegate nei veicoli elettrici. Un'ulteriore evoluzione è rappresentata dalla ricarica ultra rapida, nella quale viene impiegata una corrente che varia da $1C$ – $10C$. Ci però dei limiti: la batteria deve essere in ottime condizioni, fatto che esclude la possibilità di effettuare una ricarica ultra rapida alle batterie vecchie; la temperatura di lavoro deve essere moderata e tenuta

costantemente sotto controllo. La ricarica rapida è applicabile solo alla parte di ricarica a corrente costante ed infine ogni volta che la batteria viene caricata con una ricarica ultra rapida la sua vita si degrada consistentemente. La capacità di accumulo di una batteria, infatti, è un dato che non è costante nel tempo, ma diminuisce in funzione di come viene utilizzata la batteria. Di seguito in Figura 1.15 sono mostrati i fattori responsabili dell'invecchiamento della cella, mentre in Figura 1.16 quelli mediante i quali si può stimare il degrado temporale dell'accumulatore, [19], [20], [21], [22]:



Figura 1.15: Fattori responsabili dell'invecchiamento della cella

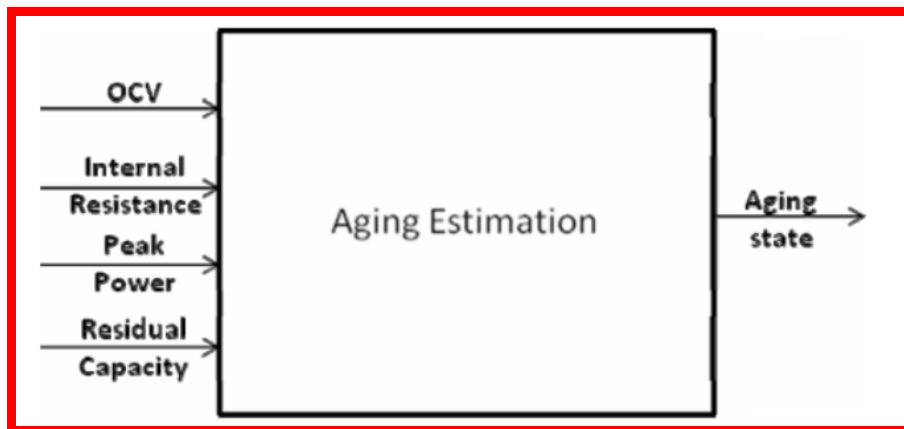


Figura 1.16: Fattori mediante i quali si può stimare il degrado temporale della cella

1.5 Parametri caratteristici di una cella

In questo paragrafo si vogliono elencare le principali caratteristiche di un sistema di accumulatore, al fine di effettuare una scelta ed un dimensionamento elettrico, temporale, economico, ambientale per l'alimentazione di qualsiasi carico; esse sono, [3],[23], [24] :

- **Capacità (Cn) [Ah]**: la quantità di carica elettrica che può essere estratta dal sistema durante la scarica;
- **Tensione nominale (Vn) [V]**;
- **Peso cella [kg]**;
- **Volume della cella [L]**;

- Energia nominale [Wh]: Energia che il sistema è in grado di fornire durante la scarica, a partire da una condizione di piena carica

$$E[Wh] = V_n[V] * C_n[Ah] \quad (1-7)$$

- **Energia specifica [Wh/kg];**
- **Densità di energia [Wh/l]:** rapporto tra l'energia che il sistema fornisce durante la scarica (partendo da una condizione di piena carica fino alla scarica completa) ed il peso/volume dell'accumulato:

$$\rho = \frac{\text{energia}}{\text{volume}} \quad (1-8)$$

- **Impedenza nominale [mΩ];**
- **Massima corrente di scarica continua [A];**
- **Massima corrente di carica continua [A];**
- **Impulso di corrente ad una certa temperatura [°C] e per un certo tempo [s], [A];**
- **Tensione di cut-in [V]:** tensione che si ottiene ai capi della batteria quando è completamente scarica;
- **Tensione di cut-off [V]:** massima tensione applicabile durante la carica;
- **Intervallo delle temperature di lavoro durante la carica e durante la scarica [°C];**

- *Intervallo di temperature di riposo [°C];*
- *Cicli di vita in funzione dello stato di scarica della batteria;*
- *Potenza di picco disponibile, per un certo tempo [s], [W/kg].*
- **CARICA ASSORBITA**

$$C_A = \int_0^T i(t) dt \quad (1-9)$$

- **ENERGIA ASSORBITA**

$$E_A = \int_0^T [v(t) * i(t)] dt \quad (1-10)$$

- **SOC – STATO DI CARICA**

$$SOC = \frac{C_n - C_A}{C_n} = \frac{\text{Ah rimanenti nella batteria}}{\text{Ah nominali}} \quad (1-11)$$

Lo stato di carica, detto SOC, dalla terminologia anglosassone State of Charge, è un indicatore utile che definisce il livello di carica di una batteria. Un indicatore duale è il SOD, stato di scarica (già descritto nel paragrafo 1.3.), dall'inglese state of discharge. Usualmente lo stato di carica viene espresso in percentuale SOC %. La formula indicata, intrinsecamente suppone che lo stato di carica iniziale sia nullo, ma nella realtà può facilmente accadere che una batteria venga

ricaricata, anche se non è completamente scarica. Per esprimere questo fatto la formula del SOC diventa:

$$SOC = SOC(0) + \frac{c_n - c_a}{c_n} = SOC(0) - \frac{1}{c_n} \int_0^t I_m(t) dt \quad (1-12)$$

- **DOD - PROFONDITA' DI SCARICA:**

In ogni istante è pari al rapporto tra la capacità già scaricata dall'accumulatore e la capacità nominale del medesimo accumulatore.

$$DOD = \frac{Ah \text{ assorbiti dalla batteria}}{Ah \text{ nominali}} = \frac{Ah \text{ nominali} - A \text{ rimanenti}}{Ah \text{ nominali}} = 1 - SOC \quad (1-13)$$

- **RENDIMENTO DI CARICA**

$$\eta_Q = \frac{Q_{SCARICA}}{Q_{CARICA}} = \frac{\int_0^{T_2} i_{SCARICA}(t) dt}{\int_0^{T_1} i_{CARICA}(t) dt} \quad (1-14)$$

Il rendimento di carica esprime il fatto che non tutta la carica introdotta durante la fase di carica, può essere estratta durante la scarica.

- **RENDIMENTO ENERGETICO**

$$\eta_E = \frac{E_{SCARICA}}{E_{CARICA}} = \frac{\int_0^{T_2} i_{SCARICA}(t) u_{SCARICA} dt}{\int_0^{T_1} i_{CARICA}(t) u_{CARICA} dt} \quad (1-15)$$

1.6 Algoritmo mixed per la stima del SOC

Tra i vari algoritmi per la stima del SOC presenti l'algoritmo, mixed è il più adatto per applicazioni Hybrid Electric Vehicles (HEV), [25].

L' *algoritmo di stima mixed* si basa su uno schema di miscelazione che consente di combinare due semplici approcci: il Coulomb-Counting e il Model-Based. I suoi vantaggi sono i bassi requisiti di potenza di calcolo e la capacità di fornire una stima accurata, combinando le qualità degli approcci che mescola.

Al fine di analizzare qualitativamente le prestazioni degli algoritmi è stato progettato il test di riferimento mostrato in Figura 1.17: sono mostrati il profilo della corrente di test e il suo SOC. Si noti che la corrente è stata misurata con un sensore ad alta precisione; lo stesso sensore è stato utilizzato per calcolare lo stato di carica.

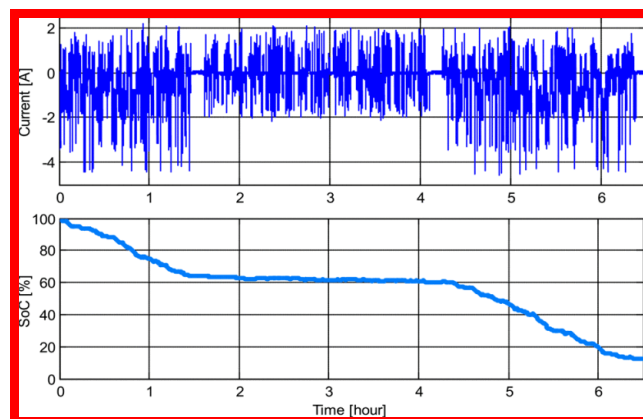


Figura 1.17: Profilo e SOC della corrente di test

Per analizzare i comportamenti degli algoritmi in caso di errori di misurazione attuali, sia per un'analisi qualitativa delle prestazioni che per un'analisi di sensibilità, si è ipotizzato l'uso di un sensore di corrente meno accurato.

Un sensore meno accurato è previsto anche per la misurazione della tensione.

L'algoritmo di mix fornisce una solida stima del SOC rispetto a misure rumorose, inizializzazioni errate ed errori di modellazione, con una bassa complessità di calcolo. Combina (in una configurazione a circuito chiuso) il conteggio di Coulomb e un metodo basato sul modello. Di seguito sono mostrati i tre algoritmi e i loro comportamenti quando applicati al test di riferimento precedentemente descritto.

L'approccio *Coulomb-Counting* implementa sostanzialmente la definizione lo stato di carica definita nella (1-12).

Questo algoritmo ha il vantaggio di essere il più semplice e il più vicino alla definizione, ma presenta anche i seguenti svantaggi:

1. Richiede il valore iniziale del SOC, che spesso non è disponibile;
2. Si basa su un semplice integratore, che è un sistema instabile: se alimentato con un input costante, la sua uscita differisce con un trend di rampa.

Considerando gli svantaggi precedenti, anche se SOC (0) è noto, i difetti che caratterizzano la misura meno accurata farebbero divergere la stima del SOC.

La Figura 1.18 mostra come si comporta Coulomb-Counting quando viene applicato al test di riferimento. L'immagine mostra il SOC reale, il SOC stimato e il SOC iniziale giusto, il SOC stimato e il SOC iniziale sbagliato. Gli errori di stima sono elevati.

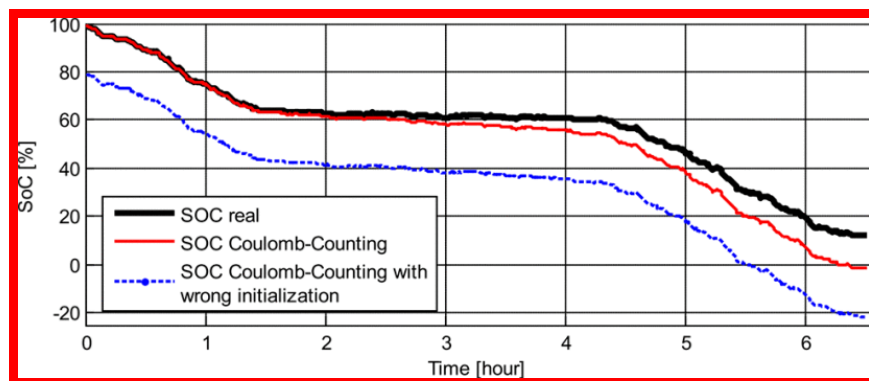


Figura 1.18: Comportamento dell'algoritmo Coulomb-Counting in relazione al test di riferimento

Il metodo *model based*, invece, è un metodo indiretto perché utilizza la relazione tra la tensione della batteria, di solito la tensione a circuito aperto (OCV), e lo stato di carica della batteria per fornire la stima. Questo metodo utilizza un modello di batteria per calcolare l'OCV (i modelli verranno discussi nei prossimi capitoli). Secondo tale modello, l'OCV può essere calcolato come:

$$V_{OCV}(SOC) = V_m(t) - G(s)I_m(t) \quad (1-16)$$

Il valore del SOC viene quindi stimato utilizzando la relazione tra OCV e SOC mostrata in Figura 1.19

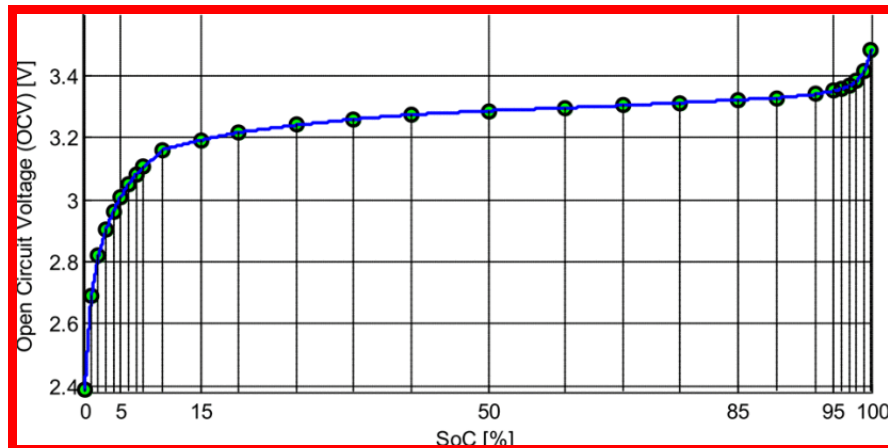


Figura 1.19: Relazione OCV-SOC

L'algoritmo Model-Based è più complesso di Coulomb-Counting, poiché esegue un'interpolazione; tuttavia può teoricamente fornire una stima più accurata, poiché utilizza più informazioni. Anche se presenta ancora alcuni svantaggi:

1. È necessario un modello di batteria accurato per stimare la tensione a circuito aperto.
2. Utilizza la relazione tra Open-Circuit-Voltage e SOC, che di solito nelle batterie agli ioni di litio è altamente costante per gran parte del SoC (quindi l'impatto del rumore sul SOC stimato è amplificato).

Per questi motivi, anche pensando di avere un modello estremamente accurato, il SOC stimato sarà influenzato dal rumore delle misurazioni (Figura 1.20).

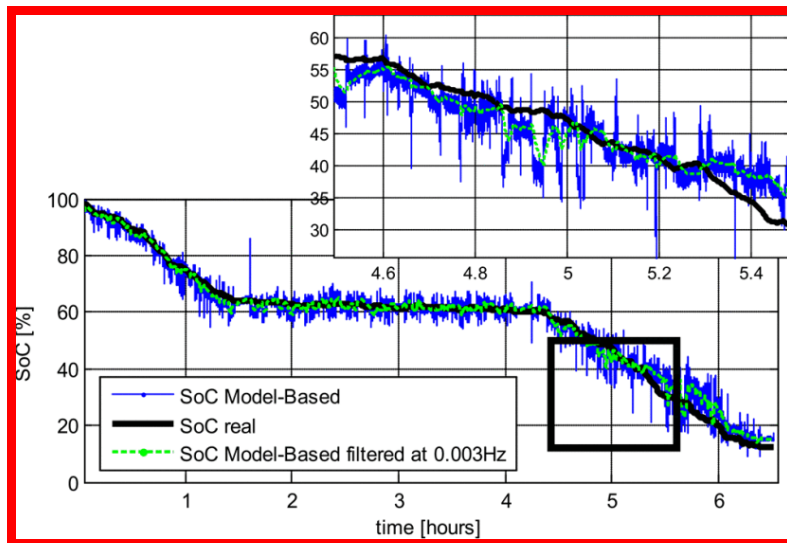


Figura 1.20: Grafico del SOC ottenuto mediante il metodo model-based.

Dalla figura è facile notare che, anche se il SOC stimato è vicino a quello reale, esso è molto rumoroso, anche se filtrato. Questa caratteristica evidenzia la difficoltà dell'algorithmo di copiare il comportamento reale del SOC nei brevi periodi di tempo.

Il comportamento complementare dei due algoritmi viene sfruttato "mescolando" i due approcci in un'architettura di stima più complessa. *L' algoritmo di stima mixed* si basa su una logica a circuito chiuso; la sua rappresentazione a schema a blocchi è mostrata nella Figura 1.21.

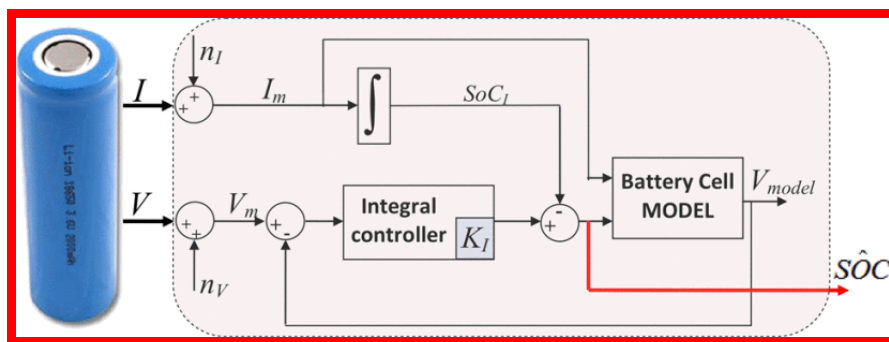


Figura 1.21: Rappresentazione a blocchi dell'algoritmo mixed

L'idea principale di tale metodo è quella di utilizzare il metodo Coulomb per la stima di base del SOC, per poi correggerlo con un sistema di controllo a circuito chiuso, che tenta di regolare la tensione di uscita del modello diretto al valore della tensione effettiva misurata. La stima di Coulomb-Counting consente una rapida reazione del SOC stimato, mentre il sistema di controllo a circuito chiuso consente di correggere lentamente i problemi di stima dovuti all'approccio Coulomb-Counting: in questo modo l'algoritmo è in grado di avere buone prestazioni locali e globali.

Come noto nella *L' algoritmo di stima del mix* si comporta chiaramente meglio del metodo Coulomb-Counting e del Model-Based, (Figura 1.22): la stima è localmente più accurata mentre le influenze del rumore di misurazione rimangono basse.

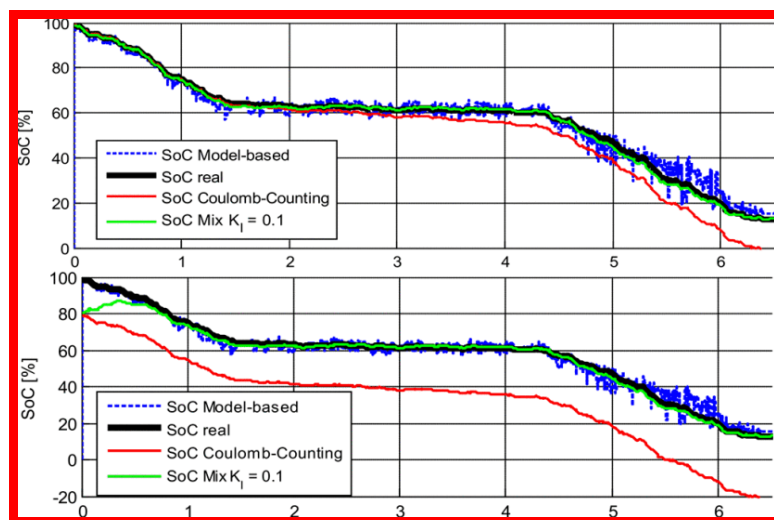


Figura 1.22: Comportamento dell'algoritmo mixed

1.7 Dalla cella alla batteria

Mettendo insieme più celle al litio si può ottenere una batteria. Quest'ultima dovrà avere i valori di tensione e corrente adeguati ad ogni specifica applicazione.

Ipotizzando di chiamare con E l'energia richiesta per un sistema di accumulo, per

ottenere quest'ultima bisogna avere più celle connesse in serie ed in parallelo, perché una cella di solito ha tensione ai suoi capi da 2 a 5 V. Supponendo di indicare con V_n la tensione nominale di una ipotetica cella e con C_n la sua capacità, per ottenere il livello di energia E bisognerebbe connettere:

$$n^{\circ} \text{ celle} = \frac{E [Wh]}{V_n [V] * C_n [Ah]} \quad (1-17)$$

Tali celle possono essere connesse in serie ed in parallelo; connettendo tutte le celle in serie, si raggiungerebbe una tensione ai capi della batteria troppo elevata, creando problemi di fabbricazione nonché un aumento dei costi. D'altro canto, una connessione delle celle tutte in parallelo provocherebbe l'aumento della corrente. Per questo motivo si decide di connettere un certo numero di celle in serie, così da raggiungere una tensione accettabile, ed un altrettanto numero di celle in parallelo, in modo da raggiungere la capacità [Ah] richiesta senza dover aumentare la tensione. Fissato quindi un livello di tensione V_{max} si ottiene:

$$n^{\circ} \text{ celle in serie} = \frac{V_{max}}{V_n} \quad (1-18)$$

Si può poi calcolare il numero di stringhe in parallelo:

$$n^{\circ} \text{ stringhe in parallelo} = \frac{E}{(V_n * n^{\circ} \text{ celle in serie}) * C_n} \quad (1-19)$$

Nella Figura 1.23 è possibile vedere uno schema dei possibili collegamenti di una cella al litio.

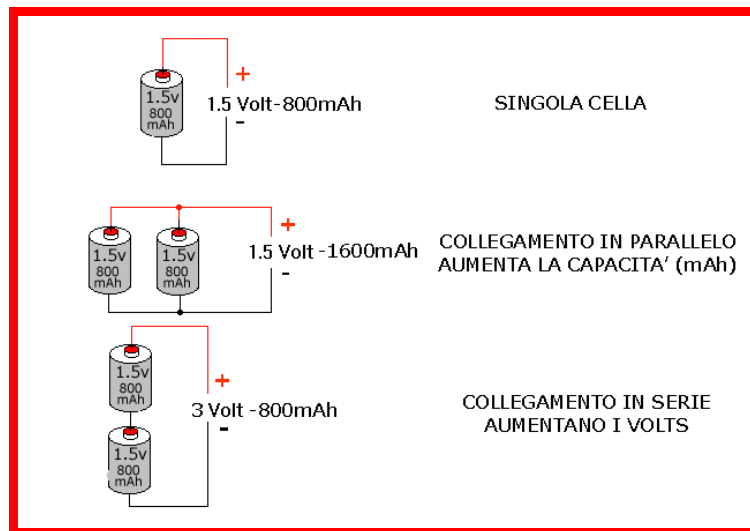


Figura 1.23: Possibili collegamenti della cella al litio.

Con questo metodo si conosce la tensione nominale della batteria e la corrente nominale della batteria. Quest'ultima si esprime tramite la capacità nominale ($I_n=1C$, quindi uguale a C_n). Come si nota nelle due seguenti espressioni:

$$V_n = \sum_{i=0}^{V_{max}} V_i \quad (1-20)$$

$$I_n = \sum_{i=1}^{I_{max}} I_i \quad (1-21)$$

Mediante queste formulazioni è possibile connettere in modo corretto le tante celle che compongono una batteria.

1.8 Battery Management System (BMS).

Come già spiegato nel paragrafo precedente, una batteria è formata da un insieme di celle connesse in serie e/o in parallelo.

Affinché un pacco batteria possa essere performante è necessario che la sua capacità energetica sia adeguata e che sia presente un *Battery Management System (BMS)*. Si tratta di un dispositivo elettronico in grado di eseguire un monitoraggio continuo dello stato del pacco, gestire la temperatura delle celle, eseguire un bilanciamento della carica fra di esse e svolgere compiti di diagnostica. Così facendo si possono avere vantaggi dal punto di vista della longevità (assenza di danni permanenti), delle prestazioni, dell'affidabilità, di risparmio di ingombri e costi.

L'architettura di un BMS può sostanzialmente essere di due tipi:

- centralizzata, dove è presente un'unica unità di controllo (ECU) che esegue il monitoraggio completo del pacco, ed una unità dedicata al bilanciamento dello stesso
- modulare, in cui è presente un'unica unità centrale e diverse unità locali che comunicano tra loro mediante bus di comunicazione, quali il CAN-bus.

I BMS con architettura centralizzata sono più economici, meno espandibili e sono invasi da una moltitudine di cavi di connessione. I BMS modulari, invece,

presentano vantaggi dal punto di vista dell'ingombro, avendo collegamenti più corti. Inoltre, data la loro architettura, possono essere facilmente espandibili. Nell'ultimo decennio si è sviluppata la tendenza a sostituire l'architettura centralizzata con quella modulare. La figura Figura 1.24 mostra la struttura principale di un BMS modulare.

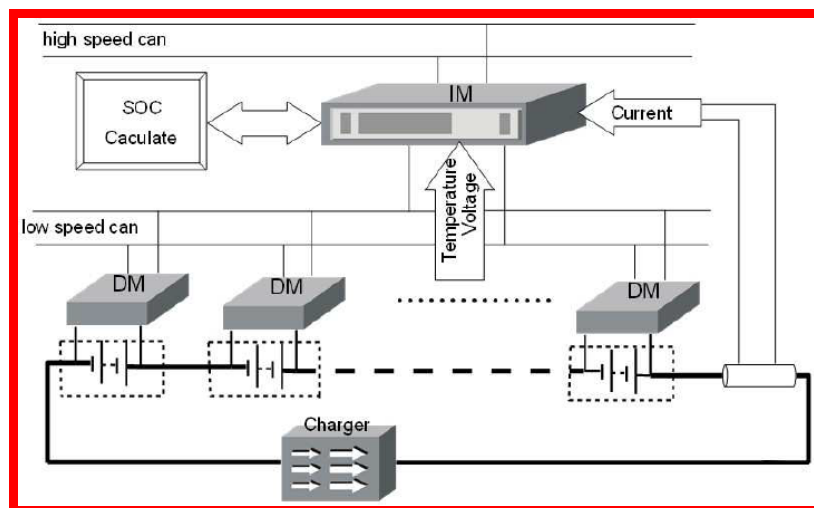


Figura 1.24: Architettura di un BMS modulare

Il sistema consiste nell'unità centrale che deve gestire le unità locali, sincronizzare le misure di tensione tra i vari moduli, memorizzare, processare e comunicare i vari dati, misurare la corrente del pacco batteria, determinare lo stato di carica delle celle, monitorare tutto il sistema, ed infine ha anche funzioni di sicurezza per quanto riguarda la gestione termica. Le diverse unità locali hanno invece il compito di misurare le tensioni delle singole celle, la loro temperatura e

bilanciarle, infine comunicare con l'unità centrale.

La corretta gestione della batteria, e quindi dell'insieme di celle che la compongono, porta ad allungarne la vita, perché altrimenti se non trattate nel modo adatto, la loro capacità di accumulare energia e la durata si possono ridurre notevolmente richiedendone una prematura sostituzione. I fattori di rischio delle batterie sono il sovraccarico e la scarica troppo profonda. Il sovraccarico può portare alla distruzione dell'accumulatore in quanto si genera un accumulo di CO e CO₂ con la formazione di sottoprodotti polimerici che si depositano sul materiale attivo del catodo. Questi sottoprodotti riducono le prestazioni e la vita dell'accumulatore perché inquinano la superficie del catodo inibendo il materiale attivo. In più provocano problemi legati alla sicurezza perché il solvente dell'elettrolita è infiammabile e può portare all'esplosione della batteria.

La scarica profonda, invece, può danneggiare irreparabilmente la batteria, diminuendone la massima capacità accumulabile: a basse tensioni, la corrente del collettore può dissolvere il rame dell'elettrolita, formando delle placche sulle particelle dell'anodo di grafite, le quali possono impedire l'utilizzo dei materiali attivi riducendo così le prestazioni e la vita delle celle; in più il continuo ripresentarsi di valori di tensioni troppo bassi possono provocare le formazioni di dendriti, che possono provocare corto circuiti. Per ridurre questi problemi, è opportuno avere un corretto controllo dello stato di carica, di ogni cella costituente la batteria. Si è parlato di tutte le celle perché, nel caso di squilibri di

prestazioni tra una cella e l'altra, si ha un ulteriore deterioramento delle prestazioni dell'intera batteria. Per risolvere questo ulteriore problema bisogna predisporre la batteria di un sistema di equalizzazione dello stato di carica. In grandi batterie però, sono presenti un elevato numero di celle, e quindi è impensabile poter controllare ogni singola cella. Un buon compromesso per evitare comunque questi problemi è controllare piccoli gruppi di elementi, detti moduli.

Collegando un numero elevato di celle in serie esse saranno sempre attraversate dalla stessa corrente di carica e scarica; teoricamente quindi si troveranno sempre "allineate" con lo stesso "stato di carica" (SOC- state of charge) purché siano state caricate tutte al 100% prima del montaggio.

Nell'utilizzo reale però diversi fattori possono contribuire a un progressivo disallineamento delle capacità residue effettivamente disponibili nelle singole celle.

Il più evidente è che le batterie sono prodotti industriali, e come tali soggetti a una certa tolleranza costruttiva. La capacità reale quindi non è mai esattamente uguale a quella nominale "da catalogo", tipicamente dovrebbe essere superiore di qualche punto percentuale al momento dell'acquisto.

La posizione delle singole celle nel pacco batteria potrebbe causare una differenza di temperatura tra le celle, che oltre a provocare differenze di tensione può causare un invecchiamento leggermente diverso da cella a cella.

Infine questi piccoli disallineamenti provocano un differente punto di lavoro per le celle, che a loro volta accelera il disallineamento stesso.

E' noto infatti che gli accumulatori hanno efficienza diversa e possono danneggiarsi se utilizzati vicino ai punti di carica o scarica massima.

Può succedere quindi che la cella più scarica vada in sofferenza (fino a possibile danneggiamento) quando le altre celle hanno ancora una percentuale di carica e tensione nominale; viceversa durante la carica la cella critica è quella più carica, che arriva prima alla tensione massima (corrispondente al 100% di carica) oltre la quale si verifica surriscaldamento e danneggiamento della cella stessa.

La Figura 1.25 mostra quanto appena detto [26]:

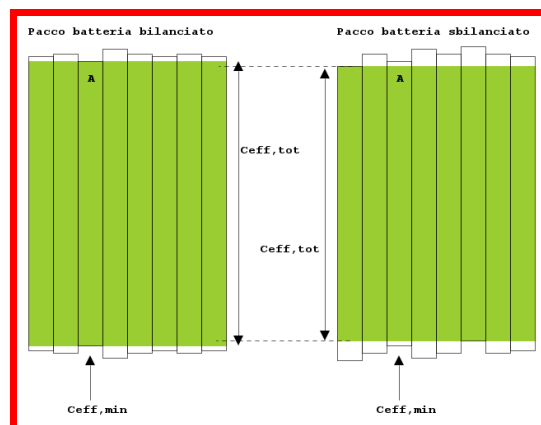


Figura 1.25: Sbilanciamento delle celle in un pacco batterie al litio.

Il controllo che deve essere fatto è un controllo dinamico dello stato di carica, e quindi, deve impedire alle celle degradate di essere sovraccaricate durante la carica e la scarica. E' importantissimo preservare anche una singola cella, perché nel caso anche solo una di esse si guastasse, bisognerebbe procedere con la sostituzione dell'intera batteria. Questo perché, se si sostituisse la sola cella danneggiata, la batteria sarebbe squilibrata essendo la nuova cella sicuramente più prestante rispetto alle altre. Oltre a controllare le variabili tensione e corrente, occorre anche adottare degli accorgimenti che permettano di preservarne l'equilibrio. Come prima cosa bisognerebbe scegliere le celle con le caratteristiche più simili tra loro e successivamente si dovrebbe disporre la batteria in un luogo con temperatura più uniforme possibile.

Al fine di bilanciare le batterie al litio è necessario usare circuiti esterni, [27]. Le due tecniche utilizzate sono quelle di **BILANCIAMENTO PASSIVO** e **BILANCIAMENTO PASSIVO**. Nel caso del bilanciamento passivo, il circuito esterno è di tipo resistivo e viene utilizzato per dissipare l'energia in eccesso su resistori connessi in parallelo ad ogni singola cella; inoltre esso livella la distribuzione dei valori di stato di carica delle varie celle all'interno del sistema batterie, (Figura 1.26).

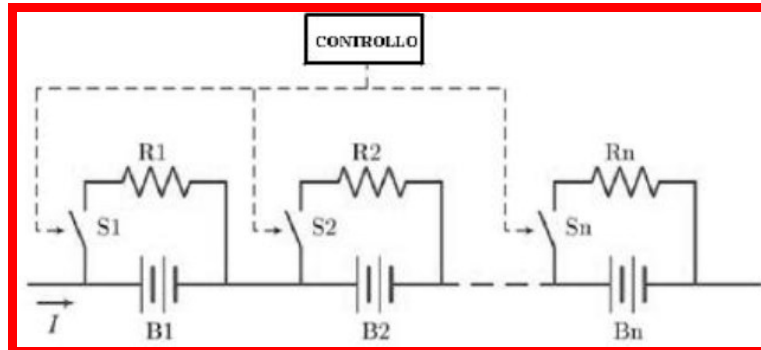


Figura 1.26: Equalizzazione passiva

Nel caso del bilanciamento attivo, il circuito esterno viene usato per estrarre l'energia dalle celle più cariche e distribuirla a quelle meno cariche o per caricare selettivamente le celle in funzione del loro stato di carica: in tal modo il livellamento della distribuzione dei valori dello stato di carica delle celle all'interno del sistema viene ottenuto senza dissipazione dell'energia su componenti passivi.

Esistono due tecniche di equalizzazione attiva:

- A SPOSTAMENTO DI CARICA (charge shuttling);
- A CONVERTITORI DI ENERGIA (energy converters).

Il primo consiste in un meccanismo di rimozione di parte della carica presente in una cella con carica in eccesso, l'immagazzinamento in un dispositivo (condensatore) e la ricarica di un secondo elemento.

Esistono diverse soluzioni circuitali per implementare questo tipo di equalizzazione, il più utilizzato è quello che sfrutta come dispositivo per l'immagazzinamento della carica un condensatore (flying capacitor), (Figura 1.27).

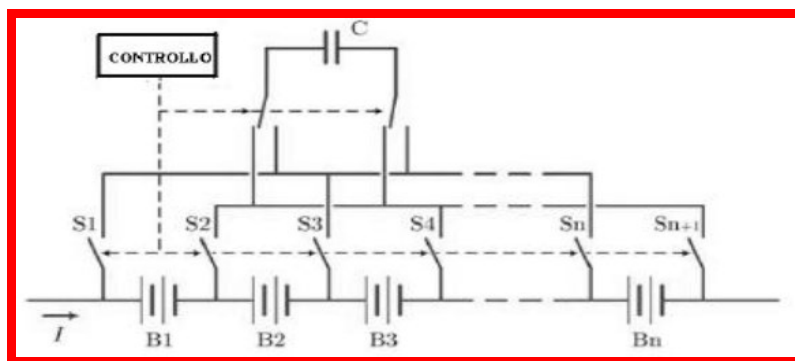


Figura 1.27: Equalizzazione attiva a spostamento di carica di tipo flying capacitor (prima variante)

Un metodo di equalizzazione alternativo, sempre basato sulla tecnica flying capacitor, prevede l'utilizzo di un condensatore per ogni coppia di batterie (Figura 1.28).

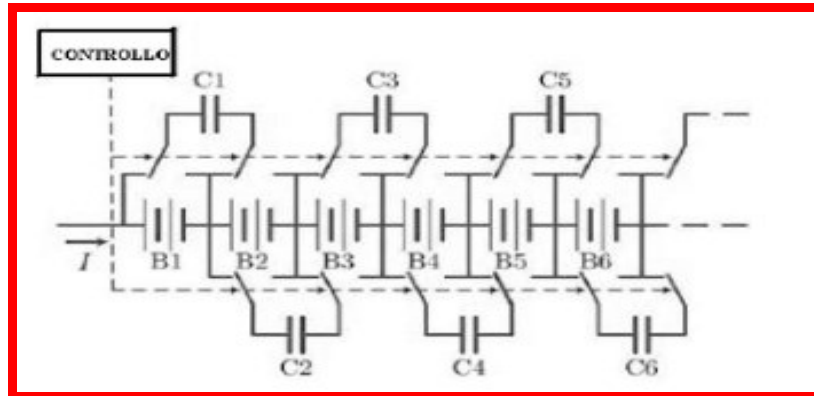


Figura 1.28: Equalizzazione attiva a spostamento di carica di tipo flying capacitor (seconda variante)

La tecnica di equalizzazione a convertitori di energia, invece, si basa sulla conversione di energia svolta da elementi quali induttori e trasformatori per spostare energia da una cella ad un'altra. Si hanno due principali energy converters: switched transformer e shared transformer.

Il metodo switched transformer (Figura 1.29) adotta una struttura simile a quella del flying capacitor, dove al posto del condensatore è inserito un trasformatore, mentre il metodo shared transformer (Figura 1.30) utilizza un trasformatore che presenta un avvolgimento primario e tanti secondari quanti sono le batterie.

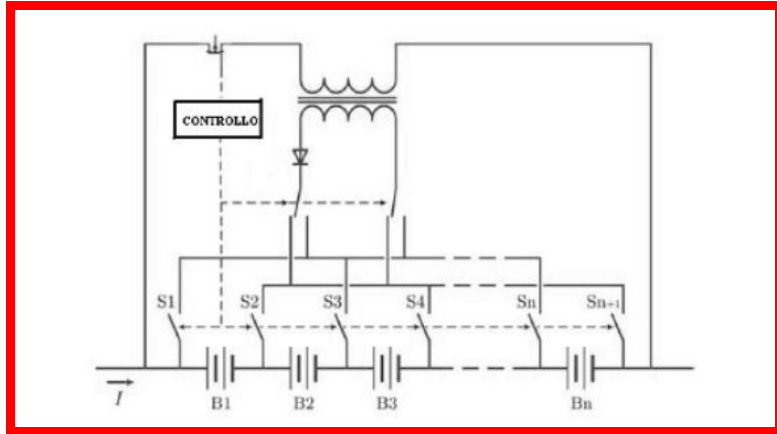


Figura 1.29: Equalizzazione attiva a convertitori di energia “switched transformer”

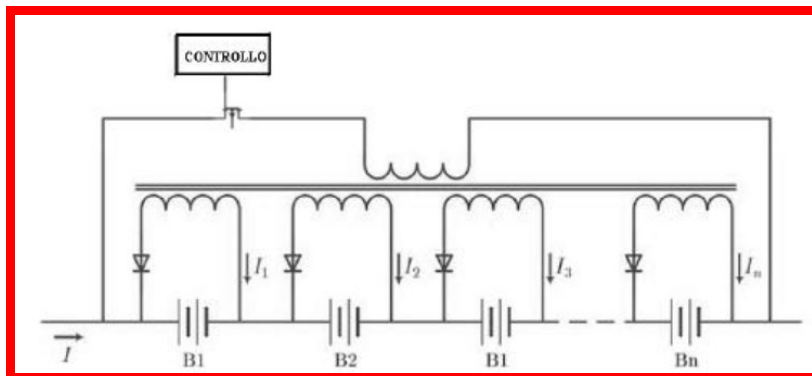


Figura 1.30: Equalizzazione attiva a convertitori di energia “shared transformer”

Un’ultima variante del circuito a convertitori di energia consiste nell’utilizzo di un trasformatore per ogni cella, (Figura 1.31).

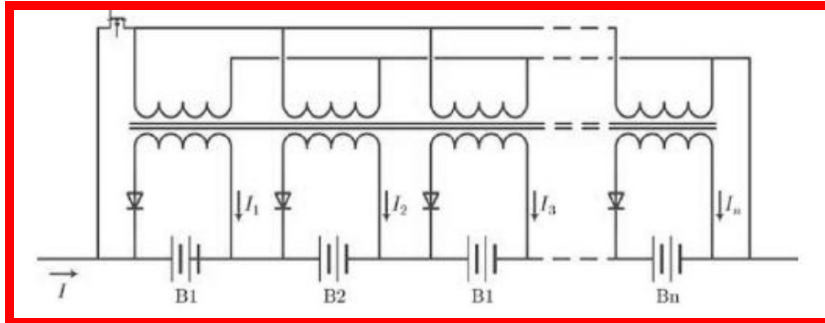


Figura 1.31: Equalizzazione attiva a convertitori di energia con variante di un trasformatore per ogni cella

E' importante sottolineare che il balancing in base alla tipologia può essere effettuato solo durante la carica (nel caso di balancing passivo), oppure sia durante la carica che la scarica (nel caso di balancing attivo).

Inoltre, l'equalizzazione lavora sia in CC (corrente costante) che in CV (voltage costante), come si potrà notare, nei capitoli successivi, anche nel software di simulazione e gestione generato in Matlab.

1.9 Modelli presentati in letteratura

La ricerca in merito alle batterie al litio, mira a studiarne e analizzarne il comportamento. Per farlo ricorre a simulazioni al computer in modo da ridurre tempi e costi.

Al fine di potersi avvalere di tali simulazioni sono necessari dei modelli che rappresentino in maniera corretta gli aspetti più significativi dell'accumulatore nell'applicazione in esame.

Per cercare di fornire una modellistica adeguata sono presenti numerose tipologie di modelli, tra cui quelle agli ioni di litio.

I modelli che verranno proposti sono fortemente diversi fra loro (Figura 1.32): si va da quelli lineari, estremamente astratti, dove lo sforzo computazionale è minimo ma di contro si ha la peggior accuratezza della simulazione, fino a quelli che si rifanno a fenomeni elettrochimici, dove si cerca di rifarsi ai fenomeni chimici e fisici delle celle con ottime accuratezze ma costi computazionali elevati.

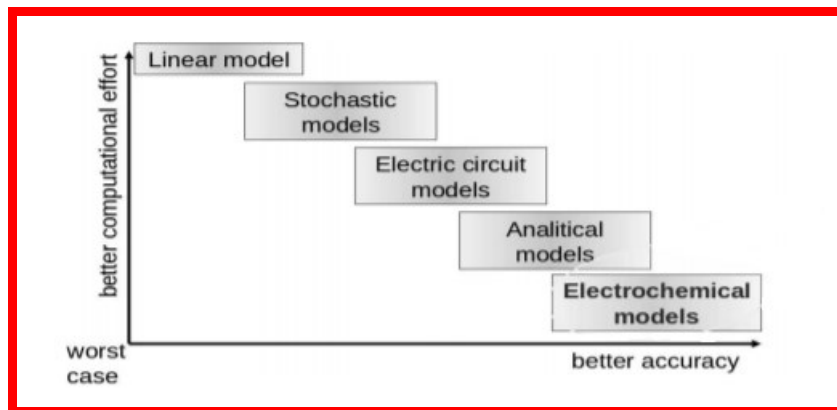


Figura 1.32: Precisione VS costo computazionale dei modelli di batteria

Di seguito verranno elencate le principali tipologie di modelli finora presentate in letteratura, ognuna con i propri pro e contro, [28], [29] [30], [31], [32], [33], [34]:

- **MODELLI ELETTROCHIMICI:**

I modelli elettrochimici sono i più accurati: essi sono basati sulla reazione chimica di ossido-riduzione dei componenti chimici della batteria (i due elettrodi e il separatore); descrivono, quindi, i processi elettrochimici che

avvengono nella cella in maniera esplicita ed estremamente dettagliata. Per fare ciò è necessario risolvere numerose equazioni differenziali non-lineari con peso computazionale notevole e dover conoscere il valore di numerosi parametri, di natura chimica e fisica, per poterli inserire all'interno del modello.

Per esprimere matematicamente quello che accade all'interno della batteria, bisogna modellizzare con equazioni matematiche le reazioni elettrochimiche, applicate alla struttura della batteria. La struttura fisica della batteria, (Figura 1.33) è composta dai collettori di corrente, dal catodo, dalla membrana separatrice e dall'anodo. Sia nell'anodo che nel catodo le particelle saranno immerse in una soluzione elettrolita.

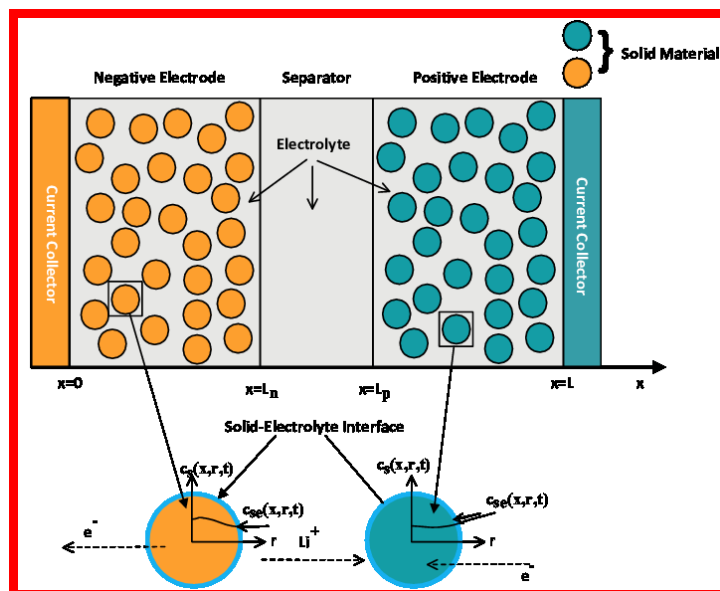


Figura 1.33: Struttura fisica di una batteria agli ioni di litio

Durante la fase di carica e di scarica lo ione passerà attraverso la struttura solida della propria particella, poi la struttura liquida nell'elettrolita, attraverserà la membrana separatrice, per infine raggiungere l'altro elettrodo dove, anche qui, attraverserà una fase liquida ed una solida.

Il catione viaggia da un elettrodo all'altro per diffusione. Le leggi di Fick possono descrivere il comportamento appena descritto: esse prevedono che la quantità di gas, che in un intervallo di tempo, passa attraverso le membrane alveolari dipenda da un coefficiente di diffusione, della superficie di scambio, e dalla differenza della concentrazione.

La complessità delle variabili e del procedimento rende i modelli elettrochimici inadatti per le applicazioni real-time di monitoraggio delle batterie. Infatti, essi sono impiegati soprattutto in simulazioni il cui fine sia quello di andare a migliorare la progettazione della cella a livello di geometrie e materiali impiegati.

- **MODELLI ANALITICI**

I diversi modelli analitici sono tutti accomunati dall'elevato grado di astrazione con cui cercano di andare a rappresentare il comportamento della cella elettrochimica. Tipicamente sono modelli relativamente semplici che impiegano poche equazioni. Di seguito sono elencati i alcuni dei modelli analitici:

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

$$L = \frac{a}{I^b} \quad (1-22)$$

dove le costanti a e b sono rispettivamente, nella pratica, un valore vicino alla capacità nominale della batteria, un valore tra 1.2 e 1.7, a seconda della tipologia di batteria in esame.

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

$$L = \frac{a}{\left(\frac{\int_0^T i(t) dt}{T}\right)^b} \quad (1-23)$$

Per la (1-23) profili di carico differenti, ma dotati di uguale valor medio, dovrebbero comportare, a pari condizioni iniziali, una

medesima durata della batteria, fatto che però non si verifica nella realtà. Infatti, tale modello, pur avendo il pregio di essere estremamente semplice, comporta errori elevati, specie in presenza di carichi variabili nel tempo, in quanto non tiene conto del recovery effect (è un fenomeno osservato nell'utilizzo della batteria in cui l'energia disponibile è inferiore alla differenza tra l'energia caricata e l'energia consumata. Intuitivamente, questo perché l'energia è stata consumata dal bordo della batteria e la carica non si è ancora diffusa uniformemente attorno alla batteria.), (1-10).

- I **MODELLI KiBaM** (Kinetic Battery Model), sono chiamati così in quanto si basano sulla cinetica dei processi chimici base della batteria. In tali modelli la carica, rappresentata come un liquido, è suddivisa in due serbatoi idraulici: il serbatoio, denominato y_1 , rappresentante la carica disponibile (available charge) e il serbatoio, denominato y_2 , rappresentante la massima carica immagazzinabile (bound charge), come illustrato in Figura 1.34.

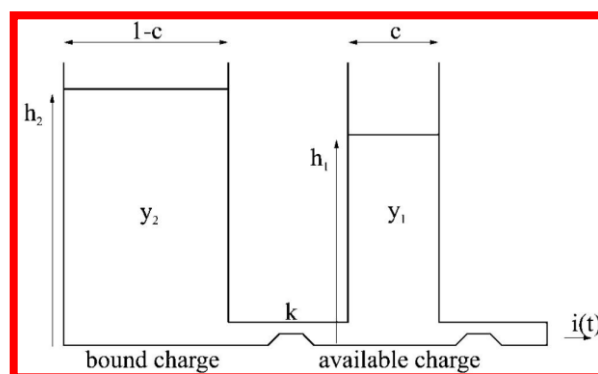


Figura 1.34: Modello KiBaM

Il serbatoio y_1 alimenta direttamente il carico, caratterizzato da una corrente $i(t)$, mentre il serbatoio y_2 alimenta y_1 . La carica fluisce dal serbatoio della massima carica accumulabile a quello della carica disponibile, attraverso una valvola caratterizzata da una determinata conduttanza k . Oltre che da tale parametro, il fluire della carica tra i due serbatoi dipende anche dalla differenza dei loro livelli, h_1 e h_2 .

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

Si nota quindi che a pari ampiezza della corrente assorbita, se si opera in maniera intermittente la batteria dura di più rispetto al caso in cui si assorba in maniera continuativa, in quanto durante i periodi di riposo la carica disponibile aumenta (recovery effect). Inoltre, in tale modello, viene preso in considerazione anche il capacity effect, poiché per elevate correnti di scarica il serbatoio

della carica disponibile si svuota molto più velocemente di quanto il serbatoio y_2 riesca a trasferire carica al serbatoio y_1 , a causa del valore finito della conduttanza k , comportando una durata effettiva della batteria più bassa.

Tale tecnologia è dotata di un profilo di tensione di scarica praticamente piatto per la tecnologia di accumulo al piombo-acido, quindi molto vicino a un comportamento lineare, per un range dello stato di carica molto esteso, e tali modelli riescono a rappresentarne l'andamento in maniera accettabile.

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

- I **MODELLI A DIFFUSIONE** sono modelli analitici basati sulla diffusione degli ioni nell'elettrolita. Tale tipologia di modello descrive l'evoluzione della concentrazione delle specie elettricamente attive nell'elettrolita per predire la durata residua della batteria sottoposta a un determinato profilo di carico. In Figura 1.35 viene illustrato in maniera semplificata il modo di operare della batteria secondo il modello a diffusione.

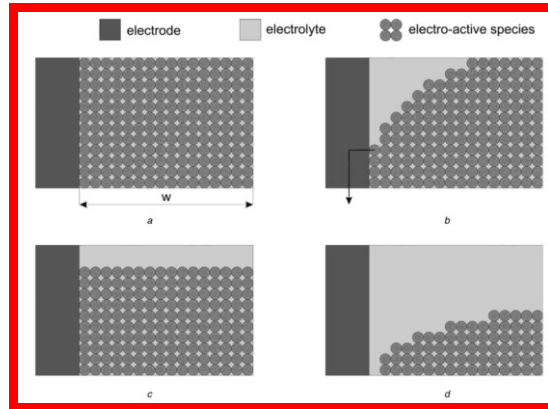


Figura 1.35: Modello a diffusione

All'inizio, a batteria completamente carica (a), la concentrazione delle specie elettricamente attive è costante lungo tutta la larghezza w dell'elettrolita. Quando un carico viene applicato alla batteria, le reazioni elettrochimiche che hanno luogo producono una riduzione della concentrazione delle specie in prossimità dell'elettrodo. Perciò si crea un gradiente lungo l'elettrolita (b), che comporta una diffusione delle specie verso l'elettrodo. Quando il carico viene staccato, portandosi nella condizione operativa a corrente nulla (batteria a vuoto), la concentrazione delle specie in prossimità dell'elettrodo tornerà a crescere a causa della diffusione (recovery effect). La concentrazione sarà comunque più bassa di quella che si aveva a batteria completamente carica (c). Infine, quando la concentrazione all'elettrodo scende sotto un certo valore (C_{cutoff}), la reazione chimica non può più essere mantenuta senza

compromettere la vita utile della batteria, la quale viene quindi considerata scarica (d).

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

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

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

- I **MODELLI STOCASTICI** presentano un elevato grado di astrazione, e mirano a rappresentare i fenomeni di carica/scarica e del recovery effect come processi stocastici Markoviani. La batteria viene rappresentata mediante una catena discreta di Markov dotata di $N+1$ stati di carica, numerati da 0 a N . Il numero dello stato della batteria corrisponde alle unità di carica al momento disponibili nella batteria. N è il numero di unità di carica

direttamente disponibili a fronte di una scarica continua. L'unità di carica corrisponde alla quantità di energia necessaria per trasmettere un pacchetto dati, in quanto tali modelli sono stati sviluppati nell'ambito delle telecomunicazioni.

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

Tale relazione viene illustrata graficamente in Figura 1.36:

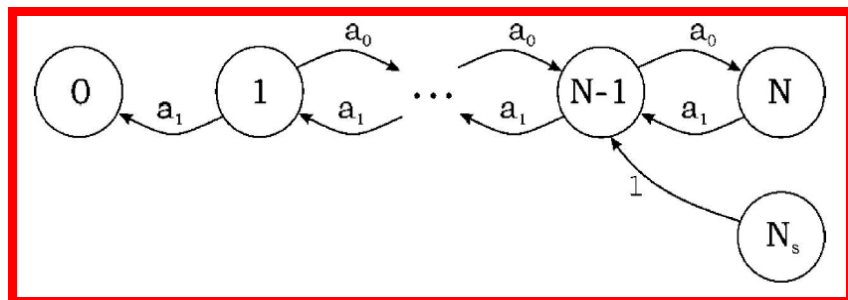


Figura 1.36: Modello stocastico base

Le proprietà di maggior interesse pratico di tale modello sono il

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

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

Inoltre, in un medesimo step temporale possono essere consumate

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

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

Tutte queste migliorie sono rappresentate graficamente in Figura 1.37:

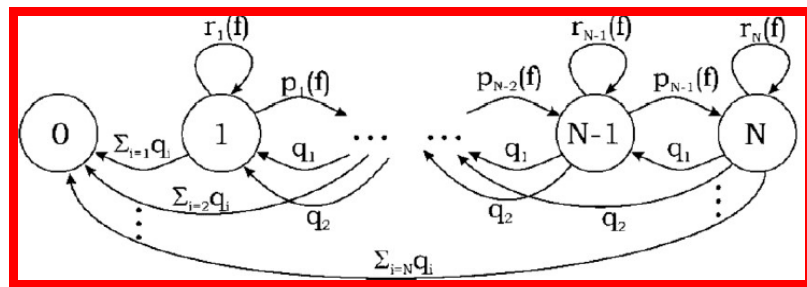


Figura 1.37: Modello stocastico esteso

In ogni step temporale sono richieste l'unità di carica con una probabilità q_i . Durante i periodi di riposo, la batteria o recupera un'unità di carica con probabilità $p_j(f)$ o rimane nello stesso stato di carica con probabilità $r_j(f)$.

Tale modello riesce a descrivere qualitativamente bene il comportamento di una batteria sottoposta a scariche impulsive, ma non è chiaro quale sia il suo comportamento quantitativo per altri profilo di carico, in quanto si focalizza solo sul recovery effect,

fornendo come risultato solo i valori del guadagno tra scarica impulsiva e continua, ma non il valore della durata residua della batteria.

- E' anche stato proposto un modello nato dall'unione di un modello KiBaM e di un modello stocastico. E' stato aggiunto un fattore b , in modo da avere un recupero più lento nel caso in cui ci sia meno carica presente nella batteria.

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

Nella Figura 1.38 si illustra il diagramma di transizione da uno stato all'altro.

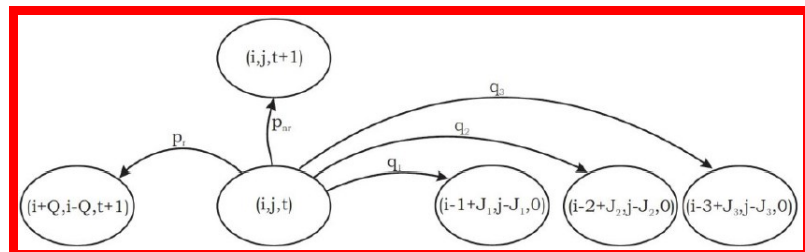


Figura 1.38: Modello stocastico in unione al modello KiBaM

La batteria ha una probabilità p_r di recuperare Q unità di carica,

mentre ha una probabilità p_{nr} di non recuperare nulla. Entrambi i valori di probabilità dipendono dalla lunghezza del periodo di tempo in cui la corrente è nulla.

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

- **MODELLI CIRCUITALI**

I modelli circuitali sono ottenuti mediante un circuito elettrico equivalente utilizzando elementi ideali, come, ad esempio, generatori di tensione, resistori e condensatori, in modo da fornire nella maniera più accurata possibile il legame tensione-corrente della cella a fronte delle diverse situazioni di lavoro.

In generale, i circuiti possono essere a parametri concentrati o distribuiti. Verranno brevemente elencati i modelli a parametri concentrati. I modelli circuitali che, invece, impiegano particolari elementi come l'impedenza di Warburg o i CPE (Constant Phase Element), introdotti per rappresentare un comportamento dei parametri di tipo distribuito sono definiti nel dominio della frequenza, ma possono essere riportati nel dominio del tempo solo mediante delle approssimazioni, cosa che riconduce ad avere di nuovo un circuito a parametri concentrati.

- Il **modello R_{INT}** (Figura 1.39) è il più semplice ed è costituito da un generatore ideale di tensione, che rappresenta la tensione a vuoto, e una resistenza serie.

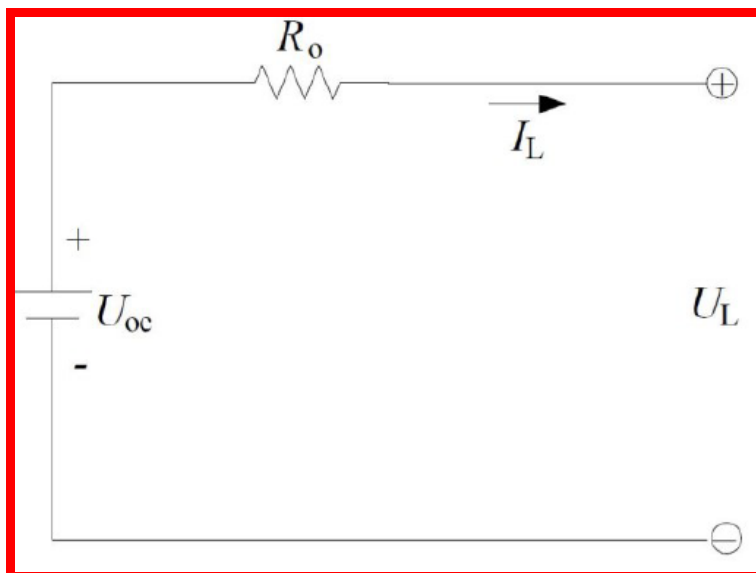


Figura 1.39: Modello RINT

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

$$U_L = U_{OC} - R_0 I_L \quad (1-24)$$

- **Il modello RC** (Figura 1.40) è composto da diversi elementi. Il condensatore C_c , che possiede una piccola capacità, rappresenta gli effetti superficiali della batteria, mentre il condensatore C_b , dotato di una capacità elevata, modella la carica accumulabile dal dispositivo. I resistori R_e , R_t , R_c sono denominati rispettivamente resistore finale, di terminale e di condensatore e rappresentano le perdite associate alle varie sezioni circuitali.

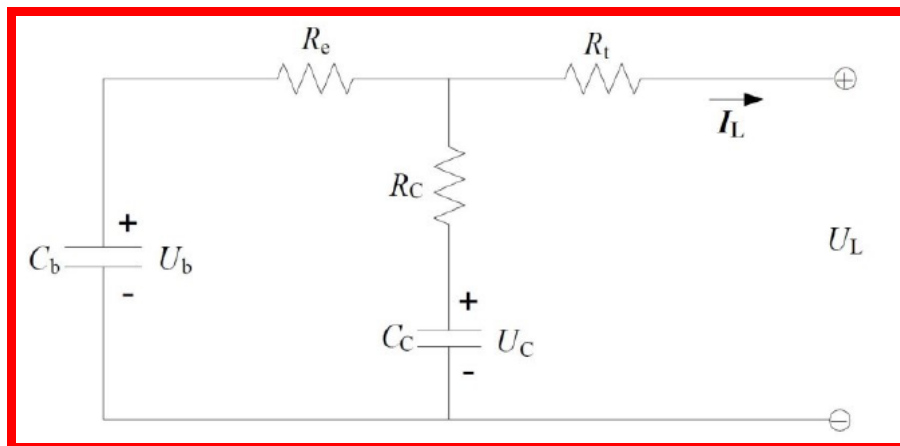


Figura 1.40: Modello RC

La presenza dei due condensatori permette di modellare il recovery

effect che si osserva quando la cella rimane a vuoto per un periodo sufficientemente lungo.

- **Il modello Thevenin** (non è altro che un'evoluzione del modello R_{INT} , al quale si aggiunge un gruppo RC parallelo in serie alla resistenza per simulare il comportamento dinamico della batteria, in particolar modo il recovery effect. Esso viene anche chiamato “modello del primo ordine”, (Figura 1.41).

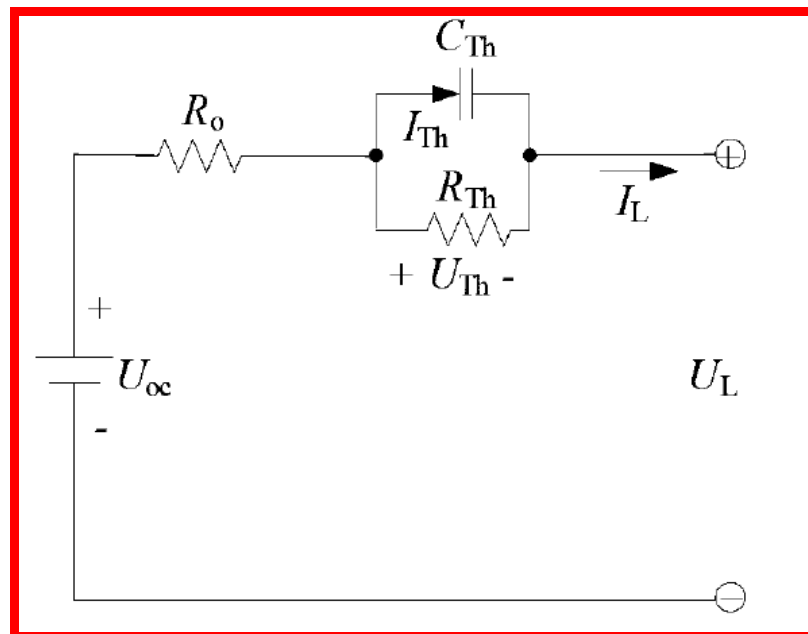


Figura 1.41: Modello di Thevenin

L'aggiunta del gruppo RC parallelo permette a tale modello di poter simulare il recovery effect, cosa che il modello R_{INT} non è in grado

di fare, mediante un transitorio esponenziale del primo ordine.

- Nel **modello PNGV** (acronimo dell'inglese Partnership for a New Generation Vehicle) generalizzato si aggiunge al modello Thevenin un condensatore in serie al generatore ideale di tensione per modellizzare il cambiamento della tensione a vuoto durante il periodo di accumulo della corrente (Figura 1.42).

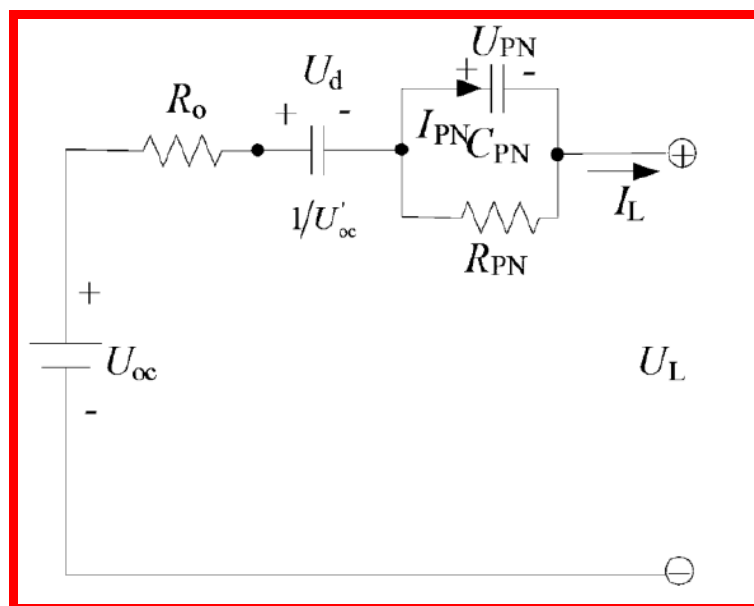


Figura 1.42: Modello PNGV

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

RC.

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

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

Tale modello (Figura 1.43) viene anche indicato come “modello del secondo ordine”.

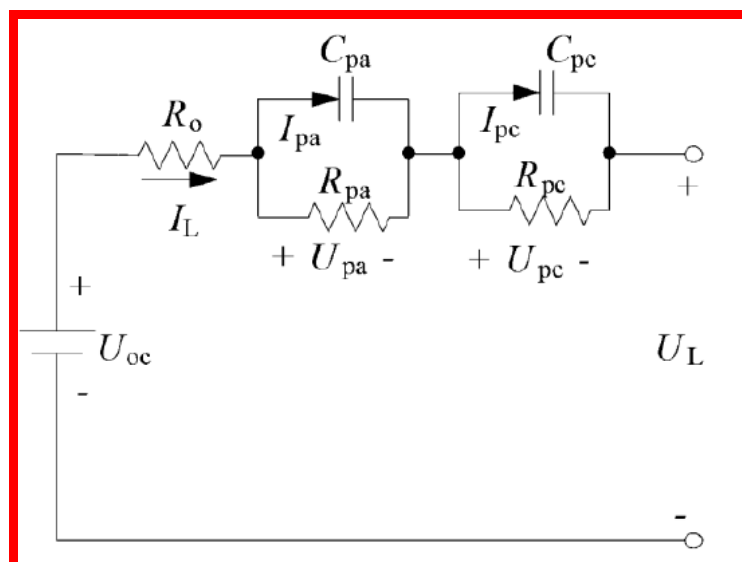


Figura 1.43: Modello DP

- Viene proposto inoltre un modello circuitale ibrido, formato da un modello del secondo ordine, il cui compito è di simulare il comportamento dinamico di una batteria, e un modello KiBaM, che invece si occupa di stimare correttamente lo SOC e poter così scegliere di volta in volta il valore di tensione a vuoto corretto, (Figura 1.44), [35].

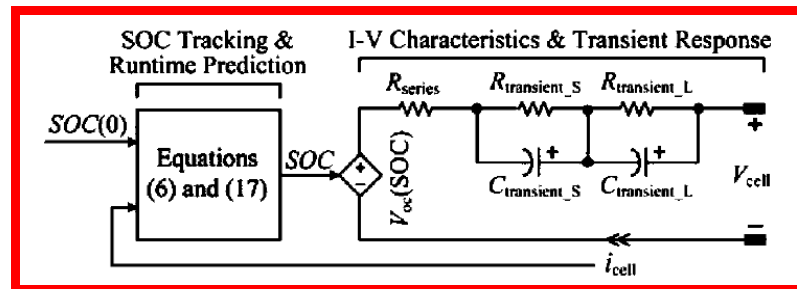


Figura 1.44: Hybrid battery model

Se un accumulatore viene lasciato per tanto tempo carico ed inutilizzato, esso perderà una parte della carica accumulata: è come se la batteria avesse ai capi dei suoi morsetti un carico in derivazione, molto elevato il quale drena sempre un po' di corrente facendo scaricare la batteria. Tale fenomeno, chiamato "fenomeno dell'autoscarica", viene considerato inserendo una resistenza ai capi dell'accumulatore.

E' necessario, inoltre, modellare il complicato fenomeno dell'invecchiamento: una batteria, sottoposta a cicli di lavoro, diminuisce la sua capacità di accumulare carica, come spiegato ampiamente nei

paragrafi precedenti. Un modo per descrivere il fenomeno di degrado interno della batteria, risiede nell'inserire elementi circuitali che non siano più costanti, ma variabili al passare del tempo e dei cicli di lavoro. Più precisamente, l'invecchiamento della batteria porterà all'aumento della sua resistenza interna R_1 ed intensificherà il fenomeno dell'autoscarica, diminuendo il valore della resistenza R_p . Le resistenze R_0 e R_p , quindi, saranno variabili e, più precisamente, al crescere dei cicli di lavoro e della vita della batteria, la R_0 aumenterà la R_p diminuirà, (Figura 1.45).

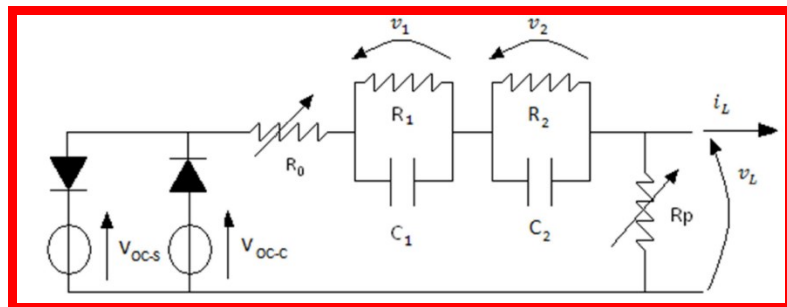


Figura 1.45: Modello circuitale DP di una batteria al litio, con l'aggiunta del fenomeno dell'autoscarica, dell'invecchiamento e dell'isteresi.

E' facile pensare che le curve di carica (SOC) e scarica (DOC), approssimabili con una polinomiale, siano identiche e solamente capovolte. Nella realtà, però, è possibile che la batteria soffra del fenomeno dell'isteresi durante la carica e la scarica. La batteria si comporterà in modo diverso in base a che essa si stia caricando o scaricando. Ciò è dovuto al fatto che la diffusione degli Ioni di Litio

avviene in modo differente durante la carica e la scarica.

E' per questo motivo che in Figura 1.45 sono presenti due generatori di tensione, uno per la carica ed l'altro per la scarica. Per utilizzare il generatore corretto durante la carica, e la scarica, si inseriscono due diodi in serie ai generatori, così da permettere la conduzione solo al diodo polarizzato direttamente.

1.10 Concetti importanti presenti ai capi dei morsetti di una cella al litio

Per una cella agli ioni di litio ci sono alcuni comportamenti rilevabili ai morsetti esterni che sono estremamente importanti da modellare, in quanto essi influenzano di gran lunga il funzionamento di un accumulatore.

I principali sono di seguito elencati:

- **Caratteristica OCV non lineare:** La tensione misurabile ai morsetti di una cella litio-ioni, nel caso di circuito aperto (OCV, Open Circuit Voltage), e in condizioni di regime elettrico e termico, presenta ai suoi morsetti un andamento di tipo non lineare in funzione del proprio stato di carica (SOC, State Of Charge). La Figura 1.46 vuole mostrare in modo qualitativo tale comportamento:

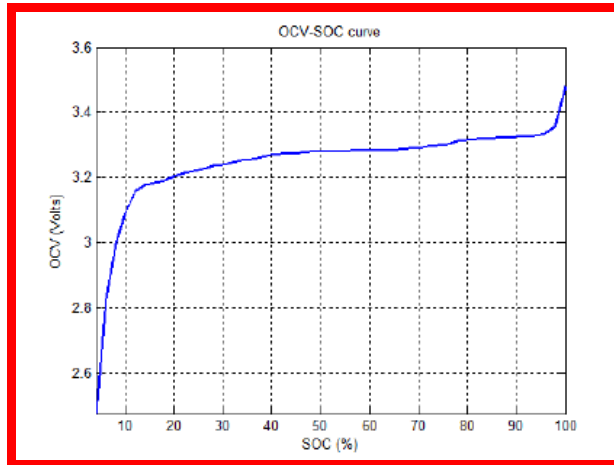


Figura 1.46: OCV VS SOC

- Recovery Effect**, (Figura 1.47): Una cella, e di conseguenza una batteria, a pari condizioni iniziali, permette di prelevare una capacità maggiore, tipicamente misurata in Ah, se la scarica, a parità di ampiezza di corrente assorbita, viene effettuata mediante dei gradini separati da delle pause in cui la batteria viene lasciata a vuoto, piuttosto che con una scarica continuativa, [32]. Inoltre, durante tali periodi di pausa si osserva che la tensione ai morsetti della batteria tende a riportarsi al valore espresso dalla propria curva della OCV per il valore dello SOC in cui ci si trova, a patto che la durata di tale pausa sia sufficientemente lunga. Il periodo di tempo necessario in cui bisogna lasciare la batteria a vuoto affinché la tensione si riporti al valore espresso dalla curva OCV per quel dato SOC cresce al diminuire della temperatura, in maniera non

lineare, specie per stati di carica molto bassi perché man mano che la temperatura scende, le dinamiche interne della batteria rallentano, in quanto legate alla mobilità degli ioni, e quindi al fenomeno della diffusione.

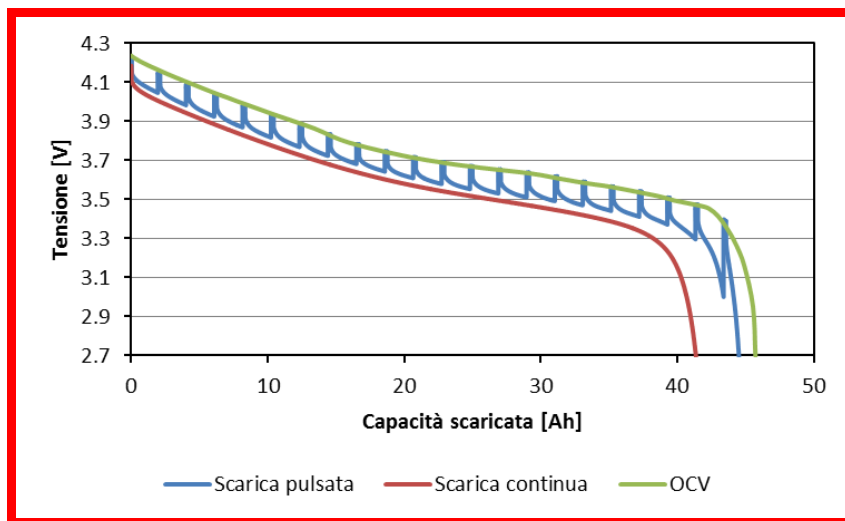


Figura 1.47: Recovery Effect

- **Rate discharge effect**, (Figura 1.48): La capacità scaricabile in maniera continuativa da una cella, a pari condizioni iniziali, dipende in maniera non lineare dall'ampiezza della corrente applicata. Più la corrente è elevata, minore sarà la capacità scaricabile, cioè si raggiungerà la tensione di cut-off avendo scaricato meno capacità di quella che si sarebbe potuto scaricare operando con correnti più contenute, [32].

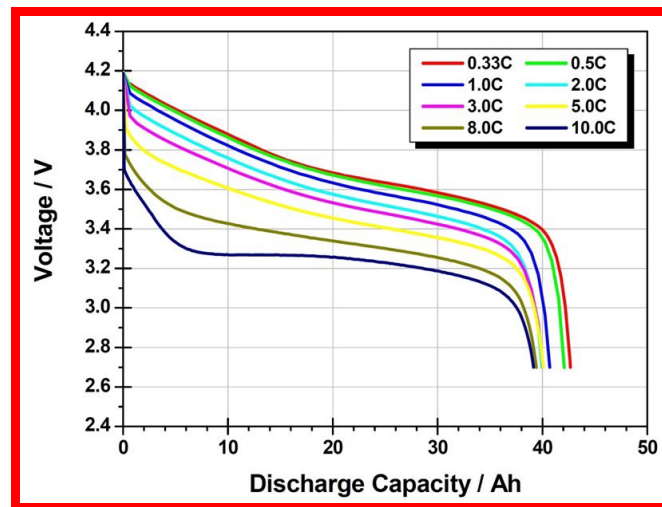


Figura 1.48: Rate discharge effect

- **Salto Ohmico:** Una cella quando si trova in condizioni di regime, cioè a vuoto da un periodo di tempo sufficientemente lungo, presenta un determinato livello di tensione, illustrato mediante la curva di OCV. Quando però si va ad alimentare un carico si osserva un'improvvisa c.d.t. ai suoi morsetti, che non può essere dovuta alla semplice variazione del valore della curva di OCV, in quanto nei primi istanti si può supporre che lo stato di carica rimanga invariato. Inoltre, maggiore è l'ampiezza della corrente prelevata, più elevata è l'entità di tale improvvisa c.d.t., nota come "salto ohmico". Tale trattazione è valida in maniera duale quando si passa improvvisamente da una condizione di carico a una condizione a vuoto, dove si osserva un repentino aumento della tensione ai morsetti della batteria.

1.11 Schema di funzionamento complessivo circuitale

Uno schema di funzionamento complessivo di uno qualsiasi tra i modelli circuitali presentati è il seguente, Figura 1.49:

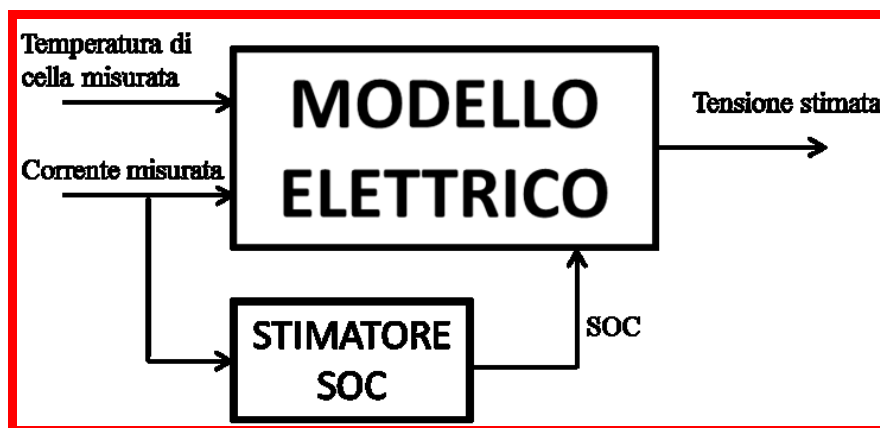


Figura 1.49: Schema a blocchi del modello elettrico

Sarà opportuno poi completare tale modello con un semplice modello termico, (Figura 1.50), che andrà a stimare la temperatura di cella a partire da quella ambiente e dalle informazioni di stampo energetico fornite dal modello elettrico, cioè la potenza persa per effetto Joule.

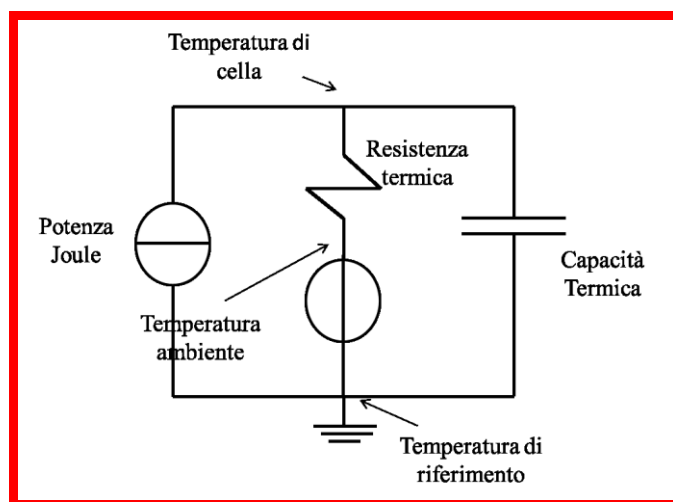


Figura 1.50: Modello termico

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

Il condensatore è collegato direttamente a terra, mentre il resistore è collegato al generatore di tensione che rappresenta la variazione della temperatura ambiente rispetto a quella di riferimento; questo per considerare in maniera corretta l'inerzia termica della cella.

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

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

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

La Figura 1.51 mostra lo schema di funzionamento complessivo con l'aggiunta del modello termico:

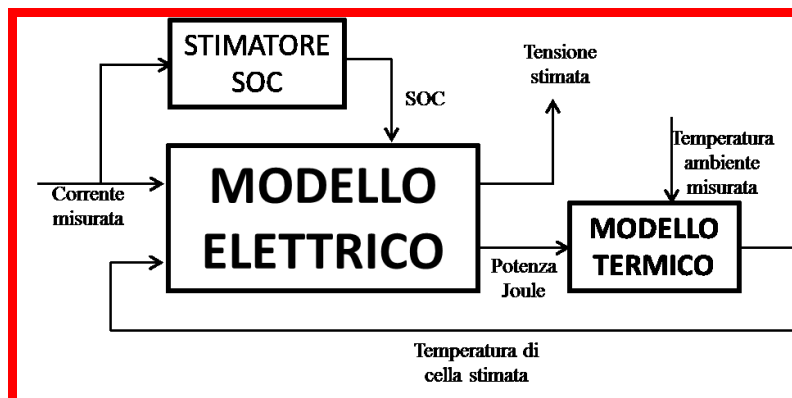


Figura 1.51: Schema a blocchi con modello termico ed elettrico

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

1.12 Fenomeni chimico-fisici modellati dai componenti del modello circuitale elettrico

Il comportamento di un accumulatore al litio può essere simulato mediante diversi rami RC paralleli, ognuno dei quali è caratterizzato da una diversa costante di tempo. Idealmente, il numero di rami dovrebbe essere infinito, o comunque molto elevato per ottenere una certa fedeltà. Tuttavia, uno dei compromessi più accettati è un modello a due rami che simula il comportamento nel breve e lungo periodo, oppure il più preciso modello a tre rami, simulante il comportamento del dispositivo nel breve, medio e lungo periodo, (Figura 1.52).

Andando nello specifico, per lo schema 3RC, il ramo a breve periodo ($R_f C_f$) simula il comportamento nell'ordine di pochi secondi, il ramo a medio periodo ($R_m C_m$) simula il comportamento nell'ordine di alcuni minuti e infine il ramo a lungo periodo ($R_s C_s$) simula il comportamento nell'ordine di alcune ore. Il fatto di avere costanti di tempo differenti può essere spiegato dal diverso grado di difficoltà per gli ioni elettrolitici di penetrare nelle cavità di diversa grandezza: il movimento di ioni all'interno di pori stretti e molto profondi risulta più lento che all'interno di cavità larghe e poco profonde. I parametri del modello si determinano sperimentalmente attraverso diversi cicli di carica e scarica a corrente costante, mentre le diverse costanti di tempo vengono scelte arbitrariamente.

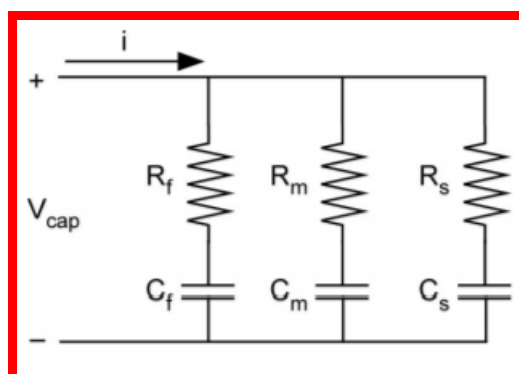


Figura 1.52: Schema con 3 rami RC

In Figura 1.53 è invece riportato il modello a due rami o anche detto di Thèvenin (o ancora modello del secondo ordine).

Di seguito sono elencati i comportamenti chimico-fisici che il circuito elettrico equivalente cerca di modellare, [36]:

- R_0 modella la resistenza dell'elettrolita alla propagazione degli ioni;
- Il gruppo R_1C_1 si occupa di simulare gli effetti del rilassamento di breve termine che sono dovuti dalla costituzione della interfaccia solida dell'elettrolita (SEI Solid Electrolyte Interface) sull'elettrodo anodico. Il SEI è, appunto, uno strato formato dalla decomposizione di composti organici e inorganici dopo il primo ciclo di esecuzione della batteria;
- Il gruppo R_2C_2 modella gli effetti del rilassamento di lungo termine; essi sono dovuti alla formazione di una doppia capacità in entrambi gli elettrodi anodici e catodici;

- La caratteristica OCV-SOC (Open Circuit Voltage – State of Charge) rappresenta la tensione a riposo in funzione dello stato di carica; è lei che si occupa di contenere i fenomeni di isteresi.

E' doveroso ricordare che, come già detto, tutti i parametri sono soggetti a variazioni in funzione della corrente di carica/scarica, dello stato di carica, della temperatura e per effetto dell'invecchiamento.

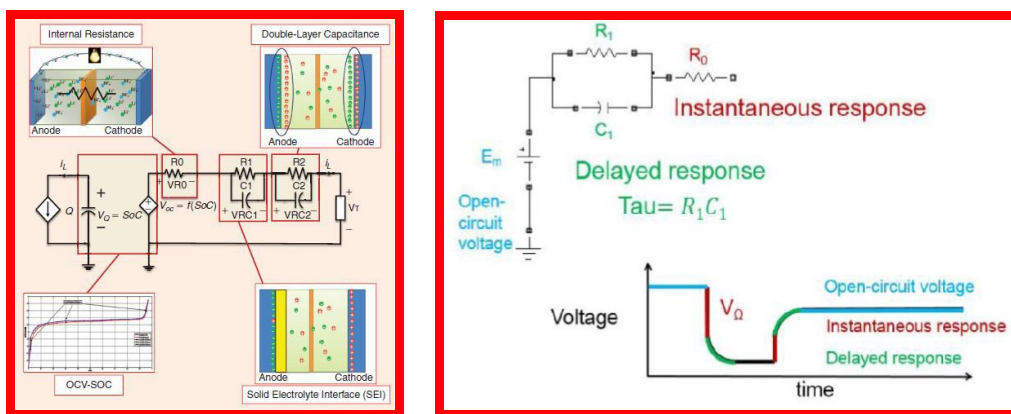


Figura 1.53: Modello del circuito elettrico equivalente (EECM) di una batteria al litio

Da quanto appena detto si può evincere che ci siano modelli specifici per le diverse chimiche ma, il numero di gruppi RC parallelo varia in base al livello di approssimazione del comportamento dinamico voluto.

Di seguito, in Tabella 1.2, è possibile vedere un esempio con i valori dei componenti circuitali che modellano le celle al litio:

Model Parameters	R_{RC}	R_{RC_H}	R_{RC_RC}	$R_{RC_RC_H}$	$R_{RC_RC_RC}$	$R_{RC_RC_RC_H}$
R^+	0.0014	0.0014	0.00132	0.00132	0.00131	0.00132
R^-	0.0012	0.0012	0.00132	0.00132	0.0013	0.00132
R_1	0.00175	0.0017	0.00077	0.00077	0.00077	0.00077
C_1	22310.6	22310.6	14475.24	14636.24	14466.37	14939.24
R_2	-	-	0.0011	0.0011	0.001178	0.0011
C_2	-	-	98246.01	98246.02	90704.65	95449.01
R_3	-	-	-	-	0.01057	6.49E-05
C_3	-	-	-	-	9745774.7	9.99E+09
M^+	-	0.0754	-	0.077	-	0.077065
M^-	-	-0.9153	-	-0.819	-	-0.8167
γ	-	0.04807	-	0.062	-	0.0425

Tabella 1.2: Esempio valori per i componenti dell'EECM

CAPITOLO 2: Modello termico di un modulo al litio

Il focus del capitolo precedente è stato quello di fornire delle basi teoriche sulle batterie al litio. In questo modo è possibile capire l'importanza del loro utilizzo e il funzionamento e le potenzialità delle proprie celle.

Nei paragrafi che seguiranno ci si soffermerà sullo studio termico di un modulo al litio, in quanto, come già spiegato, esso ha limiti molto stringenti per quanto riguarda sia le alte che le basse temperature, (vedere paragrafo 1.3).

Dapprima sarà necessario fare un breve excursus sulla logica adottata; essa si trova alla base di tutte le soluzioni attuate per lo studio in esame.

Successivamente verranno proposti i metodi che sono stati utilizzati per avvalorare la tesi. Il calcolo termico è stato eseguito principalmente mediante tre modalità:

- Foglio di calcolo *Microsoft Excel*;
- Algoritmo di risoluzione mediante Software *MATLAB R2019a*;
- Software di calcolo ai volumi finiti *Ansys FLUENT 2019 R1*.

2.1 Teoria alla base dello studio termico

Come prima cosa è doveroso specificare le caratteristiche della batteria:

- **Cella al litio:** LG “Lithium Ion INR18650 MJ1 3500mAh”
- **Voltaggio massimo:** 36 V;
- **Energia massima accumulabile:** 500 Wh;
- **Catodo:** LiNiCoMnO₂;
- **Anodo:** Grafite.

Di seguito è possibile vedere la tabella con le specifiche della cella in esame, (Tabella 2.1), [37]:

Item	Condition / Note	Specification
2.1 Energy	Std. charge / discharge	Nominal 3500 mAh Minimum 3400 mAh
2.2 Nominal Voltage	Average	3.635V
2.3 Standard Charge (Refer to 4.1.1)	Constant current Constant voltage End current(Cut off)	0.5C (1700mA) 4.2V 50mA
2.4 Max. Charge Voltage		4.2 ± 0.05V
2.5 Max. Charge Current		1.0 C (3400mA)
2.6 Standard Discharge (Refer to 4.1.2)	Constant current End voltage(Cut off)	0.2C (680mA) 2.5V
2.7 Max. Discharge Current		10A
2.8 Weight	Approx.	Max. 49.0 g
2.9 Operating Temperature	Charge Discharge	0 ~ 45°C -20 ~ 60°C
2.10 Storage Temperature (for shipping state)	1 month 3 month 1 year	-20 ~ 60°C -20 ~ 45°C -20 ~ 20°C

Tabella 2.1: Specifiche nominali della cella Lithium Ion INR18650 MJ1 3500mAh

Per ottenere un accumulatore con le specifiche di tensione ed energia sopra indicate, è stato pensato di realizzare un pacco batterie con 10 serie composte da 4 celle in parallelo ognuna, chiamato da ora in poi “batteria 10S4P”, (1-18), (1-19). Il target è stato raggiunto mettendo in serie due moduli 5S4P. Nella trattazione che seguirà ci si è limitati allo studio di un solo modulo, sia perché per l’altro si ha un comportamento speculare, ma anche per limiti imposti dai software utilizzati. Il pacco batteria è stato pensato essere uno scambiatore a fasci tubieri come in Figura 2.1, [38].

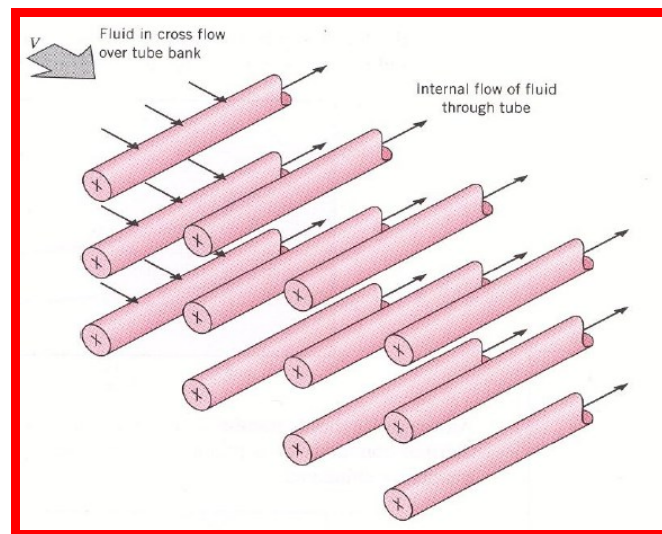


Figura 2.1: Scambiatore a fasci tubieri

Lo schema tipico di funzionamento prevede un fluido (nello specifico aria) che scorre perpendicolarmente attraverso una batteria che, a differenza del classico fascio tubiero, è composto da tante celle. Quest’ultime produrranno calore che

dovrà essere asportato dall'aria passante fra di esse.

Le configurazioni geometriche che possono essere adottate sono sostanzialmente di due tipi:

- Allineata;
- Staggered;

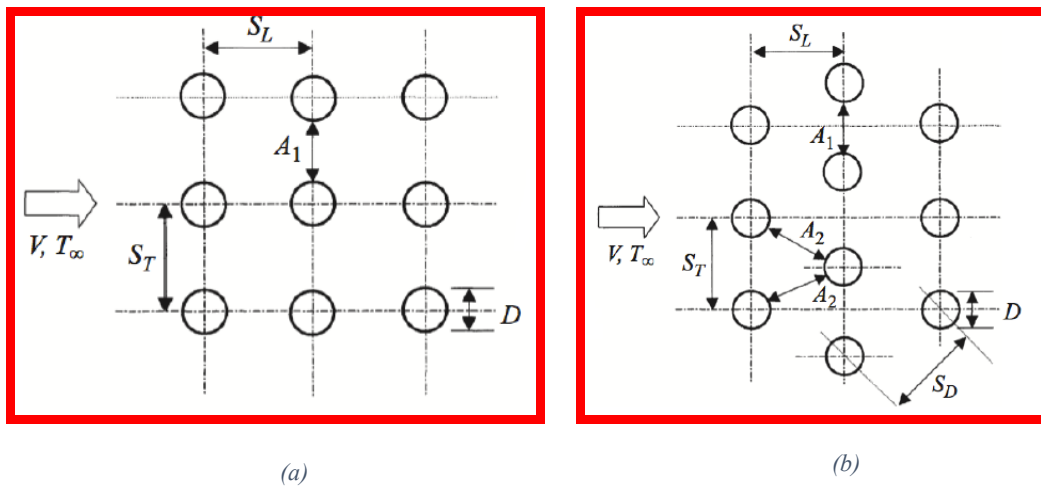


Figura 2.2: Configurazione geometrica allineata (a) o staggered (b)

Dove:

- S_T è il passo trasversale [m];
- S_L è il passo longitudinale [m];
- D è il diametro esterno della cella [m];
- N è il numero di celle;
- N_L è il numero di tubi allineati al flusso;
- N_T è il numero di tubi trasversali al flusso.

Per determinare il coefficiente medio di scambio occorre calcolare $Re_{D_{max}}$, cioè il Re riferito al diametro esterno della cella e alla velocità massima che si instaura.

Per la configurazione allineata la velocità massima v_{max} si instaurerà nella sezione A_1 , mentre nel caso della griglia staggered la v_{max} potrà stabilirsi nella sezione A_1 o nella sezione A_2

Le equazioni per determinare tale velocità sono riportate di seguito:

$$v_{max} = \frac{S_T}{S_T - D} * v \text{ [m/s]} \quad (2-1)$$

$$v_{max} = \frac{S_T}{2*(S_T - D)} * v \text{ [m/s]} \quad (2-2)$$

Nel caso di griglia allineata la equazione da utilizzare sarà sempre la (2-1), mentre per la configurazione stageered possono presentarsi due casi:

- Se $2 * (S_D - D) > (S_T - D)$, la v_{max} si instaurerà in A_1 e sarà utilizzata la (2-1);
- Se $2 * (S_D - D) < (S_T - D)$, la v_{max} si instaurerà in A_2 e sarà utilizzata la (2-2).

E' stato deciso di utilizzare una griglia allineata.

Per lo studio dello scambio termico sul fascio tubiero sarà necessario sapere il valore del coefficiente di scambio termico convettivo h , ottenibile mediante il

numero di Nusselt:

$$Nu = \frac{h \cdot D}{k} \quad (2-3)$$

Con:

- h : trasmittanza termica convettiva in $[W \ m^{-2} \ K^{-1}]$;
- D : lunghezza caratteristica (in $[m]$), che dipende dal caso preso in esame (in particolare nel caso di flusso intubato è pari al diametro equivalente del condotto);
- k : conducibilità termica in $[W \ m^{-1}K^{-1}]$.

In letteratura sono proposte più formule per il calcolo del numero di Nusselt. Nel caso specifico è stato scelto di utilizzare le relazioni di Grimison:

$$Nu_D = 1.13 * C_1 * Re_{D,max}^m * Pr^{\frac{1}{3}} * C_2$$

Dove i coefficienti C_1 e m sono presi dalla Tabella 2.2:

S_T/D	S_T/D							
	1.25		1.5		2.0		3.0	
	C_1	m	C_1	m	C_1	m	C_1	m
Aligned								
1.25	0.348	0.592	0.275	0.608	0.100	0.704	0.0633	0.752
1.50	0.367	0.586	0.250	0.620	0.101	0.702	0.0678	0.744
2.00	0.418	0.570	0.299	0.602	0.229	0.632	0.198	0.648
3.00	0.290	0.601	0.357	0.584	0.374	0.581	0.286	0.608
Staggered								
0.600	—	—	—	—	—	—	0.213	0.636
0.900	—	—	—	—	0.446	0.571	0.401	0.581
1.000	—	—	0.497	0.558	—	—	—	—
1.125	—	—	—	—	0.478	0.565	0.518	0.560
1.250	0.518	0.556	0.505	0.554	0.519	0.556	0.522	0.562
1.500	0.451	0.568	0.460	0.562	0.452	0.568	0.488	0.568
2.000	0.404	0.572	0.416	0.568	0.482	0.556	0.449	0.570
3.000	0.310	0.592	0.356	0.580	0.440	0.562	0.428	0.574

Tabella 2.2: Valori dei coefficienti C_1 e m in funzione del rapporto S_T/D

Il coefficiente C_2 è ottenibile invece dalla

N_L	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aligned	0.64	0.80	0.87	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98	0.99
Staggered	0.68	0.75	0.83	0.89	0.92	0.95	0.97	0.98	0.99

Tabella 2.3: Valore del coefficiente C_2

Come già spiegato, il calore prodotto dalle celle dovrà essere asportato dall'aria passante.

Lo schema utilizzato è visibile nella Figura 2.3:

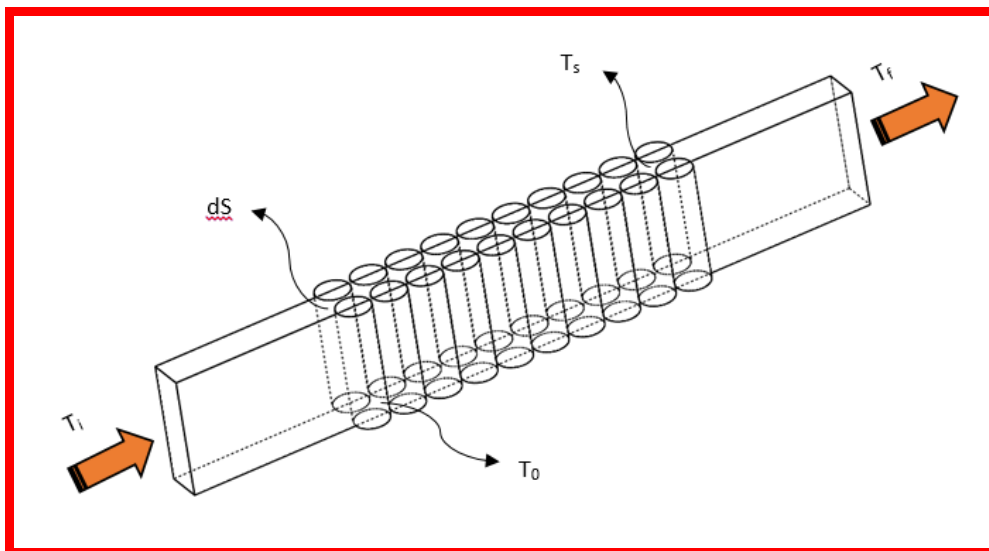


Figura 2.3: Schema grafico di scambio termico

Dove:

- dS è la superficie di scambio composta dalle facce laterali delle due sem-

celle;

- T_i è la temperatura di ingresso dell'aria;
- T_f è la temperatura di uscita dell'aria;
- T_s è la temperatura della superficie della cella;
- T_0 è la temperatura media dell'aria definita come $T_0 = \frac{T_f - T_i}{2}$; (2-4)

E' quindi possibile scrivere il sistema di scambio termico:

$$\dot{Q}_c = dS * h * (T_s - T_0) \quad (2-5)$$

$$\dot{Q}_c = \dot{m} * c_p * (T_f - T_i) \quad (2-6)$$

Dove il calore prodotto dalle celle sarà calcolato come:

$$\dot{Q}_p = \dot{Q}_c = R * I^2 \quad (2-7)$$

Con:

- R : impedenza della cella [m Ω];
- I : corrente di carica o di scarica [A].

2.2 Foglio di calcolo per selezione delle celle

Le celle, come già ampiamente spiegato, non sono tutte alla stessa tensione e alla stessa impedenza, come da specifiche. Tolleranze, errori nella produzione e

quant'altro, concorrono a far scostare i valori da quelli nominali.

Per poter quindi utilizzarle e ricavarne i veri valori, è stato necessario testarle una ad una e ricavare il valore di resistenza R [$m\Omega$], di reattanza X [$m\Omega$] e di voltaggio a vuoto [V].

Lo strumento utilizzato per tale test è stato il misuratore di impedenza BT 4560 di HIOKI, (Figura 2.4):



Figura 2.4: Misuratore di impedenza HIOKI BT 4560

Il motivo per cui è stato utilizzato questo apparecchio è che esso riesce a misurare non solo la semplice resistenza, ma più in generale la impedenza, andando così anche ad eccitare la parte reattiva delle celle.

L'HIOKI BT 4560 permette di fare test in corrente alternata (AC), fornendo una sinusoide a diverse frequenze.

Il motivo di utilizzare una frequenza di test di 1000 Hz sta nel fatto che essa è il giusto valore per rappresentare il comportamento induttivo nei reali casi di carica

o scarica delle batterie al litio.

Dopo aver imposto i limiti massimi e minimi di impedenza e voltaggio, tali valori sono stati misurati sulle singole celle. Nella

Tabella 2.4 è possibile visionare una parte dei valori suddetti: quelle contraddistinte dal colore verde che rientrano nel range sono considerate “celle buone”

	V	I	Vmin	Vmax	Imin	Imax	cella buona	Tot celle buone
1	3,572	31,3	3,555	3,585	30	32	1	123
2	3,584	29,1	3,555	3,585	30	32	0	
3	3,557	31,5	3,555	3,585	30	32	1	
4	3,562	30,4	3,555	3,585	30	32	1	
5	3,584	30,4	3,555	3,585	30	32	1	
6	3,574	30,5	3,555	3,585	30	32	1	
7	3,574	30,8	3,555	3,585	30	32	1	
8	3,587	29,7	3,555	3,585	30	32	0	
9	3,568	31,4	3,555	3,585	30	32	1	
10	3,549	31	3,555	3,585	30	32	0	
11	3,559	30,8	3,555	3,585	30	32	1	
12	3,565	30,4	3,555	3,585	30	32	1	
13	3,56	30,5	3,555	3,585	30	32	1	
14	3,587	29,6	3,555	3,585	30	32	0	
15	3,565	30,5	3,555	3,585	30	32	1	
16	3,565	30,5	3,555	3,585	30	32	1	
17	3,557	30,7	3,555	3,585	30	32	1	
18	3,556	30,5	3,555	3,585	30	32	1	
19	3,559	30,7	3,555	3,585	30	32	1	
20	3,579	30,3	3,555	3,585	30	32	1	

Tabella 2.4: Estratto della tabella contenente i valori di tensione e impedenza misurati

Di seguito in Tabella 2.5 e in Tabella 2.6 è possibile vedere rispettivamente i valori delle classi di tensione e impedenza misurati con relative frequenze di comparsa e grafici, (Figura 2.5, Figura 2.6, Figura 2.7, Figura 2.8).

V max_mis	V min_mis	range	n classi	ampiezza classe
3,599	3,462	0,137	20	0,00685
Da	A	Delta Classe	Media	Frequenza
3,462	3,46885	3,462-3,46885	3,465425	2
3,46885	3,4757	3,46885-3,4757	3,472275	0
3,4757	3,48255	3,4757-3,48255	3,479125	0
3,48255	3,4894	3,48255-3,4894	3,485975	0
3,4894	3,49625	3,4894-3,49625	3,492825	0
3,49625	3,5031	3,49625-3,5031	3,499675	0
3,5031	3,50995	3,5031-3,50995	3,506525	0
3,50995	3,5168	3,50995-3,5168	3,513375	1
3,5168	3,52365	3,5168-3,52365	3,520225	0
3,52365	3,5305	3,52365-3,5305	3,527075	0
3,5305	3,53735	3,5305-3,53735	3,533925	0
3,53735	3,5442	3,53735-3,5442	3,540775	3
3,5442	3,55105	3,5442-3,55105	3,547625	18
3,55105	3,5579	3,55105-3,5579	3,554475	11
3,5579	3,56475	3,5579-3,56475	3,561325	29
3,56475	3,5716	3,56475-3,5716	3,568175	41
3,5716	3,57845	3,5716-3,57845	3,575025	41
3,57845	3,5853	3,57845-3,5853	3,581875	29
3,5853	3,59215	3,5853-3,59215	3,588725	17
3,59215	3,599	3,59215-3,599	3,595575	6
3,599	3,60585	3,599-3,60585	3,602425	2
3,60585	3,6127	3,60585-3,6127	3,609275	0
				200

Tabella 2.5: Classi di valori di tensione misurati

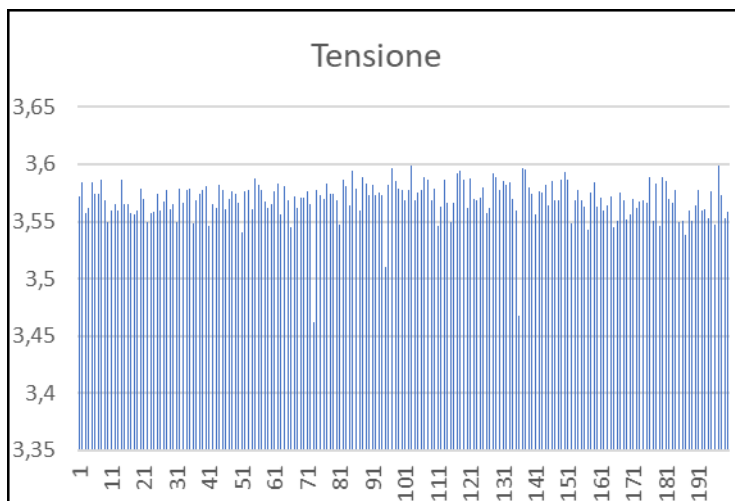


Figura 2.5: Grafico tensione celle VS n° celle



Figura 2.6: Grafico frequenza tensione VS ampiezza classe

I max_mis	I min_mis	range	n classi	ampiezza classe
33,2	29	4,2	20	0,21
da	a	delta classe	media	frequenza
29	29,21	29-29,21	29,105	11
29,21	29,42	29,21-29,42	29,315	7
29,42	29,63	29,42-29,63	29,525	12
29,63	29,84	29,63-29,84	29,735	12
29,84	30,05	29,84-30,05	29,945	7
30,05	30,26	30,05-30,26	30,155	14
30,26	30,47	30,26-30,47	30,365	29
30,47	30,68	30,47-30,68	30,575	31
30,68	30,89	30,68-30,89	30,785	24
30,89	31,1	30,89-31,1	30,995	15
31,1	31,31	31,1-31,31	31,205	21
31,31	31,52	31,31-31,52	31,415	7
31,52	31,73	31,52-31,73	31,625	2
31,73	31,94	31,73-31,94	31,835	4
31,94	32,15	31,94-32,15	32,045	2
32,15	32,36	32,15-32,36	32,255	0
32,36	32,57	32,36-32,57	32,465	0
32,57	32,78	32,57-32,78	32,675	0
32,78	32,99	32,78-32,99	32,885	0
32,99	33,2	32,99-33,2	33,095	1
33,2	33,41	33,2-33,41	33,305	1
				200

Tabella 2.6: Classi di valori di impedenza misurati

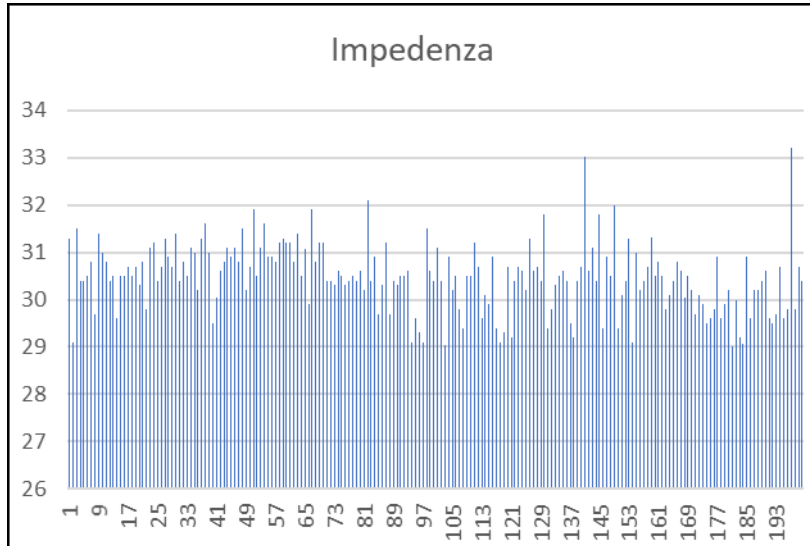


Figura 2.7: Grafico impedenza celle VS n° celle



Figura 2.8: Grafico frequenza impedenza VS ampiezza classe

2.3 Analisi termica mediante foglio di calcolo Microsoft Excel

Excel

Il primo approccio al calcolo termico è stato eseguito con un foglio di calcolo Microsoft Excel.

In Figura 2.9 è possibile vedere il modello 3D oggetto di studio:

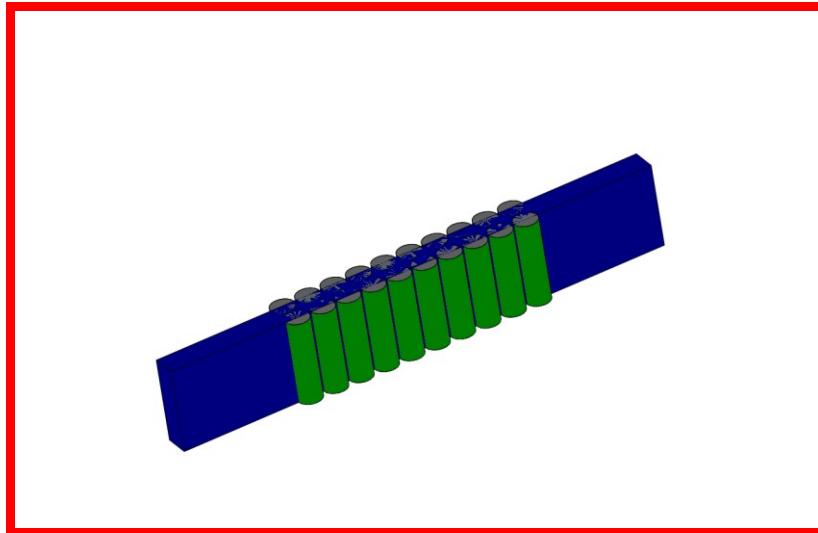


Figura 2.9: Modello 3D del modulo studiato

Ci sono vari approcci per eseguire il calcolo; è comunque necessario poter fissare dei valori, o parametri di input mediante i quali si ottengono poi i relativi output.

Non sapendo dall'inizio se il sistema sarebbe stato o meno lineare, si è decisi di utilizzare il solutore numerico di Excel, in modo da poter risolvere il sistema anche nel caso che esso fosse stato non lineare.

Come si vedrà il risultato sarà un sistema di due equazioni in due incognite e quindi facilmente risolvibile per sostituzione; per questo motivo il problema sarà risolto anche linearmente mediante il software Matlab (paragrafo 2.4).

Il sistema riportato nella (2-8) avrà la stessa soluzione della (2-9).

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \\ f_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases} \quad (2-8)$$

$$\sum_{i=1}^k f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)^2 = 0 \quad (2-9)$$

IL solutore risolverà la (2-9) cambiando le variabili in modo da ottenere un valore prossimo allo zero, (Figura 2.10).

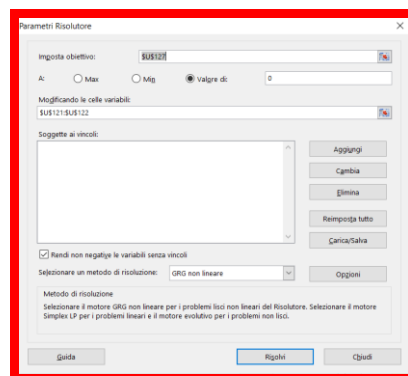


Figura 2.10: Immagine del Solutore di Excel

Sono state eseguite più prove, ognuna della quali cambiando i parametri di input.

I parametri di input e i dati sono uguali per ogni test e vengono riportati di seguito in Tabella 2.7 e in Tabella 2.8:

PARAMETRI DI INPUT		
Ti	20	[°C]
v	2	[m/s]
R	0,03	[Ω]
I	15	[A]

Tabella 2.7: Parametri di input decisi dall'utente

DATI		
D	0,0184	[m]
h cella	0,065	[m]
C1	0,3484	
C2	0,87	
m	0,592	
k	0,02569	[W/mK]
cp	1004,5	[J/KgK]
mu d	1,81E-05	[Pas]
R	0,03	[Ohm]
I	15	[A]
ro	1,225	kg/m ³
Pr	0,707724796	
Ti	20	[°C]
v	2	[m/s]
St	0,0204	[m]
vmax	20,4	
dS	0,003757345	[m ²]
Oc	6,75	[W]
As	0,00013	[m ²]
Nc	20	
Qc tot	135	[W]

Tabella 2.8: Dati necessari alla soluzione del sistema

Le due prove più significative sono riportate di seguito.

Nel primo caso sono state calcolate la velocità e la temperatura di uscita dell'aria in funzione della temperatura superficiale della cella. Questo perché, come già ampiamente spiegato, la temperatura massima della cella è un limite molto vincolante tanto da essere espresso nel data sheet. Così facendo si può sapere la velocità (e quindi portata) dell'aria per mantenere la temperatura della cella ad un certo valore di temperatura.

In

Tabella 2.9 sono riportati i risultati di velocità (Figura 2.11) e temperatura (Figura 2.12) dell'aria in funzione di un range di temperatura di cella che va da 26°C a 60°C.

Ts	v_max	Tf
26	57,489375	20,73398
27	44,798562	20,942
28	36,130702	21,16788
29	29,905788	21,41104
30	25,266276	21,67013
31	21,703586	21,9444
32	18,899656	22,23268
33	16,647541	22,53478
34	14,807624	22,84969
35	13,281627	23,17705
36	12,000081	23,51633
37	10,912519	23,86683
38	9,9780845	24,22883
39	9,1706865	24,6012
40	8,4671358	24,98346
41	7,8484087	25,37643
42	7,301518	25,77903
43	6,8174567	26,18959
44	6,382984	26,61146
45	5,9929247	27,0411
46	5,6428312	27,47808
47	5,3250766	27,92443
48	5,0364602	28,37836
49	4,7732406	28,84029
50	4,5323265	29,31032
51	4,3117782	29,78703
52	4,1079657	30,27192
53	3,9202514	30,76386
54	3,7466786	31,26239
55	3,5857565	31,7677
56	3,4361001	32,28043
57	3,296806	32,79929
58	3,1668604	33,32438
59	3,045399	33,8557
60	2,9315828	34,3938

Tabella 2.9: Valori di velocità e temperatura dell'aria in funzione della temperatura superficiale della cella

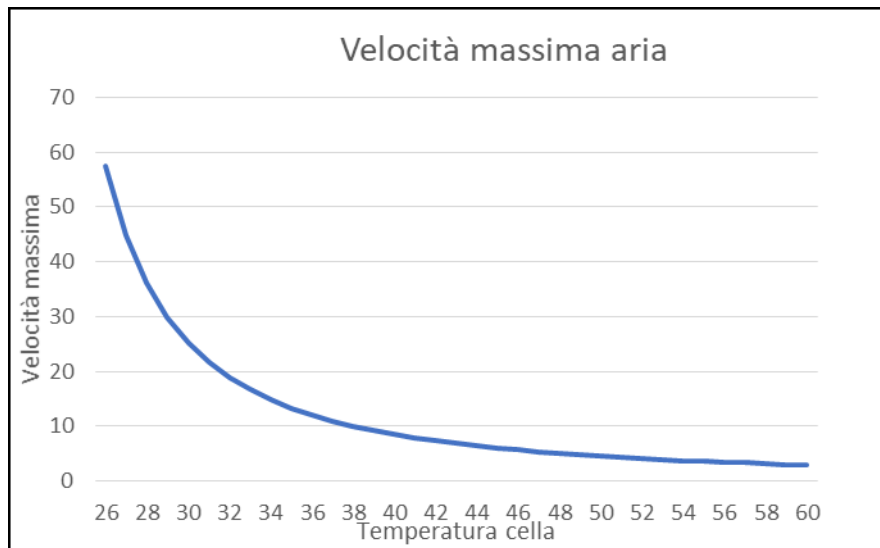


Figura 2.11: Grafico velocità aria VS temperatura cella

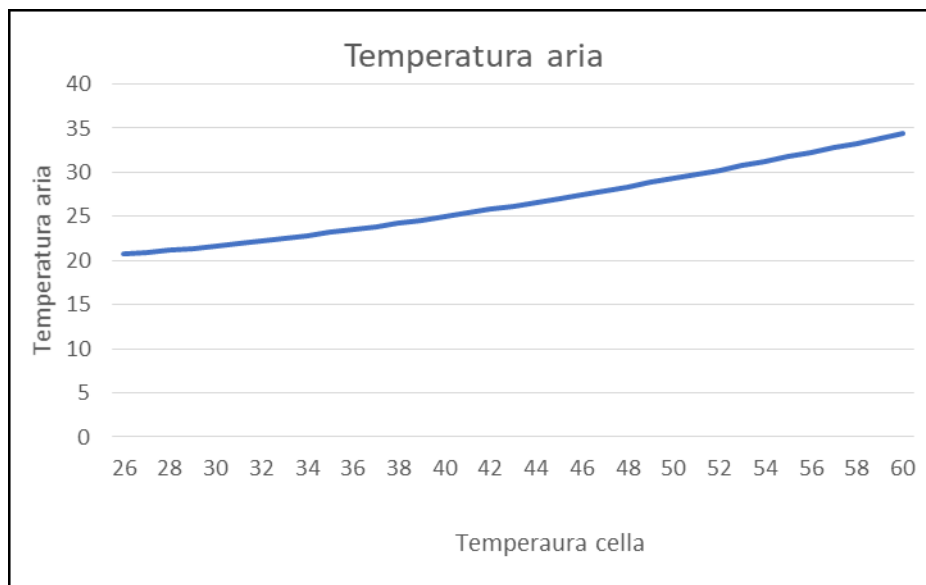


Figura 2.12: Grafico temperatura aria VS temperatura cella

Il calcolo è stato eseguito mediante l'utilizzo di una Macro scritta in Visual Basic:

```

Sub grafica_V_e_Tf_in_funz_di_Ts()
'
' grafica_V_e_Tf_in_funz_di_Ts Macro
'
'
ActiveSheet.ChartObjects(1).Name = "grafico"
ActiveSheet.ChartObjects("grafico").Activate
ActiveChart.Parent.Delete

ActiveSheet.ChartObjects(1).Name = "grafico1"
ActiveSheet.ChartObjects("grafico1").Activate
ActiveChart.Parent.Delete

Dim i As Integer

For i = 46 To 80

Cells(45, 6) = Cells(i, 2)

SolverOk SetCell:="$I$51", MaxMinVal:=3, ValueOf:=0, ByChange:="$I$45:$I$46", _
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
SolverOk SetCell:="$I$51", MaxMinVal:=3, ValueOf:=0, ByChange:="$I$45:$I$46", _
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
SolverSolve UserFinish:=True

Cells(i, 3) = Cells(45, 9)
Cells(i, 4) = Cells(46, 9)
Next

ActiveSheet.Shapes.AddChart2(227, xlLine).Select
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Values = "=Fogliolo!$C$46:$C$80"
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).XValues = "=Fogliolo!$B$46:$B$80"
ActiveSheet.ChartObjects(1).Name = "grafico"
ActiveChart.HasTitle = True
' ActiveChart.ChartTitle.Text = "Velocità Massima"

ActiveSheet.Shapes.AddChart2(227, xlLine).Select
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).Values = "=Fogliolo!$D$46:$D$80"
ActiveChart.FullSeriesCollection(1).XValues = "=Fogliolo!$B$46:$B$80"
ActiveSheet.ChartObjects(1).Name = "grafico1"
ActiveChart.HasTitle = True
' ActiveChart.ChartTitle.Text = "Temperatura finale"
End Sub

```

Nel secondo caso il modulo al litio è stato pensato come uno scambiatore a fasci tubieri che scambia calore con l'aria passante attraverso le celle.

Il percorso totale è stato diviso in 10 step, ognuno dei quali composto da due semi superfici di cella: esse scambieranno una quantità di calore secondo la

$$\dot{Q}_p = \dot{Q}_c = R * I^2 \quad (2-7(2-7)).$$

Per ogni step la temperatura di ingresso dell'aria è stata pensata essere pari alla temperatura di uscita dello step precedente. E' facile pensare che sia così in quanto l'aria, nell'incontrare le varie celle, si scalderà man mano che le attraversa, ricucendo via via lo scambio termico. L'ultima coppia infatti dovrà essere più calda della prima, in quanto sarà asportato via meno calore.

In Tabella 2.10 è possibile vedere i valori di ogni singolo step del modulo, mentre in Figura 2.13 è riportato il grafico della temperatura dell'aria e della temperatura

delle varie celle man mano che si attraversa il pacco.

coppia di cella	dQ1	dL1	dS1	Ti1	Tf1	Ts1	314,3682
coppia di cella	dQ2	dL2	dS2	Ti2	Tf2	Ts2	33,50527
coppia di cella	dQ3	dL3	dS3	Ti3	Tf3	Ts3	35,57371
coppia di cella	dQ4	dL4	dS4	Ti4	Tf4	Ts4	37,64216
coppia di cella	dQ5	dL5	dS5	Ti5	Tf5	Ts5	39,7106
coppia di cella	dQ6	dL6	dS6	Ti6	Tf6	Ts6	41,77905
coppia di cella	dQ7	dL7	dS7	Ti7	Tf7	Ts7	43,8475
coppia di cella	dQ8	dL8	dS8	Ti8	Tf8	Ts8	45,91594
coppia di cella	dQ9	dL9	dS9	Ti9	Tf9	Ts9	47,98439
coppia di cella	dQ10	dL10	dS10	Ti10	Tf10	Ts10	50,05283

Tabella 2.10: Tabella per eseguire il calcolo iterativo

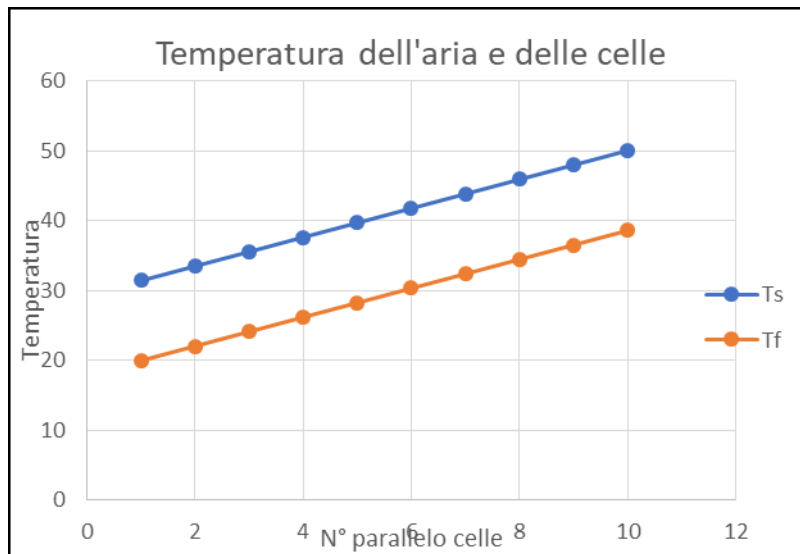


Figura 2.13: Grafico della temperatura dell'aria e delle celle ottenuto mediante Excel

Anche in questo caso è stata utilizzata una Macro di Excel per il calcolo:

```

Sub T_BY_STEP()

Dim i As Integer

For i = 102 To 111
    Cells(118, 21) = Cells(i, 27)
    Cells(119, 21) = Cells(i, 29)
    Cells(120, 21) = Cells(i, 23)

    SolverOk SetCell:="$U$127", MaxMinVal:=3, ValueOf:=0, ByChange:="$U$121:$U$122", _
        Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
    SolverOk SetCell:="$U$127", MaxMinVal:=3, ValueOf:=0, ByChange:="$U$121:$U$122", _
        Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
    SolverSolve UserFinish:=True

Cells(i, 31) = Cells(122, 21)
Cells(i, 33) = Cells(121, 21)
Next

If Cells(121, 21) = 60 Then
    MsgBox "Attenzione sei arrivato 60 gradi, la temperatura limite della cella"
Else
    If Cells(121, 21) >= 60 Then
        MsgBox "Attenzione hai superato 60 gradi"
    End If
End If
End Sub

```

Figura 2.14: Macro per il calcolo delle temperature in funzione della penetrazione dell'aria

Nel codice è stato inoltre inserito un controllo sulla temperatura massima raggiungibile dalla cella, che avvisa l'utente nel caso in cui quest'ultima venga superata,(Figura 2.15):

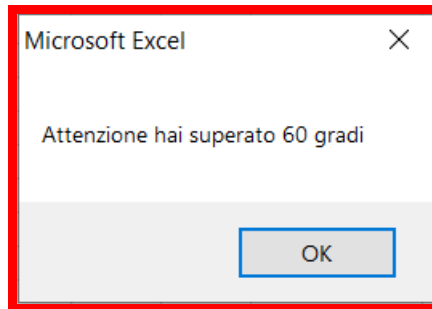


Figura 2.15: Warning di temperatura

In Tabella 2.11 è possibile visionare i risultati chiave dello studio quali: coefficiente di scambio termico convettivo hc [$W/m^2 \cdot K$], portata massica \dot{m} [kg/s], numero di Reynolds Re , portata volumetrica necessaria per asportare il calore Q_a [m^3/h], temperatura raggiunta dalle ultime celle T_s [$^{\circ}C$] e temperatura di uscita dell'aria T_f [$^{\circ}C$].

RISULTATI		
hc	0,426164	[w/m ² K]
m punto	0,003249	[kg/s]
Re	2,54E+04	
Qa	9,5472	[m ³ /h]
Ts	50,05283	[$^{\circ}C$]
Tf	40,68446	[$^{\circ}C$]

Tabella 2.11: Tabella con i risultati

2.4 Analisi termica mediante software Matlab R2019a

In questo paragrafo lo studio termico del pacco verrà eseguito mediante il software Matlab2019a.

La filosofia alla base di tutto ciò che seguirà è la stessa del paragrafo 2.3.

Il sistema ottenuto è stato dapprima risolto con la funzione numerica di Matlab “fsolve” per poter confrontare le due soluzioni numeriche (ottenute rispettivamente con Excel e Matlab). Di seguito è possibile visionare gli script generati per il codice appena menzionato:

```
clc
close all
clear all
```

DATI

```
Z=0.030;
I_iniz=15;
D=18.4e-3;
h_cellla= 65e-3;
A= pi*D*h_cellla;
m=0.592;
C1=0.348;
C2=0.87;
N1=3;
cp=1004.5;
k=0.02569;
mu_d=1.81e-5;
ro=1;
```

```

Pr=(mu_d*cp)/k;
a1=0.002;
St=a1+D;
Qc=6.75;
Ti=20;
T0=[1,1];
v=2;
n_coppie=10;
P=(D+h_cella)*2;
L=0.204;
dL=L/n_coppie;
ds=pi*D*h_cella;

```

CORPO DEL MAIN

```

for i=1:(n_coppie)

    func= @(T) sistema_differenziale1(T,v,Ti,ds); %funzione per il calcolo del
sistema
    T(i,:)=fsolve(func,T0); % funzione fsolve per la risoluzione numerica
    Tii(i)=Ti;
    Ti=T(i,2);
    [F,hc,Re]=sistema_differenziale1(T,v,Ti,ds);
end

x=[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10];
figure
plot(x,T(:,1)); % Temperatura cella
hold on
plot(x,Tii);
legend('Temperatura cella','Temperatura aria')

```

Equation solved.

fsolve completed because the vector of function values is near zero as measured by the value of the function tolerance, and the problem appears regular as measured by the gradient.

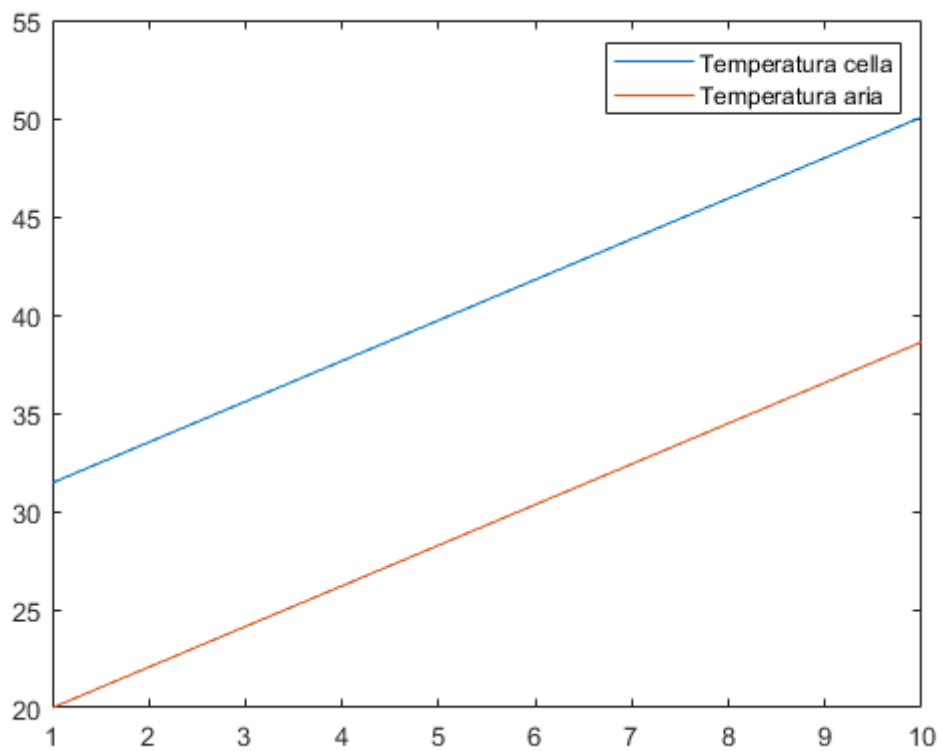


Figura 2.16: Grafico di temperatura aria e temperatura delle celle ottenuto attraverso Matlab (soluzione numerica)

Published with MATLAB® R2019a

```
function [F, hc, Re]=sistema_differenziale1(T,v,Ti,dS)
```

DATI

```
Ts=T(1);
Tf=T(2);
Z=0.030;
I_iniz=15;
D=18.4e-3;
h_cell1a= 65e-3;
m=0.592;
C1=0.348;
C2=0.87;
cp=1004.5;
k=0.02569;
mu_d=1.81e-5;
ro=1.225;
a1=0.002;
Pr=(mu_d*cp)/k;
```

SISTEMA DA RISOLVERE

```
As=0.002*0.065;
St=a1+D;
dQc=Z*I_iniz^2;
v_max=(St/(St-D))*v;
Re=(ro*v_max*D)/mu_d;
hc=((1.13*C1*Re^m*Pr^(1/3))*C2)*(k/D);
m_punto=ro*v_max*As;
To=(Tf+Ti)/2;

F(1)=dS*hc*(Ts-To)-dQc;
F(2)=m_punto*cp*(Tf-Ti)-dQc;
```

```
end
```

Published with MATLAB® R2019a

E' opportuno dire che quello ottenuto alla fine è un sistema di due equazioni in due incognite, quindi semplicemente risolvibile analiticamente. Non sapendo, però, a priori quali condizioni iniziali fossero note e quali condizioni al contorno si dovessero utilizzare è stato, come già mostrato, eseguito un calcolo numerico. Per pura completezza e per una ulteriore verifica, il sistema è stato risolto anche mediante risoluzione numerica come è possibile vedere nel codice sottostante:

```
clc
close all
clear all
```

DATI

```
D=18.4e-3;
h_cellla= 65e-3;
A= pi*D*h_cellla;
Ti=20;
v=2;
n_coppie=10;
```

CORPO DEL MAIN

```
for i=1:(n_coppie)

    [Ts_e_Tf(:,i),hc,Re]=sistema_differenziale_matrice1(v,Ti,A); %funzione per il
    calcolo del sistema
    Tii(i)=Ti;
    Ti=Ts_e_Tf(2,i);
    delta_T(i)=Ts_e_Tf(1,i)-Ts_e_Tf(2,i);
```

```

end

x=0;
for j=1:n_coppie-1
    x=[x,j];
end

figure
plot(x,Ts_e_Tf(1,:)); % Temperatura cella
hold on
plot(x,Tii);
legend('Temperatura cella','Temperatura aria')

```

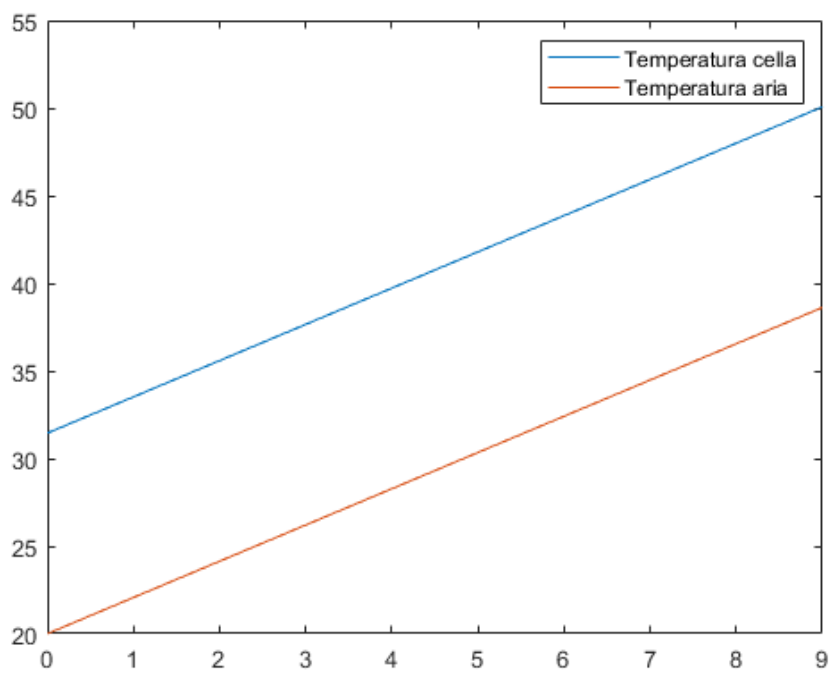


Figura 2.17: Grafico di temperatura aria e temperatura delle celle ottenuto attraverso Matlab (soluzione analitica)

Published with MATLAB® R2019a

```
function [T, hc, Re]=sistema_differenziale_matrice1(v, Ti, ds)
```

DATI

```
Z=0.030;  
I_iniz=15;  
D=18.4e-3;  
h_cella= 65e-3;  
m=0.592;  
C1=0.348;  
C2=0.87;  
cp=1004.5;  
k=0.02569;  
mu_d=1.81e-5;  
ro=1.225;  
Pr=(mu_d*cp)/k;  
a1=0.002;
```

CALCOLO DEL SISTEMA

```
As=0.002*0.065;  
St=a1+D;  
dQc=Z*I_iniz^2;  
v_max=(St/(St-D))*v;  
Re=(ro*v_max*D)/mu_d;  
Nu=((1.13*C1*Re^m*Pr^(1/3))*C2);  
hc=(k*Nu)/D;  
m_punto=ro*v_max*As;  
  
Matrix=[2*ds*hc, -ds*hc; 0, m_punto*cp];
```

```
b=[2*dQc+dS*hc*Ti;m_punto*cp*Ti+dQc];  
T=Matrix\b;  
  
end
```

[Published with MATLAB® R2019a](#)

Come volevasi dimostrare il risultato ottenuto mediante il solutore di Excel e la funzione “fsolve“ è esattamente uguale al risultato ottenuto con la risoluzione matriciale del sistema, essendo appunto esso lineare.

2.5 Analisi termica mediante software Ansys FLUENT 2019 R1.

L'ultimo confronto per quanto riguarda il calcolo termico è stato effettuato usando il software per il calcolo ai volumi finiti Ansys FLUENT 2019 R1.

In Figura 2.18 è possibile vedere il dominio fluido che è stato modellato: non si tratta altro del volume di aria che attraversa le celle.

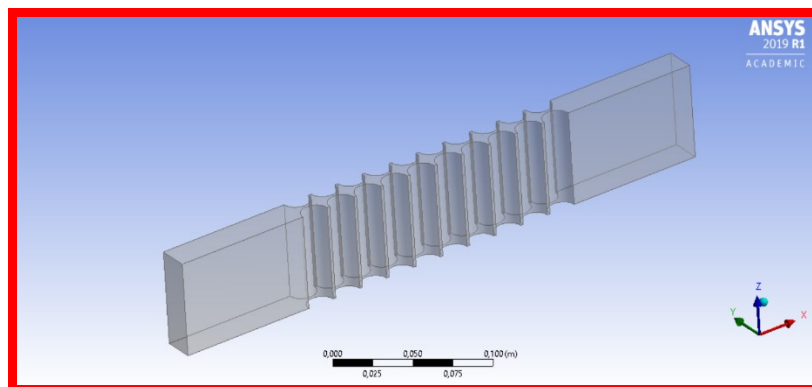


Figura 2.18: Geometria oggetto di studio

Il passo successivo è quello di creare la Mesh per il calcolo numerico del solutore.

In Figura 2.19 è riportato un particolare.

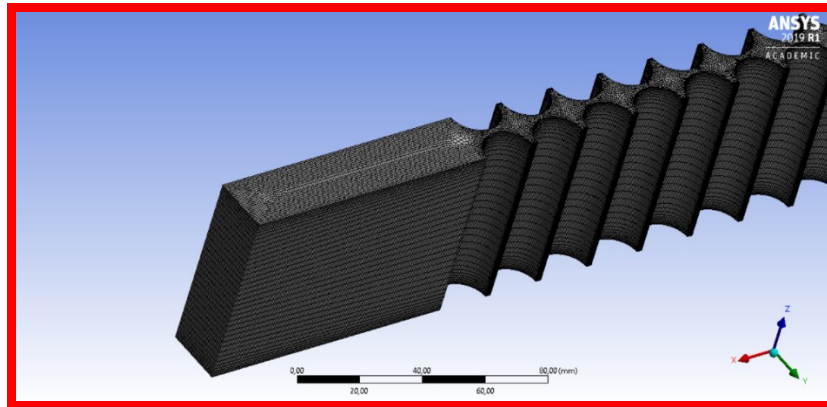


Figura 2.19: Particolare della griglia di calcolo

Gli step di creazione della Mesh non saranno oggetto di questa tesi. E' però importante puntualizzare il fatto che ci sono dei limiti nella creazione della griglia in quanto, il software utilizzato possiede una licenza accademica, che limita l'utilizzo di alcune funzionalità. La limitazione più incisiva è il fatto di poter creare geometrie con un numero limitato di elementi e griglie con un massimo di 500 000 elementi. Con una mesh 3D semplice come quella in figura si superano i 400 000 elementi, motivo per il quale non è stata creata una griglia più accurata né sono stati usati infittimenti nei punti più critici (ad esempio negli interstizi fra le celle). Questo è anche uno dei principali motivi per cui, come si vedrà, la soluzione numerica si attesterà su un valore dei residui intorno a 10^{-3} (Figura 2.24) mentre, per un risultato più veritiero servirebbero dei valori che si attestano intorno a $10^{-6} \div 10^{-8}$.

In Figura 2.20 è possibile vedere il modello di turbolenza che è stato utilizzato. Per non appesantire il calcolo e cercare di ottenere un buon risultato è stato deciso di utilizzare un modello k-epsilon standard e senza trattamento a parete.

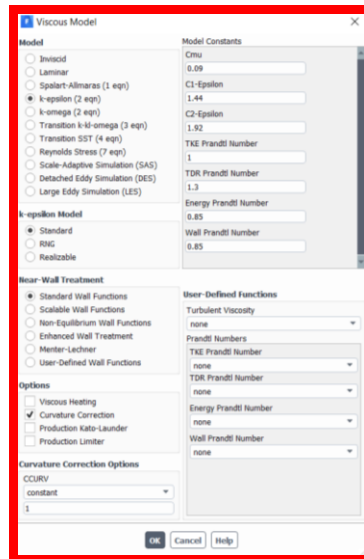


Figura 2.20: Parametri del modello di turbolenza

Come condizioni iniziali preponderanti sono riportate di seguito:

- Velocità di ingresso dell'aria v : 2 [m/s], (Figura 2.21);
- Recupero totale della pressione statica in uscita, (Figura 2.22);
- Flusso di calore sulla superficie delle celle HF di 1733 [W/m²] ottenuto come, (Figura 2.23):

$$HF = \frac{Q_p}{\text{Area di scambio termico}} \quad (2-10)$$

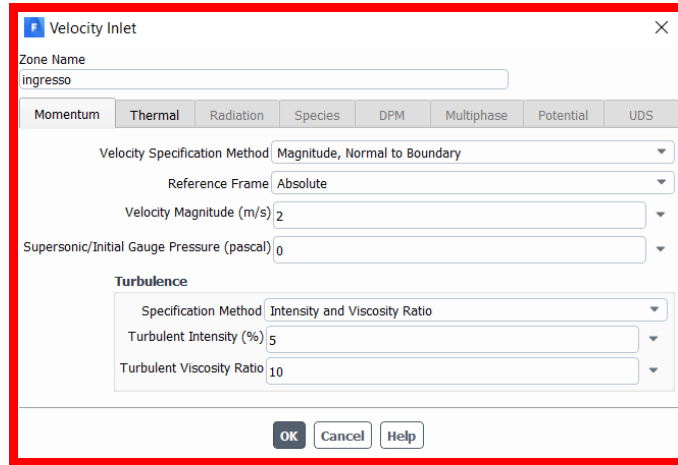


Figura 2.21: Condizioni al contorno in ingresso al dominio

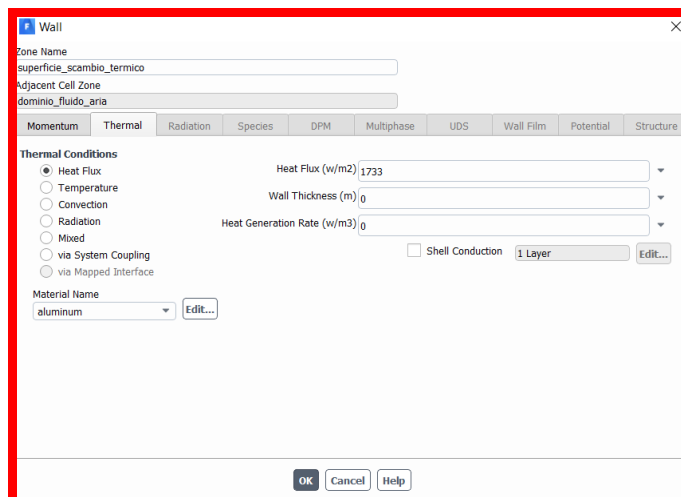


Figura 2.22: Condizione al contorno sulla parete di scambio termico

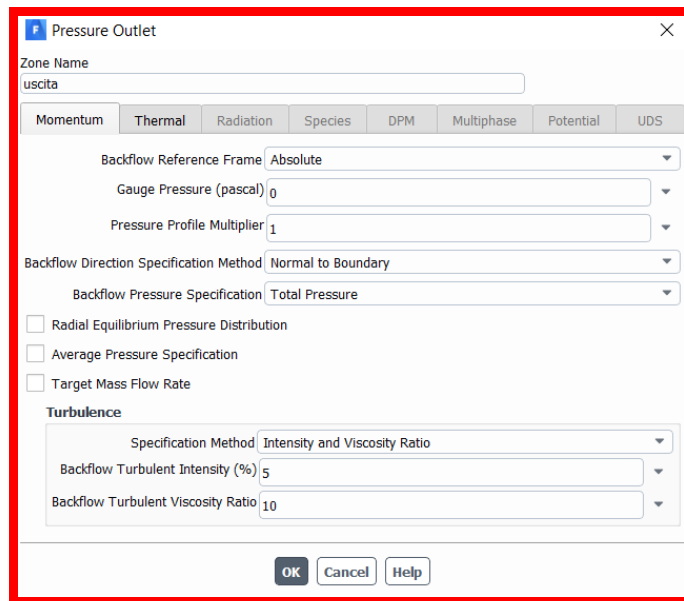


Figura 2.23: Condizione al contorno all'uscita del dominio

A sostegno di quanto detto per i residui del calcolo numerico, in Figura 2.24 è mostrato il grafico:

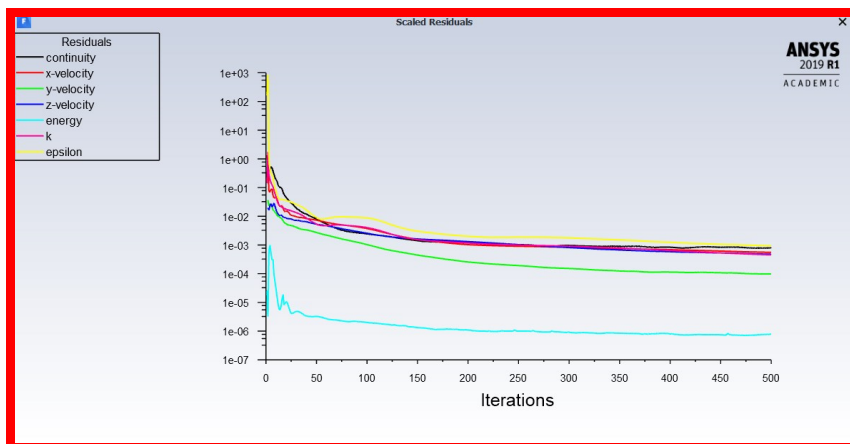


Figura 2.24: Grafico dei residui vs numero di iterazioni

In Figura 2.25 è possibile vedere visivamente l'andamento della temperatura

dell'aria e della superficie delle celle in funzione dello spazio percorso.

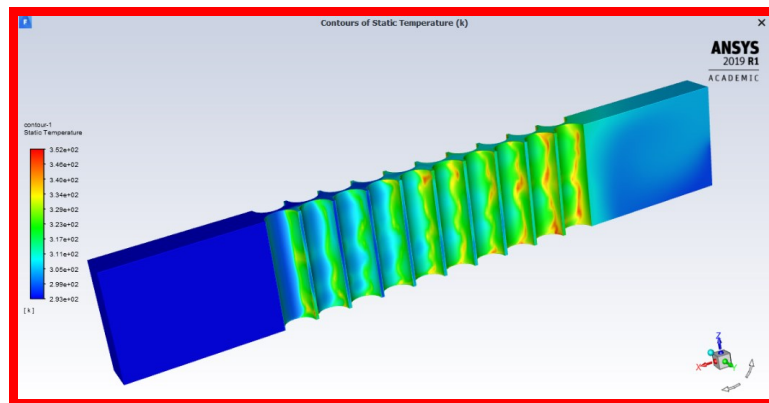


Figura 2.25: Andamento della temperatura nel dominio fluido

In Figura 2.26 sono invece visibile i livelli ai quali sono stati presi i valori di temperatura per l'aria e la superficie della cella per poi graficarli; i valori ottenuti verranno poi confrontati con i precedenti test (eseguiti con Excel e Matlab).

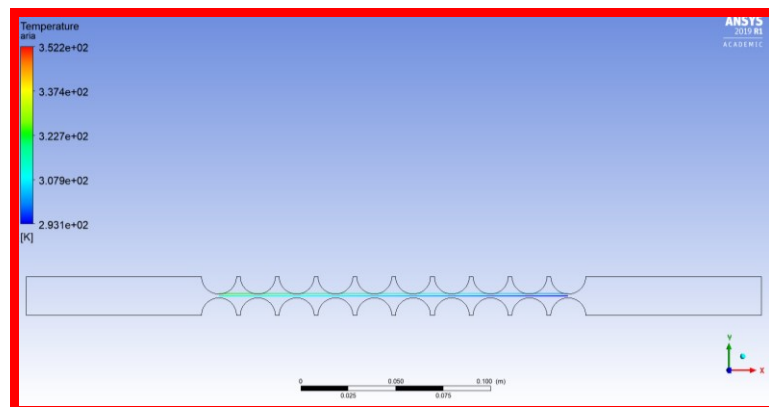


Figura 2.26: Rette della temperatura dell'aria e della cella

Infine in è riportato il grafico della temperatura dell'aria e delle celle in funzione

del percorso.

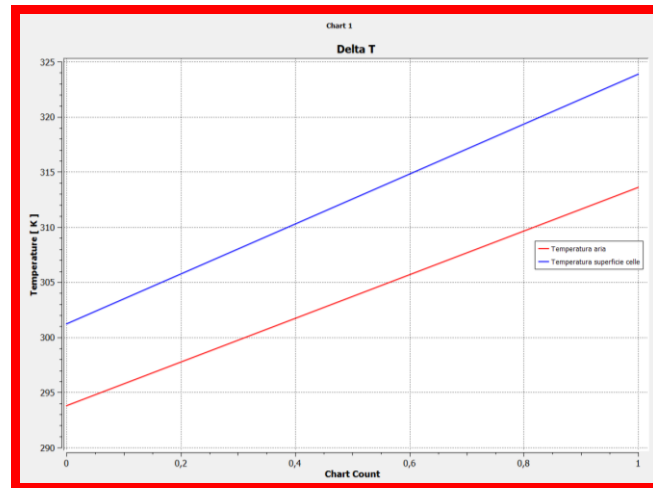


Figura 2.27: Grafico della temperatura dell'aria e della cella ottenuto mediante Ansys Fluent

2.6 Considerazioni sulle analisi eseguite

Nel caso dei calcoli eseguiti mediante foglio di calcolo Excel e software Matlab i valori sono perfettamente sovrapponibili, come visibile nei grafici in Figura 2.13, Figura 2.16 e Figura 2.17. I valori di temperature finali dell'aria e dell'ultima coppia di celle sono infatti rispettivamente 38,61 [°C] e 50.05 [°C].

I risultati ottenuti mediante Ansys Fluent sono leggermente diversi; infatti i valori della temperatura di uscita dell'aria e dell'ultima coppia di celle sono rispettivamente 313.59 [K] (40.44 °C) e 323.88 [K] (50.73 °C), molto presumibilmente a causa dei già citati problemi sulla mesh e sui residui del calcolo numerico, ma comunque molto vicini ed accettabili per poter dire che il modello termico pensato è una rappresentazione vicina al comportamento reale del pacco batteria.

CAPITOLO 3: Modello elettrico circuitale del pacco batteria

I modelli elettrici circuitali sono uno dei modi per poter modellare le batterie (vedi paragrafo 1.9).

Essi hanno il vantaggio essere il giusto compromesso tra accuratezza del modello e carico computazionale. Per questi motivi si è deciso di utilizzare un modello circuitale elettrico.

Lo scopo della sua generazione sta nel fatto che non sempre si ha la possibilità di eseguire test su componenti reali. I problemi possono essere molteplici: dall'assenza di tempo, al costo e, non da ultimo, al pericolo di incendio o scoppio delle batterie.

Per la realizzazione del modello sono stati utilizzati sostanzialmente due software strettamente legati fra di loro: Matlab R2019a e il pacchetto Simulink; inoltre ci si è serviti di Simscape Electrical™ il quale fornisce librerie di componenti per modellare e simulare sistemi elettronici, meccatronici e di alimentazione elettrica, [39].

Il modello in esame comprende sostanzialmente due sotto-gruppi: il modello elettrico vero e proprio che simulerà la carica del pacco batteria e il successivo modello termico che permetterà di ottenere i valori di portata di aria.

3.1 Modello elettrico circuitale

Nello spiegare il funzionamento del modello che verrà proposto è doveroso specificare che esso si tratta di una modifica e customizzazione parziale dell'esempio presente in [40].

In aggiunta gran parte dei parametri di input presenti sono solo a scopo conoscitivo e non coincidono con i dati di corrente, tensione e geometrici delle celle oggetto di questa tesi, (paragrafo 2.1).

Lo schema che segue si occupa di modellare un pacco batteria 2S2P, ovvero composto da due celle in serie e due celle in parallelo.

In Figura 3.1 è possibile vedere l'immagine della batteria comprensiva di circuito per la carica:

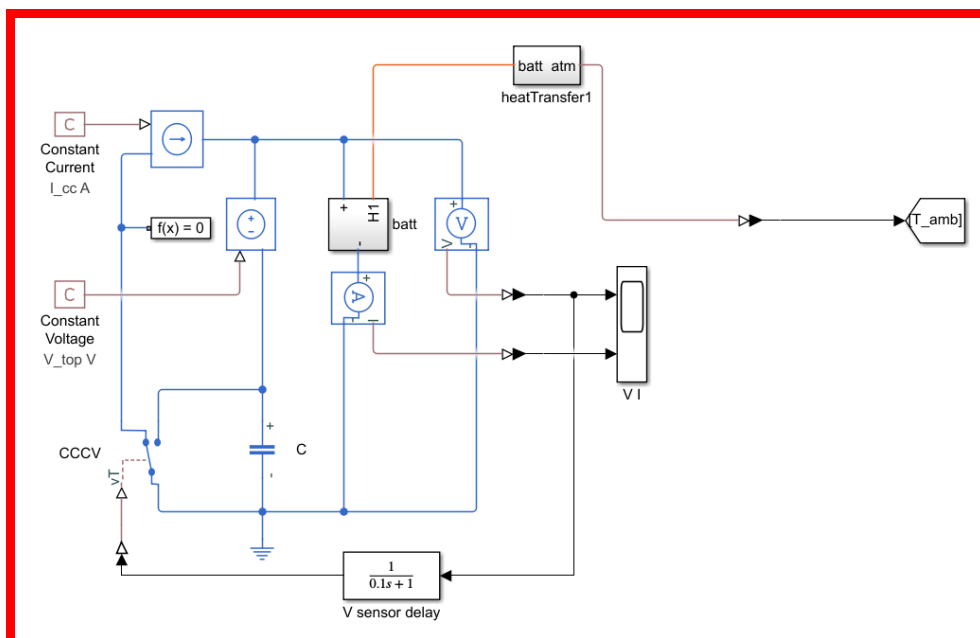


Figura 3.1: Batteria completa di circuito per la carica

Nel circuito sono presenti un generatore di corrente controllato e un generatore di tensione controllato. Le costanti “Constant Current”(CC) e “Constant Voltage”(CV) sono rispettivamente i valori di corrente e tensione presenti nella batteria. In questo modo è possibile modellare la carica CCCV: l'interruttore controllato commuterà fra la posizione di aperto o chiuso in funzione del valore di controllo v_T , che nel caso in esame, corrisponde alla tensione massima della batteria. La carica inizierà a tensione costante e, al raggiungimento del valore massimo di tensione, proseguirà a corrente costante, dopo un certo ritardo del sensore di tensione “*V sensor delay*”.

I sensori di tensione e corrente acquisiranno i valori per poi essere graficati come in Figura 3.2:

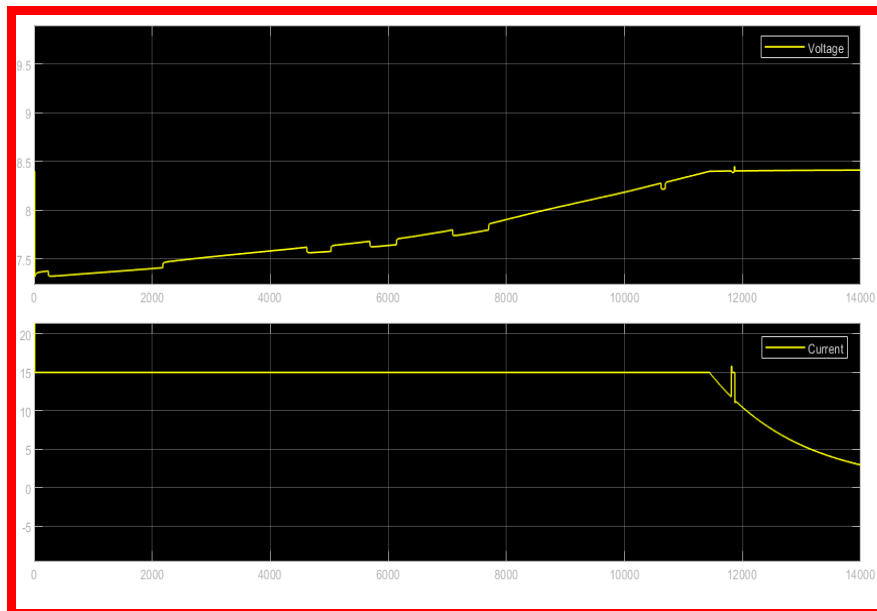


Figura 3.2: Andamento della tensione e della corrente

Nel blocco in Figura 3.3 sono presenti le celle; il pacco, come detto è composto da due celle in parallelo a loro volta connesse in serie.

Tale modello riesce anche a gestire la equalizzazione della carica implementando una logica del BMS; ad ogni parallelo infatti fa capo un differente ramo comprendente un diodo D, una resistenza R e un mosfet FET. Il diodo serve per rendere il flusso di corrente unidirezionale. Il mosfet, invece, è un particolare transistor che gestisce il flusso di corrente mediante un voltaggio. Finché la differenza di tensione fra i paralleli è entro un certo valore, esso non sarà eccitato da nessuna tensione, non permettono così il passaggio di corrente: in questo caso essa fluirà sulle celle. Dal momento che si presenta uno squilibrio il mosfet viene attivato e farà in modo che la corrente e tensione vengano dissipate sulla resistenza R, riuscendo così ad equalizzare tutti i paralleli e riportare le celle che si stanno caricando “troppo” al valore delle altre.

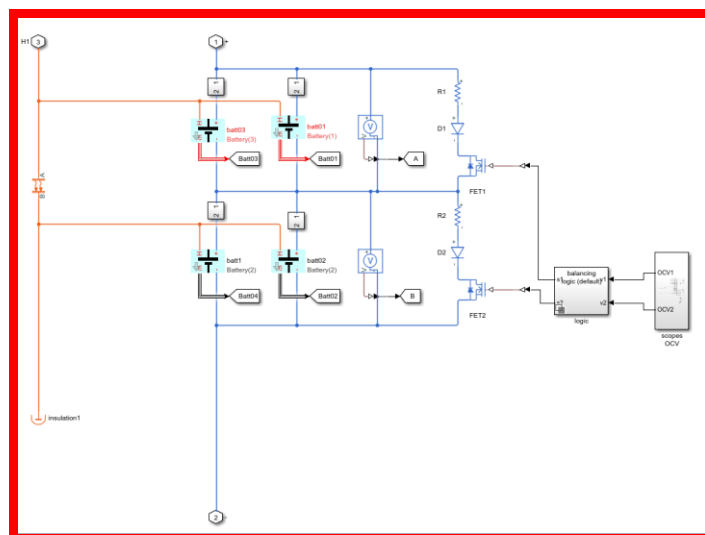


Figura 3.3: Celle collegate in serie e in parallelo e controllo logico della carica

Naturalmente per gestire i modi e i tempi di attivazione dei mosfet è necessaria una logica; essa sarà fornita dal BMS. Nel caso in esame la logica si occuperà solamente di gestire il balancing fra i paralleli.

In Figura 3.4 è mostrata una immagine della logica di balancing:

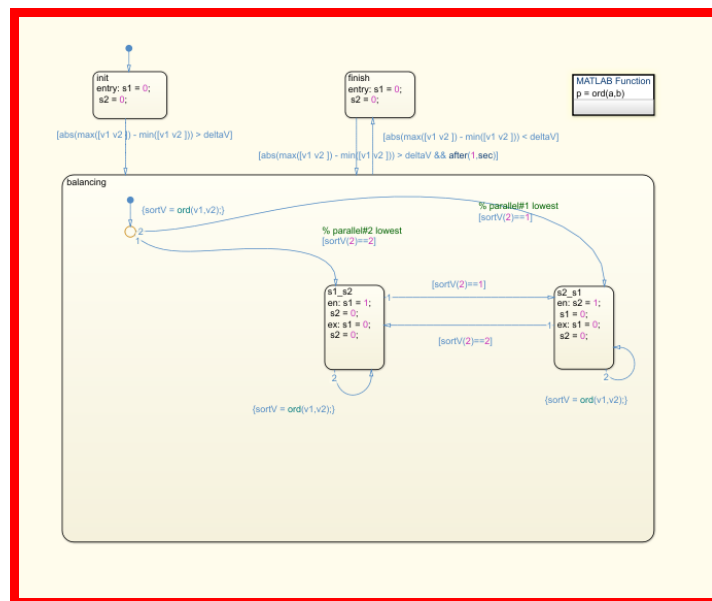


Figura 3.4: Logica di balancing

Come input ci sono i valori di tensione a vuoto dei paralleli (OCV). Come prima cosa è necessario settare un valore massimo di differenza di tensione fra i paralleli “deltaV”. Nel caso in cui la differenza tra la tensione massima e minima superi questo set inizia la equalizzazione.

Una funzione “odr(v1, v2) ordina in modo decrescente i valori di tensione. Nel caso in cui la tensione minore sia sul parallelo 1 viene settata la variabile S2=01 viceversa verrà settata S1=1. Saranno proprio le variabili S1 ed S2 che comanderanno o meno l’attivazione del mosfet. Questo controllo viene effettuato

per tutta la durata della carica.

I valori di OCV provengono dal blocco in Figura 3.5:

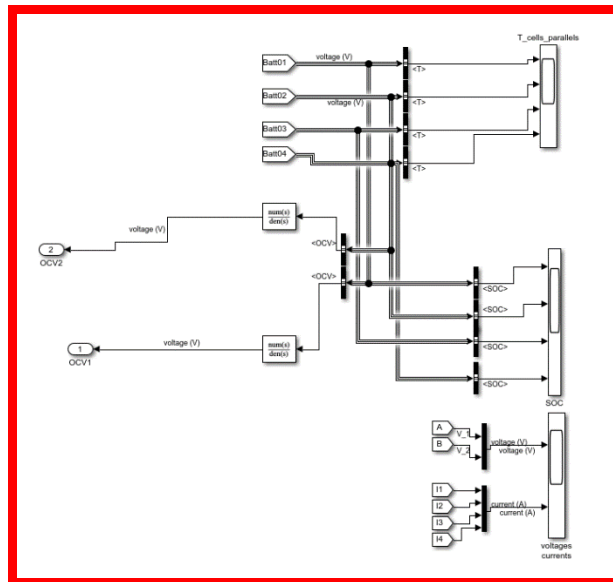


Figura 3.5: Blocco OCV e grafici

I grafici di temperatura dei paralleli (Figura 3.6), del loro voltaggio e della corrente delle celle (Figura 3.7), di stato di carica (Figura 3.8) sono stati creati mediante i valori provenienti dal blocco “Battery”. Anche il valore di OCV utilizzato nel balancing proviene dalla cella (Figura 3.9).

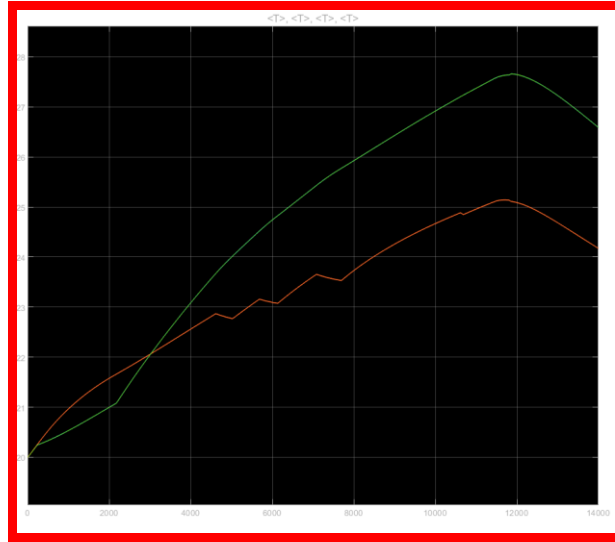


Figura 3.6: Grafico di temperatura dei due paralleli

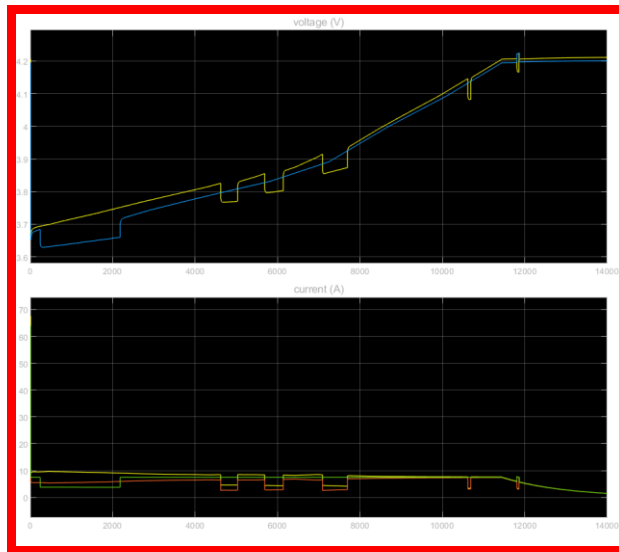


Figura 3.7: Grafici di tensione dei paralleli e corrente delle celle

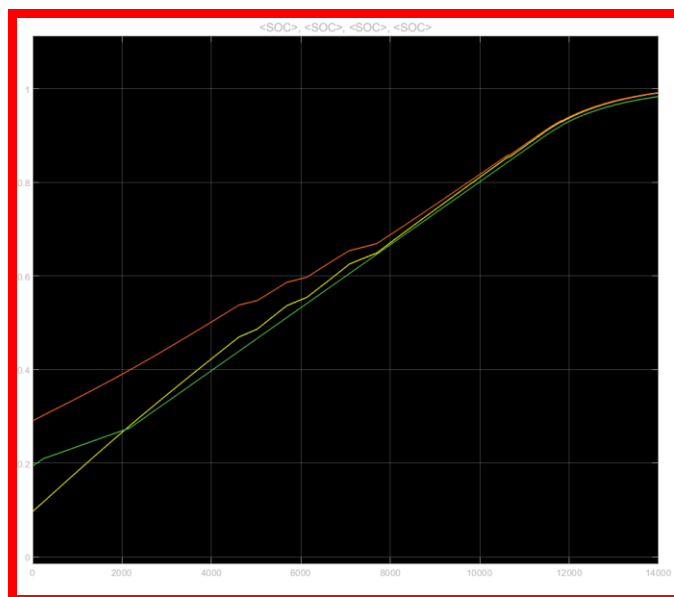


Figura 3.8: Grafico dello Stato di Carica delle celle

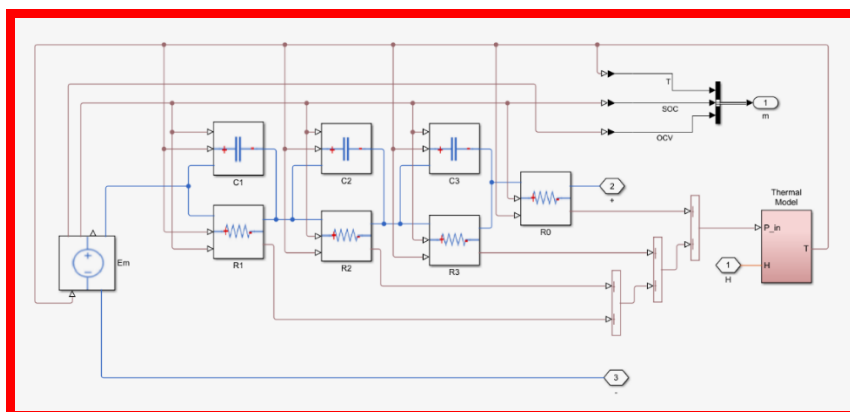


Figura 3.9: Blocco del modello della singola cella

Il modello della cella è un circuito equivalente $3RC + R$: esso rappresenta i fenomeni elettrici spiegati nel paragrafo Figura 1.12, collegati a loro volta agli effetti termici attraverso una massa termica e l'assunzione dell'effetto Joule come

unica fonte di calore, (Figura 3.10).

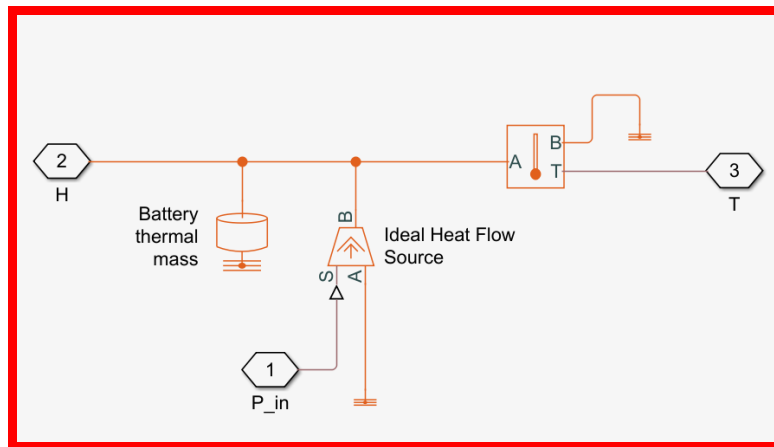


Figura 3.10: Effetti termici delle celle

Ogni componente elettrico che modella la cella sarà dipendente da SOC (state of charge) e temperatura.

L'accumulo di temperatura non è uniforme a causa del flusso di corrente irregolare e del design termico non simmetrico: isolamento su un'estremità (visibile in Figura 3.3) e convezione naturale sull'altra estremità, [40], (Figura 3.11):

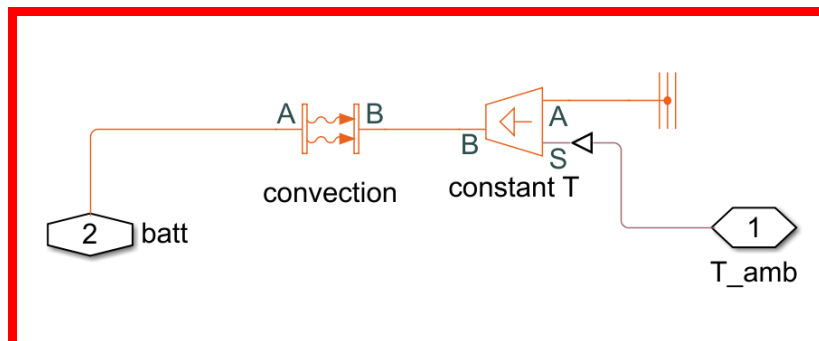


Figura 3.11: Trasferimento di calore per flusso termico convettivo

3.2 Modello termico

Affiancato al modello elettrico è presente anche un modello termico, visibile in Figura 3.12:

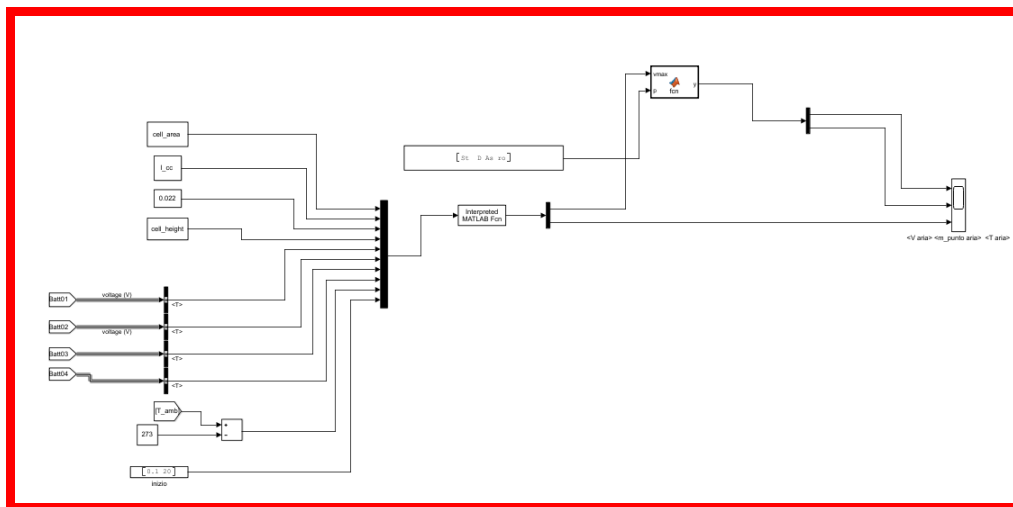


Figura 3.12: Modello termico della batteria

Esso è pensato sulla base dei modelli termici presentati nel CAPITOLO 2: In un primo momento vengono forniti in input tutte le variabili necessarie. Particolare attenzione va sui valori delle temperature dei paralleli: in ingresso al modello termico esse saranno quelle che sono state ottenute dal modello elettrico. In questo caso il risultato sarà il valore della velocità dell'aria, e quindi anche della sua portata, tali da far arrivare le celle alle suddette temperature.

Una funzione “Interpreted MATLAB function” si occuperà di risolvere il problema numericamente, in base ai valori iniziali forniti.

In è possibile vedere i grafici della velocità, portata in massa e temperatura dell'aria durante la simulazione:

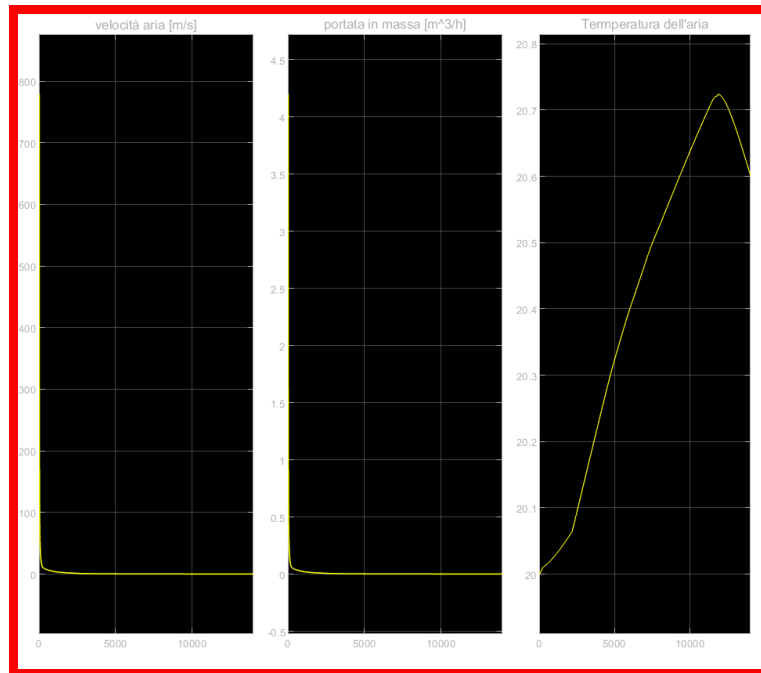


Figura 3.13: Grafici di velocità, portata in massa e temperatura dell'aria che circola nel pacco

3.3 Codici Matlab utili alla simulazione della batteria

Il funzionamento dell'algoritmo di Simulink sopra mostrato è strettamente legato allo script Matlab chiamato "*batt_charging_ini.m*". Esso infatti è parametrizzato in base ai valori forniti da tale file.

Prima di tutto è necessario fissare il numero di celle ma, cosa ancora più importante, caricare il file chiamato "*Kokam_LUT_3RC.mat*". Questo file

contiene alcuni dei principali dati di input della simulazione quali capacità delle celle [Ah], i valori del SOC creati con una lookup table (una lookup table è una matrice di dati che associa i valori di input ai valori di output, approssimando una funzione matematica.) e, non da ultimi i valori dei componenti che modellano la cella quali le resistenze e i condensatori dei gruppi RC, la resistenza R e il generatore di tensione Em; in particolare, per ognuno dei componenti sono presenti valori alle temperature di 5°C, 20°C e 40°C. Inoltre, per ogni temperatura, ci sono tanti valori quanti sono quelli del SOC. E' chiaro, come già enunciato, che i componenti che modellano la cella dipenderanno da SOC e temperatura.

Per ottenere il file sopra spiegato è necessario un ulteriore algoritmo che verrà mostrato in seguito.

In seguito vengono definiti i parametri geometrici, viene generata una classe chiamata "Battery" in cui vengono posti tutti i valori caricati in precedenza, massa della cella e calore specifico.

In seguito vengono definite le condizioni iniziali quali temperatura ambiente, deficit di carica iniziale delle celle, i coefficienti di scambio termico convettivo fra le celle e l'ambiente e viene caricato il file "*tempParam1*" che contiene i parametri di bilancio passivo necessari alla logica di equalizzazione; i principali sono la corrente di carica I_{cc}, la resistenza su cui dissipa la carica eccessiva R_{bleed}, il tempo di carica T_{volt}, il valore di tensione massimo V_{top} e lo

squilibrio di tensione ΔV che fa innescare l'equalizzazione.

Come ultime istanze sono definiti i parametri di calcolo termico.

Di seguito è possibile vedere lo script appena spiegato:

```
numCells = 4;  
load('kokam_LUT_3RC')
```

Thermal Properties

Cell dimensions and sizes

```
cell_thickness = 0.0084; %m  
cell_width = 0.215; %m  
cell_height = 0.220; %m  
  
% cell surface area  
cell_area = 2 * (...  
    cell_thickness * cell_width +...  
    cell_thickness * cell_height +...  
    cell_width * cell_height); %m^2  
  
% cell volume  
cell_volume = cell_thickness * cell_width * cell_height; %m^3  
  
for idx = 1:numCells
```

Lookup Table Breakpoints

```
Battery(idx).SOC_LUT = SOC_LUT;  
Battery(idx).Temperature_LUT = [5 20 40] + 273.15;
```

Em Branch Properties (OCV, Capacity)

```
% Battery capacity  
Battery(idx).Capacity_LUT = [  
    31 31 31 ]; %Ampere*hours
```

Em Branch Properties (OCV, Capacity)

```
% Em open-circuit voltage vs SOC rows and T columns  
Battery(idx).Em_LUT = [ results.T5C(:,1) ...  
                      results.T20C(:,1) ...  
                      results.T40C(:,1)]; %volts
```

Terminal Resistance Properties

```
% R0 resistance vs SOC rows and T columns  
Battery(idx).R0_LUT = [ results.T5C(:,2) ...  
                      results.T20C(:,2) ...  
                      results.T40C(:,2)]; %ohms
```

RC Branch 1 Properties

```

% R1 Resistance vs SOC rows and T columns
Battery(idx).R1_LUT = [ results.T5C(:,3) ...
                      results.T20C(:,3) ...
                      results.T40C(:,3)]; %Ohms

% R2 Resistance vs SOC rows and T columns
Battery(idx).R2_LUT = [ results.T5C(:,4) ...
                      results.T20C(:,4) ...
                      results.T40C(:,4)]; %Ohms

% R3 Resistance vs SOC rows and T columns
Battery(idx).R3_LUT = [ results.T5C(:,5) ...
                      results.T20C(:,5) ...
                      results.T40C(:,5)]; %Ohms

% C1 Capacitance vs SOC rows and T columns
Battery(idx).C1_LUT = [ results.T5C(:,6) ...
                      results.T20C(:,6) ...
                      results.T40C(:,6)]; %Farads

% C2 Capacitance vs SOC rows and T columns
Battery(idx).C2_LUT = [ results.T5C(:,7) ...
                      results.T20C(:,7) ...
                      results.T40C(:,7)]; %Farads

% C3 Capacitance vs SOC rows and T columns
Battery(idx).C3_LUT = [ results.T5C(:,8) ...
                      results.T20C(:,8) ...
                      results.T40C(:,8)]; %Farads

```

Cell mass

```

Battery(idx).cell_mass = 0.84; %kg

% Volumetric heat capacity
% assumes uniform heat capacity throughout the cell
% ref: J. Electrochemical Society 158 (8) A955-A969 (2011) pA962
Battery(idx).cell_rho_Cp = 2.04E6; %J/m3/K

% Specific Heat
Battery(idx).cell_Cp_heat = Battery(idx).cell_rho_Cp * cell_volume /
Battery(idx).cell_mass; %J/kg/K

```

Initial Conditions

Charge deficit $Battery(idx).Qe_init = 15.6845; \%Ampere*hours$

```

% Ambient Temperature
Battery(idx).T_init = 20 + 273.15; %K

```

```
end
```

Initial charge deficit

```

Battery(1).Qe_init = Battery(1).Capacity_LUT(1)-3; %Ampere*hours
Battery(2).Qe_init = Battery(2).Capacity_LUT(1)-6; %Ampere*hours
Battery(3).Qe_init = Battery(3).Capacity_LUT(1)-9; %Ampere*hours
Battery(4).Qe_init = Battery(4).Capacity_LUT(1)-9; %Ampere*hours

% Convective heat transfer coefficient
% For natural convection this number should be in the range of 5 to 25
h_conv = 5; %W/m^2/K Cell-to-cell
h_conv_end = 10; %W/m^2/K End cells to ambient

```

Passive balancing parameters

```
load('tempParam1')
```

Parametri Calcolo Termico

```
D=cell_area/(pi*cell_height);  
a1=0.02;  
St=a1+D;  
As=a1*cell_height;  
ro=1.225;
```

Copyright 2012 The MathWorks, Inc.

[Published with MATLAB® R2019a](#)

L'algoritmo necessario ad ottenere il file “*Kokam_LUT_3RC.mat*”, contenente i valori numerici dei parametri circuitali che modellano l'accumulatore, è chiamato “*Example_DischargePulseEstimation.m*”, [41]; esso è uno script Matlab implementato già nel programma che utilizza Simulink Design Optimization per stimare i vari valori delle resistenze, condensatori, del generatore di tensione (OCV) e della resistenza fisica.

La parte chiave di questo algoritmo sono gli input: una serie di impulsi di scarica ad una corrente costante seguita da un lungo periodo di riposo, (Figura 3.14). La fase di rilassamento, quando la corrente è rimossa, è di particolare importanza per la stima dei parametri del modello circuitale equivalente (ECM).

Il test di scarica per ottenere tali input non sarà oggetto di questa tesi e quindi non

eseguito; per questo motivo i dati che sono stati utilizzati nel precedente script e nel successivo algoritmo non saranno quelli effettivamente utilizzati nella batteria che verrà realizzata, ma sono presi dalla letteratura online.

Si è, però, voluto dare una spiegazione della filosofia di stima e modellazione della batteria in generale.

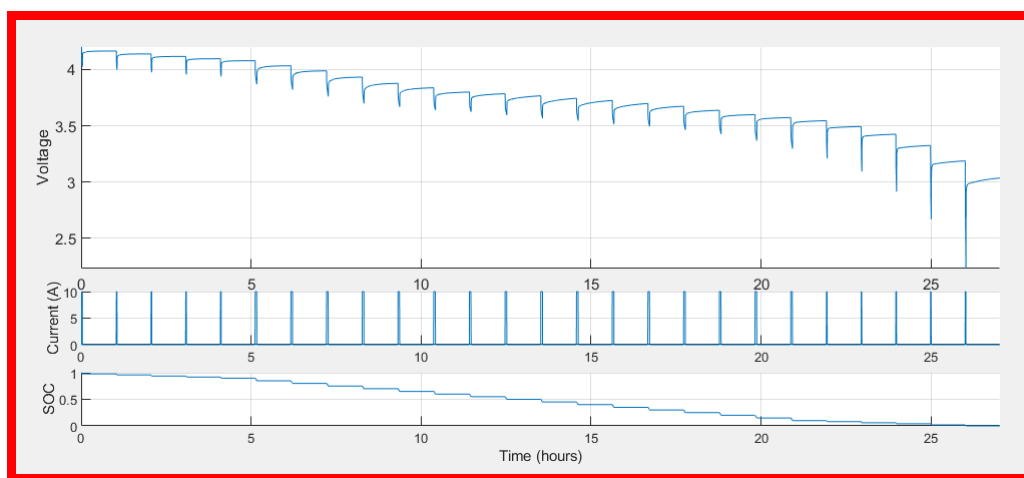


Figura 3.14: Impulsi di scarica con grafici di voltaggio, corrente e SOC

Come prima cosa viene creato l'oggetto “*psObj*” che contiene tutti i dati necessari per avere la stima dei parametri.

Dopo aver creato specifici settaggi per questo oggetto, si va a caricare all'interno il set dei dati misurati. E' importante suddividerli in singoli oggetti di impulso perché nella realtà non è possibile stimare l'intera sequenza di impulsi tutti insieme. Vanno quindi suddivisi in vari passaggi. Il diagramma in Figura 3.15 mostra le posizioni in cui si identificato i dati. Questi indicano i luoghi effettivi in cui gli impulsi hanno avuto inizio e fine.

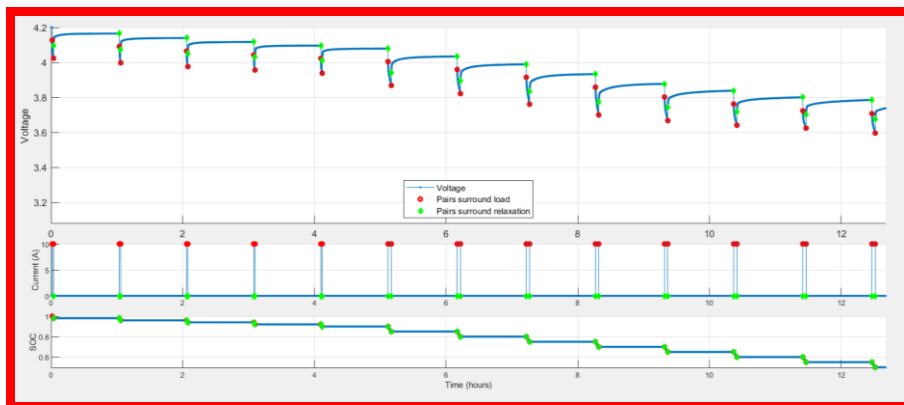


Figura 3.15: Suddivisione del grafico in singoli oggetti di impulso

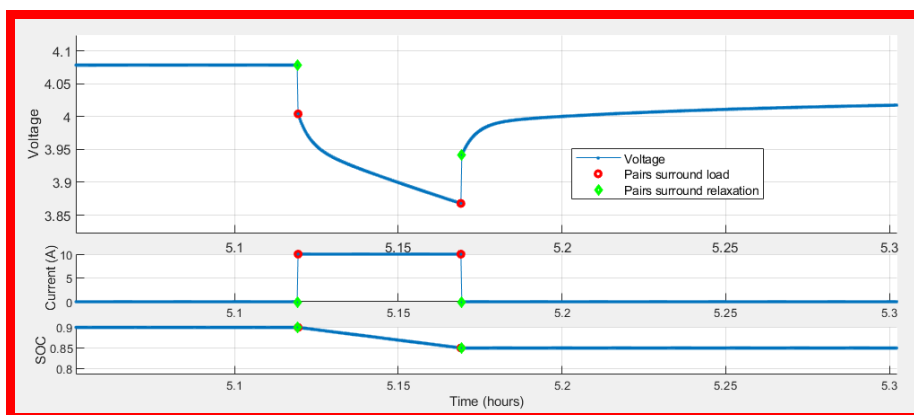


Figura 3.16: Particolare di un impulso

Nella Figura 3.16 si può vedere un particolare di un impulso: l'intervallo circondato dai marker rossi è in realtà la fase di carico della curva e la porzione che è circondata dai marker verdi è la fase di rilassamento.

Già si può anticipare che una parte del codice calcola da subito con buona approssimazione la tensione del circuito aperto in base alla tensione finale alla

fine di una fase di rilassamento; lo farà per l'intero set di dati per calcolare in prima approssimazione la tensione di circuito aperto e osserverà anche la caduta di tensione dal punto iniziale dell'impulso per poi utilizzarlo per calcolare con buona approssimazione la resistenza ohmica serie.

L'algoritmo è diviso in quattro step:

- il primo step che crea l'impulso con i valori voluti (già spiegato sopra);
- il secondo step si occupa di determinare il numero dei gruppi RC;
- Il terzo step, il cuore della stima;
- Il quarto step non fa altro che assegnare al file Simulink i valori stimati ai corrispondenti componenti elettrici del circuito.

Lo step di stima cerca di calcolare i valori iniziali per le costanti di tempo della batteria, osservando la curva esponenziale nella fase di rilassamento di ciascun impulso ed eseguendo poi un'operazione di adattamento della curva assumendo che vi siano tre costanti di tempo. Dai primi risultati vengono identificati le costanti di tempo approssimative rispetto allo stato di carica, ottenendo così un po' di miglioramento nella forma della costante di tempo, che malgrado non è ancora del tutto corretta perché le resistenze non sono stimate bene. Quindi l'algoritmo cerca di stimare le resistenze mediante un fitting lineare. Si può notare che il valore di OCV, di resistenza fisica e anche del rilassamento sono stimati bene ma la zona di carico è ancora migliorabile.

Per ottenere una stima esatta bisogna utilizzare Simulink Design Optimization

(SDO) insieme al modello equivalente della batteria in Simscape.

Con SDO si può avere il miglior fitting tra i valori sperimentali e quelli simulati. Simulink Design Optimization cicla su ciascuno degli impulsi e si adatta ai parametri per ciascuna lookup table;

Man mano che questo step viene eseguito, si possono effettivamente guardare i grafici dei dati in modo critico e abbastanza veritiero. Mentre viene eseguito ogni passaggio usando SDO, il software mostrerà i dati misurati rispetto a quelli simulati, (Figura 3.17).

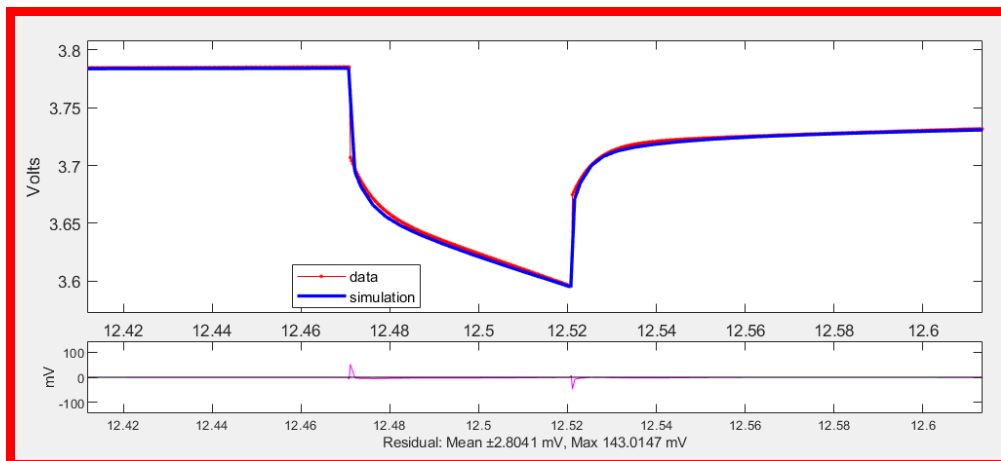


Figura 3.17: Confronto fra impulso sperimentale e simulato

CAPITOLO 4: Modellazione CAD delle batterie

Dopo aver discusso sui modelli elettrici e termici, necessari per una corretta progettazione della batteria si vuole ora mostrare la modellazione CAD che è stata eseguita per realizzare le batterie.

Il software utilizzato è stato SolidWorks 2016 di proprietà della Dassault Systèmes.

La modellazione CAD è stata utilizzata allo scopo di ottenere tre modelli:

- Un blocco capace di immobilizzare la cella durante il test di scarica per ottenere i grafici mostrati in Figura 3.14;
- Una batteria con voltaggio massimo di 36 [V] ed energia massima accumulabile di 500 [Wh];
- Una batteria con voltaggio massimo di 48 [V] ed energia massima accumulabile di 2000 [Wh].

4.1 Modellazione del “blocco test celle”

Come già spiegato nel paragrafo 3.3 per ottenere i valori di tensione mostrati in

figura Figura 3.14 è necessario eseguire un test di scarica pulsata.

Dal momento che eseguire test sulle celle tenendo i morsetti manualmente attaccati ai poli risulta scomodo e noioso è stato pensato un blocco che fermasse la cella.

In Figura 4.1 è possibile vedere una immagine:

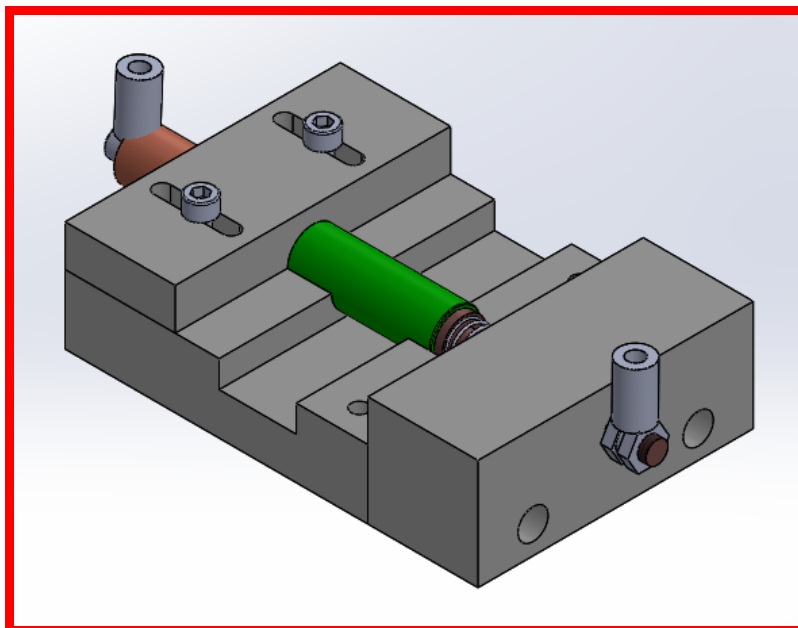


Figura 4.1: Morsetto di blocco della cella

E' facile notare che la cella, nell'immagine colorata in verde, risulti bloccata.

Una volta infilata nella sua sede essa sarà bloccata a sinistra da un cilindro in rame, mentre a destra un piattello, anch'esso in rame, spingerà sulla cella grazie ad una molla, così da garantire il contatto elettrico.

Sui due terminali di cavo presenti ai capi degli elementi di rame andranno poi crimpati i cavi di misura.

L'elemento rettangolare superiore, che avvolge la cella, può inoltre scorrere, grazie alla presenza di due asole, riuscendo così ad adattare il morsetto di blocco a varie taglie di celle.

Gli elementi strutturali di tale elemento sono stati pensati essere di materiale plastico, ad esempio PA6, cosicché è possibile realizzarli facilmente fresando un blocco mediante un centro di lavoro a controllo numerico.

In Figura 4.2 è possibile vedere un esploso dell'oggetto appena descritto, utile per capirne il montaggio:

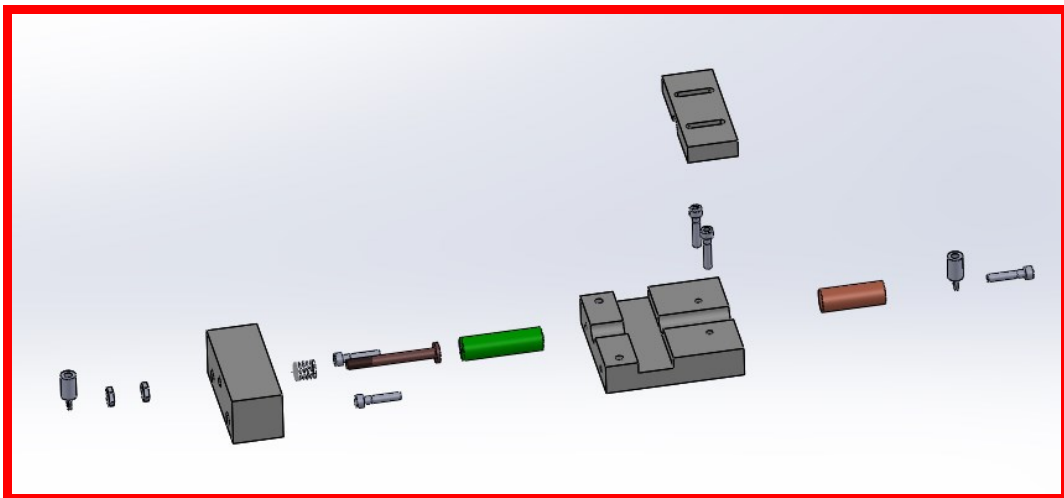


Figura 4.2: Esploso del morsetto di blocco della cella

4.2 Modellazione della batteria da 36 V

Il pacco batteria in questione deve avere un voltaggio massimo di 36 V ed una energia massima immagazzinabile di 500 Wh.

Per ottenere ciò, come già detto nel paragrafo 2.1, è stato realizzato un pacco avente 10 serie composte da 4 celle in parallelo ognuna.

In Figura 4.3 è possibile vedere una immagine della batteria nella sua integrità:

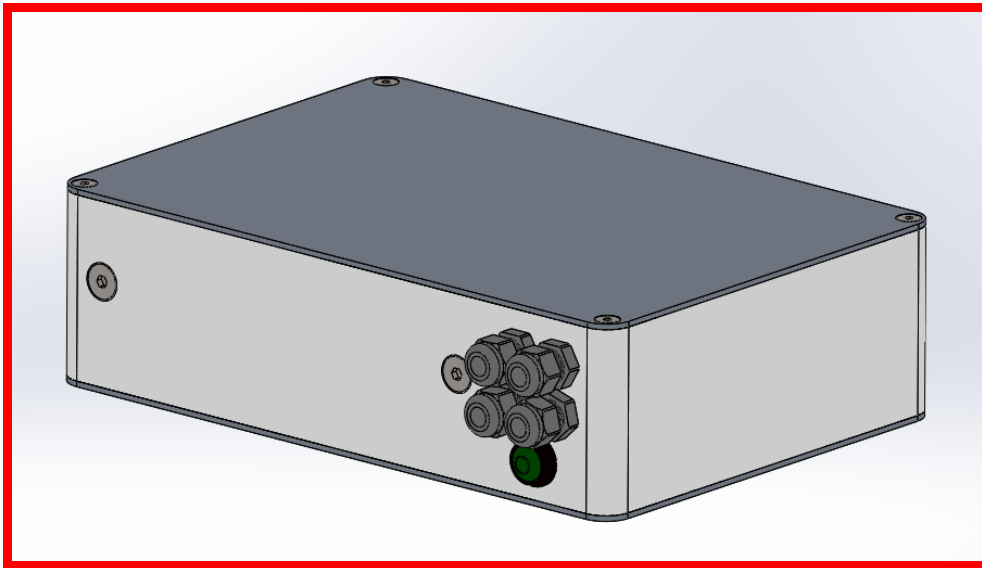


Figura 4.3: Batteria 10S4P

La linea pulita composta da un case in plastica di tipo ABS chiuso alle estremità da due piastre di alluminio, lascia intravedere i quattro passacavi per i cavi di carica ed erogazione dell'energia e il pulsante utile al risveglio del BMS.

Le piastre sono state pensate in alluminio per favorire lo smaltimento di calore prodotto dalle celle.

Togliendo uno dei due coperchi in alluminio è possibile vedere la disposizione al suo interno, (Figura 4.4):

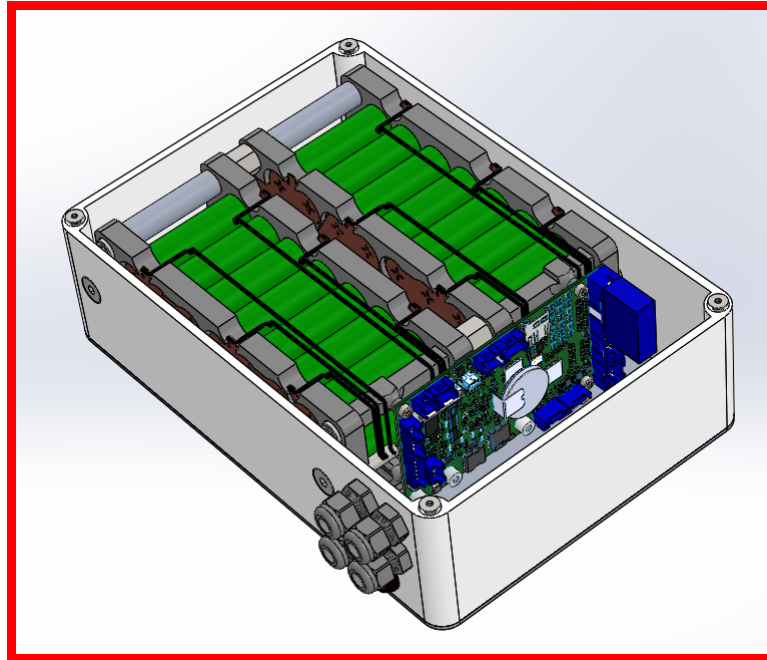


Figura 4.4: Interno della batteria

Al suo interno si notano i due moduli composti da cinque serie di quattro paralleli collegati in serie. Inoltre è possibile notare i cavi di collegamento dei paralleli al BMS, in modo da permettere la equalizzazione ed infine la scheda di gestione del pacco, il BMS appunto.

Andando ad analizzare un modulo visibile in Figura 4.5 è possibile notare che esso è composto da venti celle tenute insieme da due piastre appositamente disegnate; queste sono distanziate per mezzo di due cilindri di lunghezza opportuna da un lato e due profilati dall'altro. Su quest'ultimi sono anche presenti i fori per avvitare il BMS.

I paralleli sono realizzati grazie all'apporto di piastre in rame che legano i poli delle celle, mentre la piastra avente una linguetta piegata permetterà il collegamento serie con l'altro modulo.

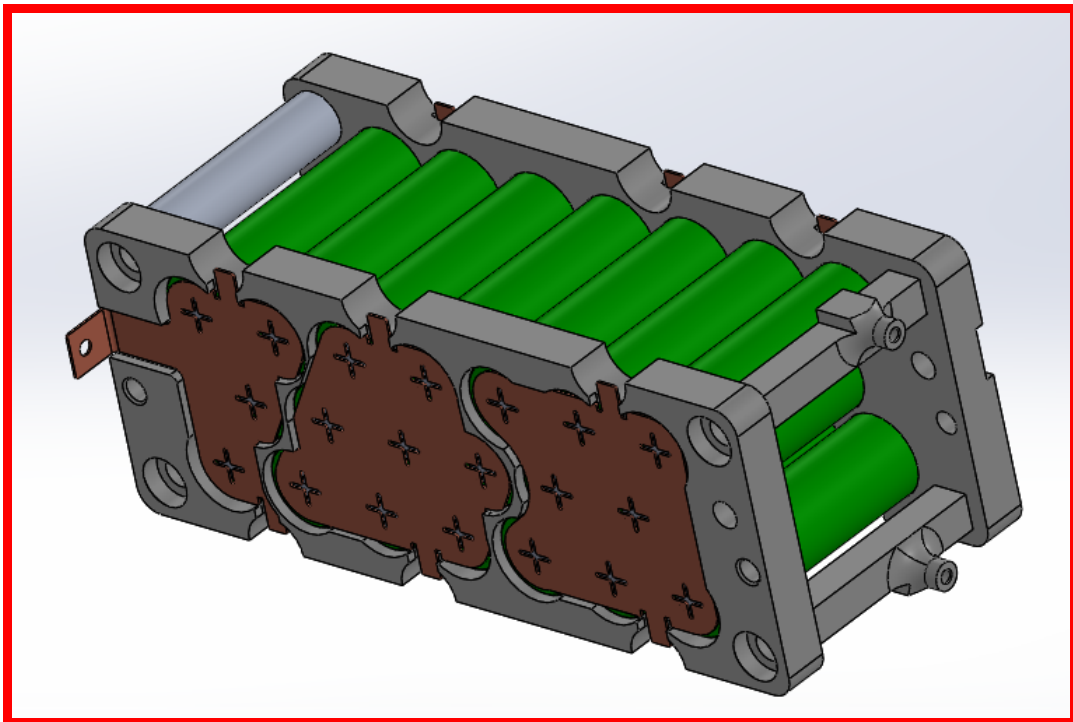


Figura 4.5: Modulo della batteria

Nella Figura 4.6 è possibile notare più da vicino la piastra; essa è di materiale plastico PA6, facile da realizzare mediante stampa 3D. Si possono notare alcuni particolari: essa, oltre ai vari fori presenta degli incavi di forma pari a quella delle piastrine dei paralleli. Essi sono necessari per un corretto centraggio delle piastrine. Ci sono poi dei semi fori alle sue estremità per far passare i cavi che dalle piastrine andranno al BMS. Inoltre la disposizione delle celle non è su

griglia regolare, come per lo studio termico, ma sfalsata; questo perché sono stati imposti dei vincoli di ingombro massimi che nello specifico erano lunghezza 270 mm, larghezza 170 mm ed altezza 60 mm.

Questo target non è stato raggiunto a pieno per via delle grandezze dei componenti ma la dimensione della batteria si avvicina di gran lunga a quella di progetto, con una lunghezza di 248 mm, una larghezza di 170 mm e una altezza di 70 mm. Uno degli escamotage utilizzati per ridurre gli ingombri è stato appunto ottimizzare la disposizione delle celle andando a realizzare più layout e, di volta in volta, analizzando la percentuale di materiale della piastra utilizzato e sprecato.

Il miglior risultato è la griglia visibile sempre in Figura 4.6

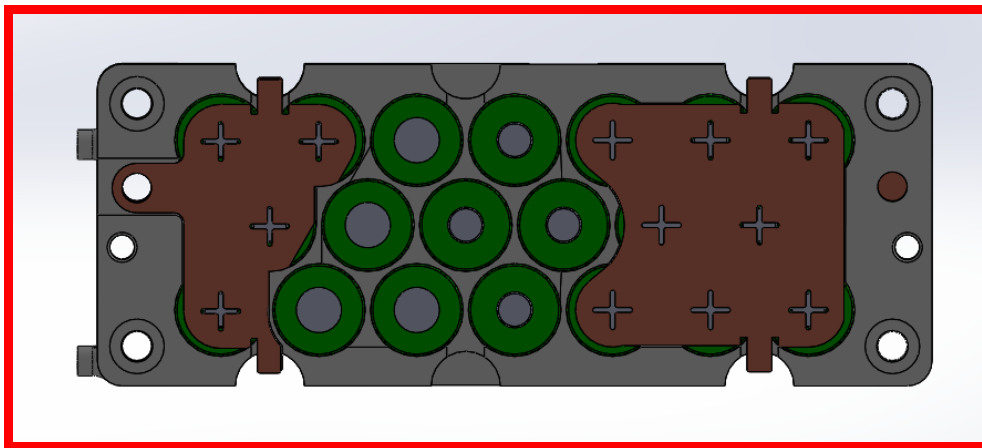


Figura 4.6: Piastra di sostegno delle celle

Le celle sono disposte a poli opposti in gruppi da 4 celle ognuna.

Le piastre di collegamento dei paralleli, invece, presentano intagli a forma di croce; questi sono necessari per la saldatura ai poli delle celle mediante la

saldatrice a punti.

Al fine di comprendere meglio il modello proposto è stato generato un esploso visibile in Figura 4.7.

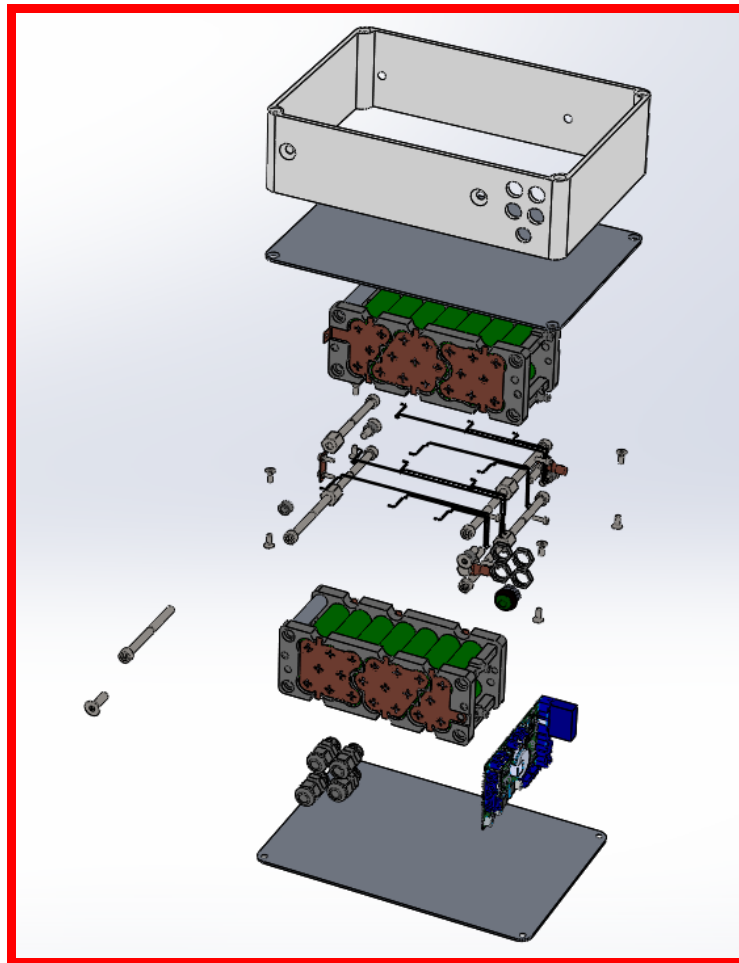


Figura 4.7: Esploso della batteria 10S4P

Sono anche stati generati dei render per vedere una immagine più realistica dell'oggetto, (Figura 4.8):

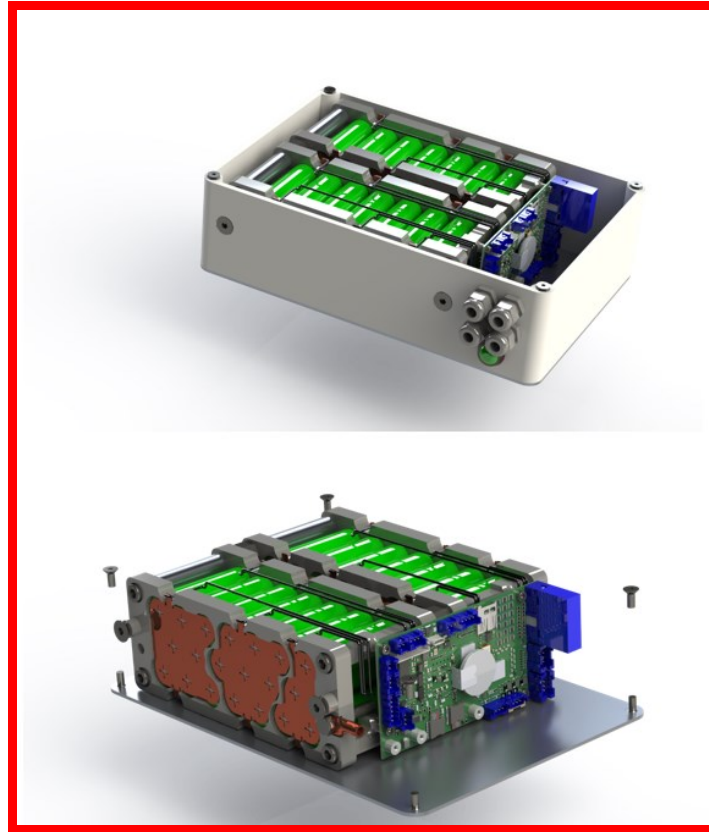


Figura 4.8: Render della batteria 10S4P

4.3 Modellazione della batteria da 48 V

Il pacco batteria in esame è progettato per avere un voltaggio massimo di 48 V ed una energia massima immagazzinabile di 2000 Wh.

In questo caso il target è stato raggiunto collegando 13 serie da 12 paralleli ognuno

Come per la batteria precedente in Figura 4.9 è possibile vedere una immagine della batteria completa:

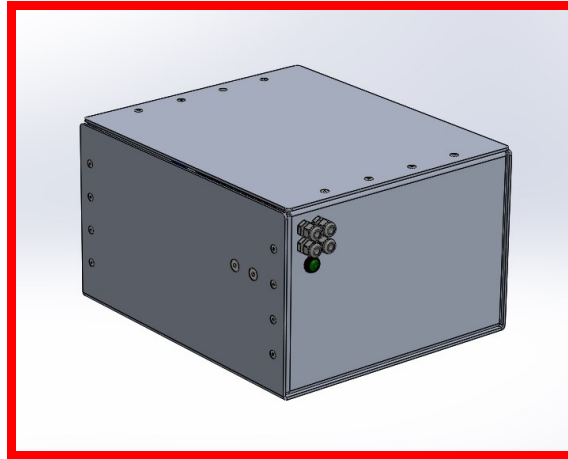


Figura 4.9: Batteria 13S12P

La batteria deve avere una forma quanto più cubica possibile. Per ottenerla è stato pensato di creare un case in lamiera composto da una base. Un coperchio in sommità e due fianchi, tenuti insieme mediante delle viti avvitate su appositi inserti filettati. Anche qui si può notare la presenza dei quattro passacavi per la carica e l'erogazione di energia ed il pulsante di risveglio del BMS.

Il case completamente in alluminio facilita lo smaltimento del calore prodotto.

In Figura 4.10 è possibile vedere l'interno della batteria:

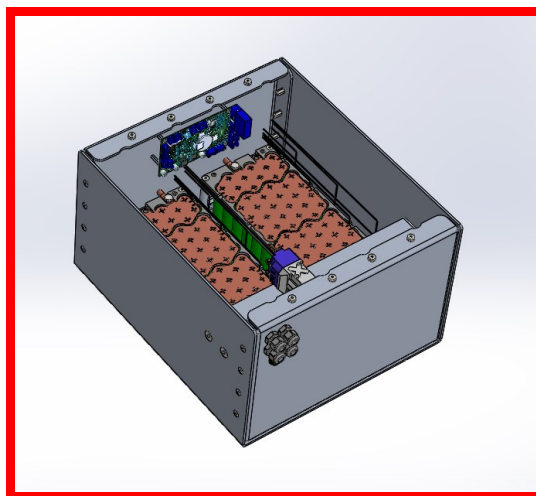


Figura 4.10: Interno della batteria 13S12P

Anche in questo caso sono presenti i due moduli.

I cavi di collegamento dei paralleli al BMS sono anche qui colorati di nero mentre il BMS è avvitato ad una parete del case, avendo in questo caso più margine per gli ingombri.

In Figura 4.11 è possibile vedere uno dei due moduli che compongono questo pacco; in questo caso ogni pacco è composto da 78 celle tenute insieme da una piastra simile a quella disegnata per la precedente batteria: esse sono distanziate da quattro cilindri di lunghezza opportuna e fissati alla piastra di base del case mediante distanziali esagonali e viti. Il BMS poi è collegato alla piastra laterale anch'esso mediante distanziali esagonali e viti.

La filosofia di realizzazione dei paralleli è la stessa dell'altra batteria: vengono collegate le celle mediante delle piastrelle in rame. In questo caso, avendo 13 serie sarà necessario collegare i due moduli sia in serie che in parallelo. Sono stati

quindi pensati due fili che realizzano quanto detto. E' possibile vedere il collegamento nell' esploso in Figura 4.13:

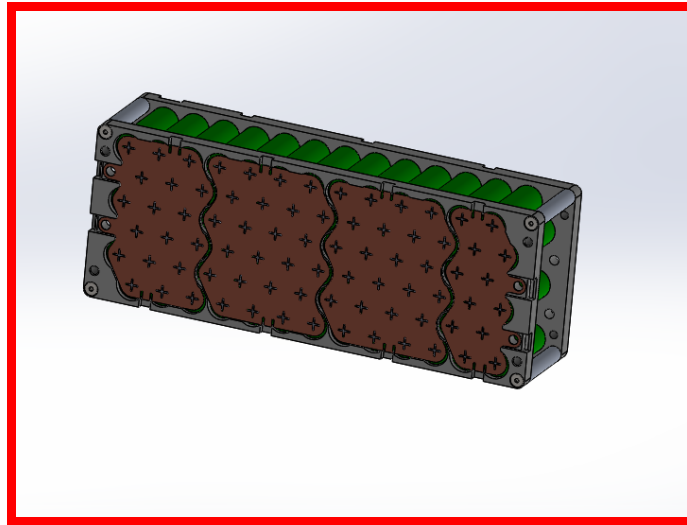


Figura 4.11: Modulo della batteria

Nella Figura 4.12 è possibile vedere la piastra di sostegno delle celle anch'essa come per la precedente batteria realizzata in materiale plastico PA6.

Si può notare la stessa presenza di incavi per il centraggio delle piastrine ma non c'è la presenza dei fori per il passaggio dei cavi di collegamento del BMS, avendo qui più spazio utilizzabile. La disposizione delle celle è su griglia sfalsata per avere una maggiore compattezza e realizzare una forma totale vicina a quella cubica.

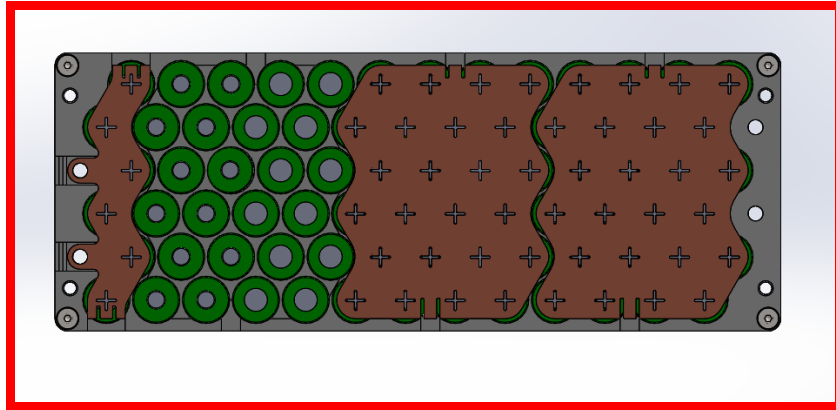


Figura 4.12: Piastra di sostegno della batteria

Le celle sono disposte a poli opposti in gruppi da 12 celle ognuna e le piastre di collegamento dei paralleli presentano i soliti intagli a forma di croce per la saldatura ai poli delle celle mediante la saldatrice a punti.

Anche in questo caso è utile un esploso della batteria, (Figura 4.13):

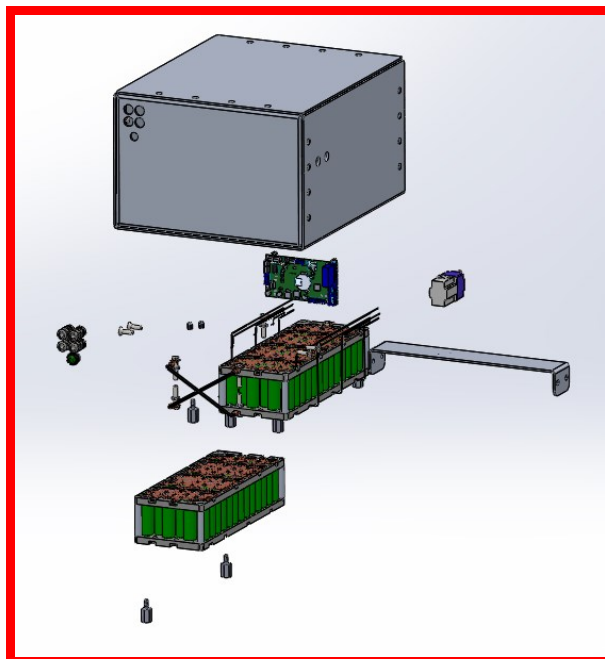


Figura 4.13: Esploso della Batteria 13S12P

Per questa batteria è stato necessario inserire un contattore che è stato appoggiato su una piastra avvitata ai fianchi del caso.

Come per la batteria 10S4P sono stati generati dei render per vedere una immagine più realistica dell'oggetto, (Figura 4.14):



Figura 4.14: Render della Batteria 13S12P

CAPITOLO 5: Realizzazione e test della batteria da 36V

In questo capitolo si mostrano i passaggi atti alla effettiva realizzazione della batteria e ai suoi test per vedere il corretto funzionamento.

5.1 Assemblaggio batteria

Come è possibile notare già nei modelli CAD realizzati, la batteria presenta un guscio esterno realizzato mediante sinterizzazione laser di nylon e polvere di alluminio. Questo è necessario per rendere la struttura più robusta, in quanto sarà lei che sosterrà i due moduli.

Anche le piastre di sostegno delle celle e i perni di sostegno del BMS sono stati realizzati con lo stesso materiale.

Il case è stato realizzato mediante stampa 3D e quindi, come prima cosa, è stato necessario realizzare le filettature dei fori dove andranno le viti di chiusura dei coperchi, (Figura 5.1):



Figura 5.1: Case e piastre di sostegno delle celle della batteria

Allo stesso modo sono state realizzate le piastre di sostegno delle celle. Anche in questo caso è stato necessario filettare i fori sui quali andranno avvitate le viti che sorreggeranno i moduli al case, (Figura 5.2):



Figura 5.2: Piastre di sostegno delle celle della batteria

Il passo successivo è stato quello di montare la struttura dei moduli, che reggerà le

celle, (Figura 5.3):



Figura 5.3: Struttura dei moduli

Una volta fatto ciò sono state prese le celle testate precedentemente con il misuratore di impedenza (vedi paragrafo 2.2) poiché, come già spiegato, ogni cella avrà un valore di impedenza diverso dovuto a tolleranze di realizzazione.

Queste sono state disposte negli appositi interstizi, stando attenti a posizionarle in gruppi da quattro paralleli, ognuno dei quali disposto in versi opposti per realizzare le serie.

L'effettivo collegamento dei paralleli e delle serie è stato realizzato saldando delle opportune piastrine sulle celle, (Figura 5.4), come anche mostrato nel CAD del paragrafo 4.2.

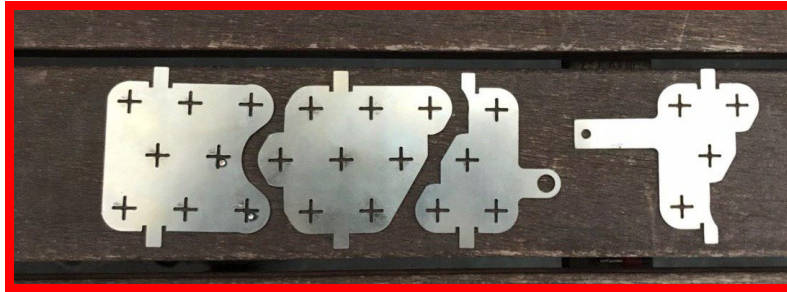


Figura 5.4: Placchette di connessione delle celle

La saldatura è stata realizzata mediante la saldatrice a punti TRE.CI di cui si può apprezzare una immagine sotto, (Figura 5.5):



Figura 5.5: Saldatrice a punti TRE.CI

Nella Figura 5.6 è possibile vedere l'effettiva saldatura delle celle:

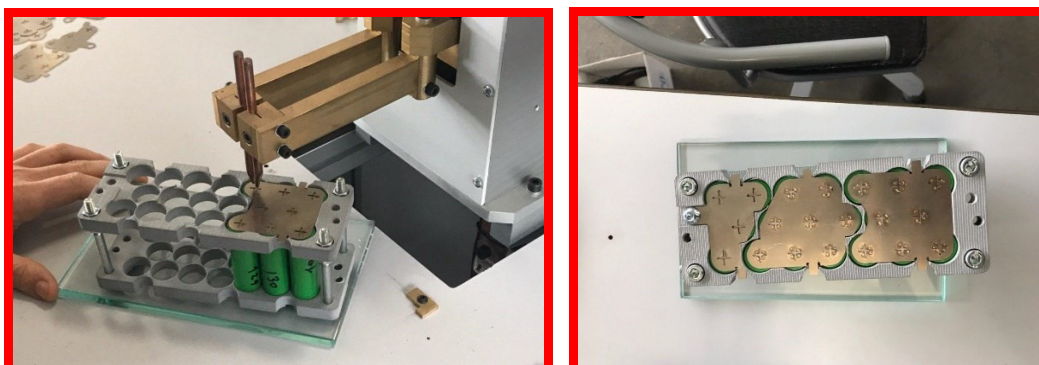


Figura 5.6: Saldatura delle piastrine sulle celle

Il pacco batteria realizzato è stato poi collegato al BMS, andando a saldare i cavi di collegamento dei paralleli tra piastrine e scheda elettronica, (Figura 5.7):

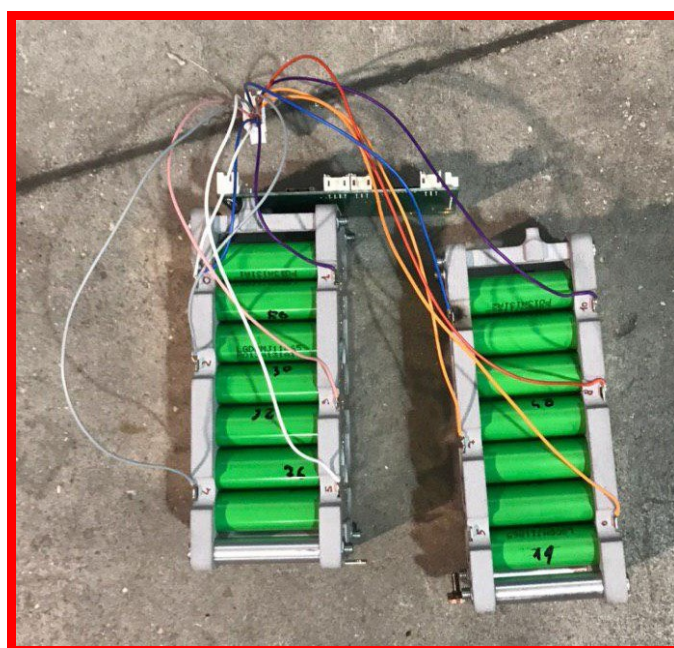


Figura 5.7: Collegamento dei paralleli al BMS

Al fine di poter controllare la temperatura delle celle durante il funzionamento della batteria sono state inserite quattro sonde di temperatura che sono state incollate ai due moduli, (Figura 5.8):

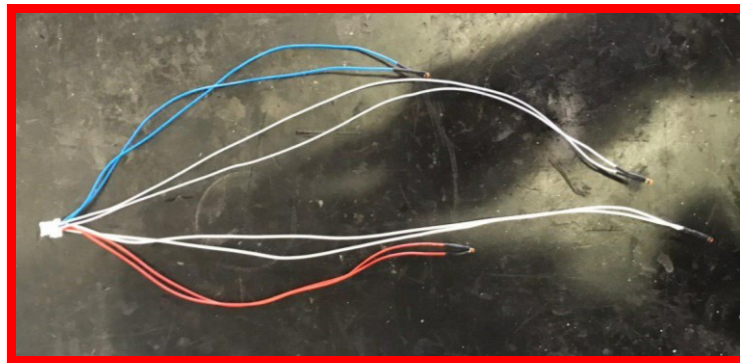


Figura 5.8: Sonde di temperatura

Seguendo lo schema di collegamento in Figura 5.9 è stato possibile mettere in comunicazione con il BMS i paralleli delle celle e le sonde di temperatura, nonché i cavi di ingresso e uscita della batteria ed il pulsante di risveglio.

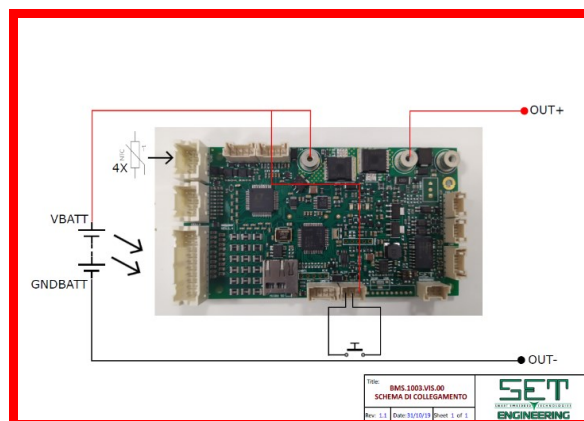


Figura 5.9: Schema di collegamento del BMS

Di seguito si riportano le specifiche di funzionamento del BMS utilizzato:

- BMS.1003.VIS.00
- Pacco 10S 4P con celle LG MJ1
- Accensione con pulsante ed autoritenuta. Autospegnimento dopo 1 ora di inattività
- Accensione da caricabatterie
- 4 NTC 10k modello NTCLE100E3
- Protezioni:
 - Scarica consentita tra -20°C e $+60^{\circ}\text{C}$
 - Carica consentita tra 0°C e $+40^{\circ}\text{C}$
 - Undervoltage: 3V/cella
 - Overvoltage: 4.25V/cella
 - OCC 10° @ 10ms
 - OCD 40A@1s, 45° @ 10ms
 - Protezione contro il cortocircuito HW 100A
- SOC e segnalazioni standard sui led onboard
- Niente comunicazione o log verso l'esterno
- Precarica con carico capacitivo massimo 1920uF

Per evitare eventuali cortocircuiti fra i coperchi di chiusura e i cavi dei paralleli è stato pensato di incollare sulle coperture delle guaine elettro-isolanti ma termo-induttive, così da poter dissipare il calore in sicurezza, (Figura 5.10):

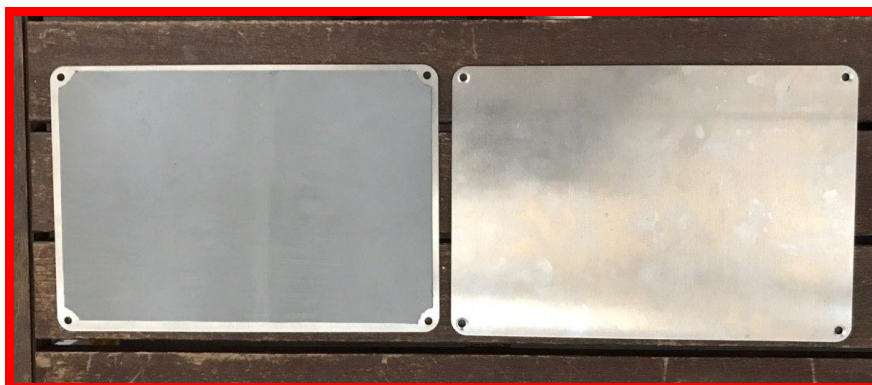


Figura 5.10: Coperchi di chiusura con guaina

Infine, il pacco batteria sopra descritto è stato inserito all'interno del suo guscio e fissato a quest'ultimo, (Figura 5.11):

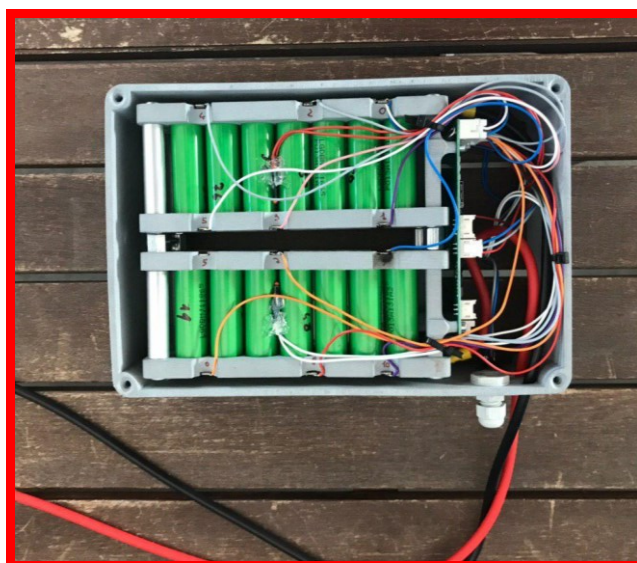


Figura 5.11: Immagine della batteria 10S4P completamente realizzata

La batteria così sarà completamente montata e pronta per il suo utilizzo, non prima di avere eseguito i test necessari a verificare il suo corretto funzionamento.

5.2 Test di carica e scarica

I test che seguiranno sono stati eseguiti mediante il tester di pacchi batteria Chroma 17020, (Figura 5.12):



Figura 5.12: Chroma Battery tester

Questo tester ha un voltaggio di misura massimo di 100 [V] e un range di potenza di 10 [KW]. Tali valori sono ampiamente sufficienti dato che le batterie che si dovranno testare sono rispettivamente 36 [V] e 48 [V] e una potenza massima di 500 [W] e 2000 [W].

Sono stati eseguiti i seguenti test:

- Carica CC-CV con corrente di carica di 5 [A];
- Scarica a corrente costante di 10 [A];
- Carica CC-CV con corrente di carica di 5.9 [A];

una batteria composta da 10 serie, si avrà una tensione massima durante la carica nella fase CV (constant voltage) di 42.5 [V].

La corrente standard di carica per una cella è pari a 1700 [mA] (0.5C); essendo il pacco composto da paralleli di 4 celle, la corrente standard di carica totale dovrebbe essere di 6.8 [A].

La prima carica è però stata eseguita a 5 [A] sia per accertarsi che non ci fosse nessun malfunzionamento, ma soprattutto per il fatto a 6.8 [A] il BMS in uso molto probabilmente non permette la carica andando in protezione.

Nella Figura 5.13 è possibile notare inoltre come siano stati settati i valori di protezione di voltaggio inferiore (UVP), superiore (OVP), la protezione di corrente massima (OCP) e di corrente minima (UCP):

La batteria caricherà a corrente costante (CC) fino a che non si raggiungerà il voltaggio massimo di 42 [V], per poi continuare la carica a tensione costante (CV) fino a che la corrente non arriva a 0.2 [A]; a quel punto la batteria resterà in fase di “rest” (no tensione e no corrente) per 60 [s] e la carica sarà finita.

In Figura 5.14 è possibile vedere la videata dell’executor del software:

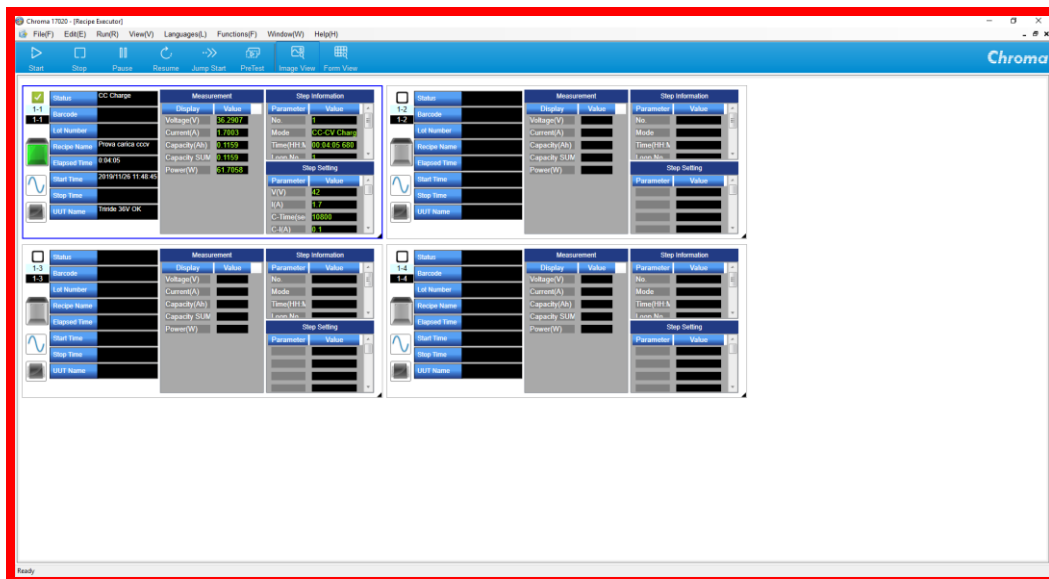


Figura 5.14: Executor del software di Chroma

Mediante esso è possibile selezionare uno fra quattro canali del tester, impostare il tipo di “ricetta” precedentemente creata nell’editor mediante “Recipe Name” e visualizzare i parametri importanti. Per citarne alcuni si possono trovare il voltaggio, la corrente, la capacità (accumulata o estratta), la potenza, lo stato della batteria ed eventuali errori.

Nella Figura 5.15 è mostrato il grafico risultante dopo la carica:

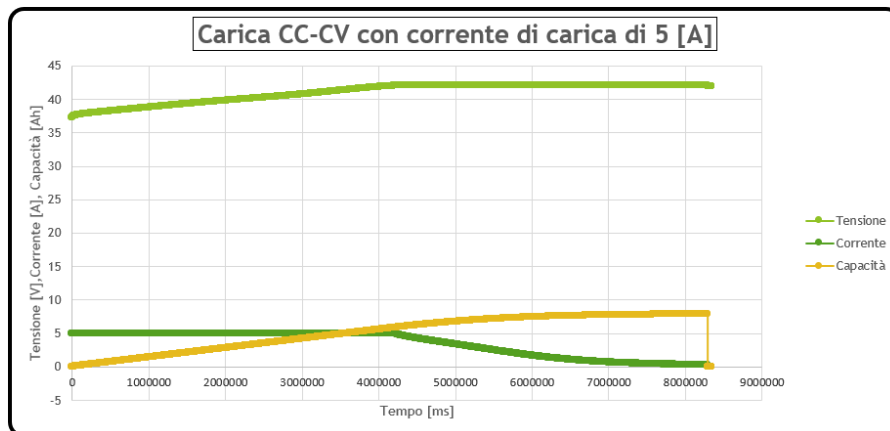


Figura 5.15: Grafico di tensione, capacità e corrente durante la carica CCCV a 5A

Il tempo di carica è stato circa di 2 ore e 20 minuti e la temperatura che hanno raggiunto le celle è stata di circa 24 °C.

In questo caso non è possibile considerare il valore della capacità come attendibile in quanto non si sapeva lo stato di carica al momento dell'inizio del caricamento.

Scarica a corrente costante di 10 [A]:

In Figura 5.16 è mostrata una videata dell'editor per creare la "ricetta" della scarica:

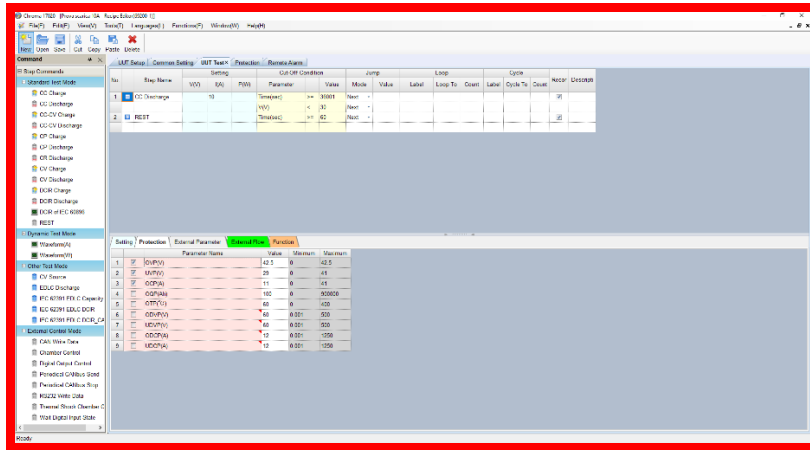


Figura 5.16: Editor di scarica a corrente costante di 10 A

Nella “ricetta” di scarica a corrente costante è necessario fissare il valore di corrente di scarica. Anche in questo caso sono stati settati i valori di protezione massima e minima di corrente e temperatura

La batteria verrà scaricata a corrente costante (CC) fino a che non si raggiungerà il voltaggio minimo di 30 [V]; a quel punto la batteria resterà in fase di “rest” (no tensione e no corrente) per 60 [s] e la carica sarà finita.

Ancora una volta, dall’executor del software è possibile eseguire tutte le operazioni spiegate nel test precedente.

Nella Figura 5.17 è mostrato il grafico risultante dopo la carica:

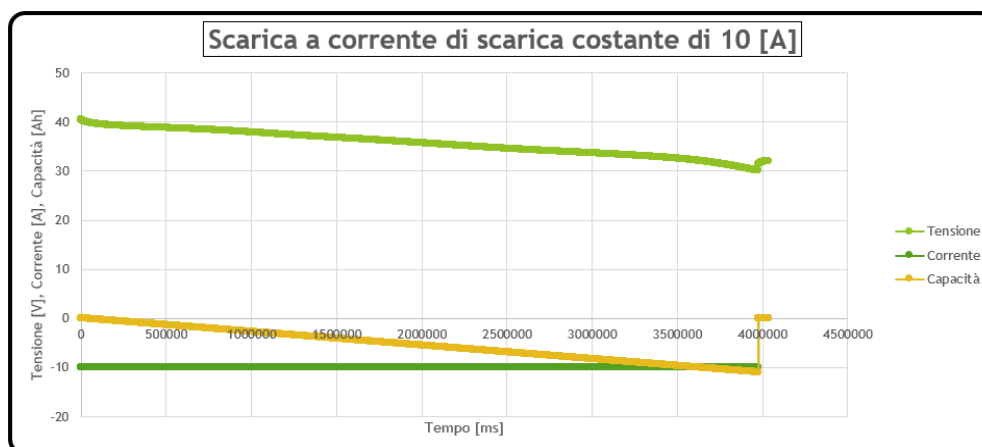


Figura 5.17: Grafico di tensione, corrente e capacità della scarica a 10 A

Il tempo di carica è stato circa di 1 ora e 7 minuti e la temperatura che hanno raggiunto le celle è stata di circa 43 °C.

Carica CC-CV con corrente di carica di 5.9 [A]:

Il test eseguito in questo caso non è estremamente differente dal test di carica CCCV a 5 [A].

La differenza sostanziale la fa il fatto di aver imposto una corrente di carica massima di 5.9 [A].

Come è noto da precedenti spiegazioni la corrente di carica che deve essere fornita alla batteria nel caso di carica standard è di 6.8 [A], (perché si avranno 1.7 [A] ogni cella moltiplicati per quattro celle in parallelo). Il BMS, come già annunciato, con molta probabilità non fa passare 6.8 [A] avendo dei parametri di tolleranza di sicurezza stringenti. E' così stato pensato di diminuire di 100 [mA] il

valore della corrente, partendo da 6.8 [A] per trovare il primo valore che non mandasse in blocco il BMS. Il valore trovato è appunto 5.9 [A].

In Figura 5.18 è possibile vedere la videata dell'editor che si rifà in tutto e per tutto al tes di carica CCCV a 5 [A] fatto salvo, appunto, per il valore della corrente di 5.9 [A].

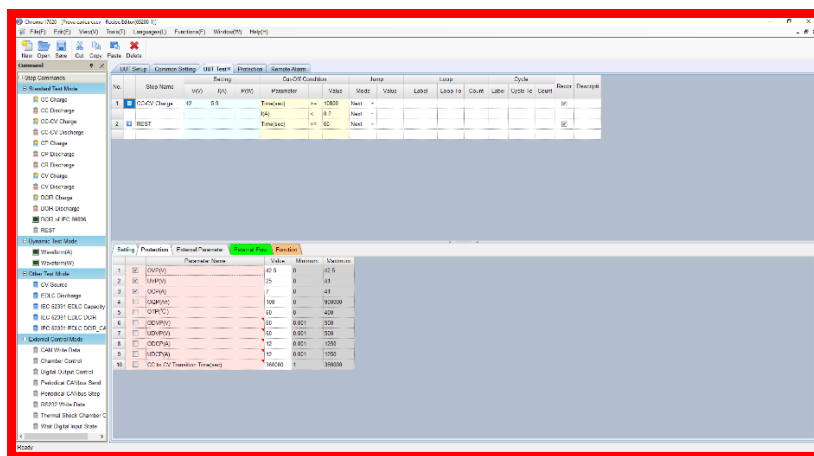


Figura 5.18: Editor del test di carica CCCV a 5.9 A

Infine, in Figura 5.19 è utile mostrare il grafico di scarica:

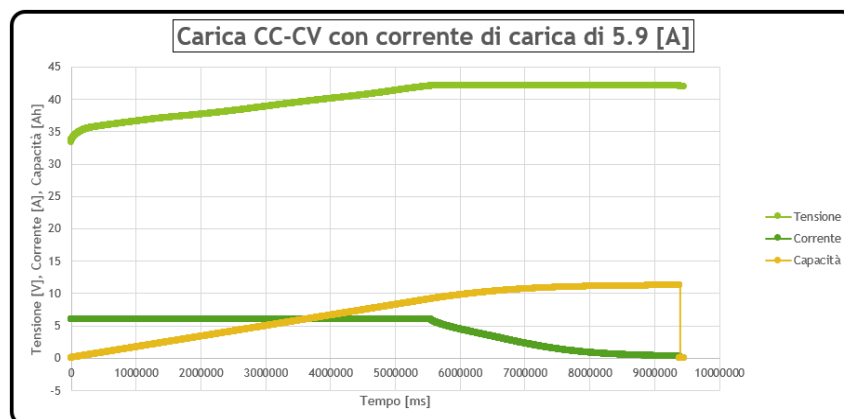


Figura 5.19: Grafico di tensione, corrente e capacità della carica a 5.9 A

Il tempo di carica è stato circa di 2 ore e 5 minuti e la temperatura che hanno raggiunto le celle è stata di circa 36.9 °C.

Scarica a corrente costante con corrente di scarica standard di 2.72 [A] (0.2C):

Il test a corrente standard di scarica è utile per poter sapere la effettiva capacità di scarica della batteria.

Una volta caricata completamente la batteria, nell'editor del software è stata impostata la corrente di scarica standard di 2.72 [A] (valore ottenuto dal parallelo di quattro celle con corrente di scarica standard di 680 [mA] l'una).

Anche in questo caso, come nei precedenti, in Figura 5.20 è possibile vedere lo screen dell'editor:

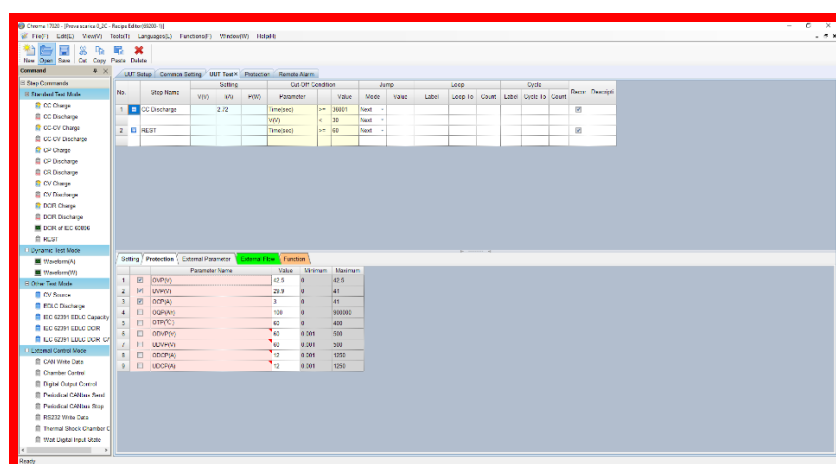


Figura 5.20: Editor di scarica standard a 2.72 A (0.2C)

In Figura 5.21 poi è possibile vedere il grafico di corrente, tensione e capacità della batteria:

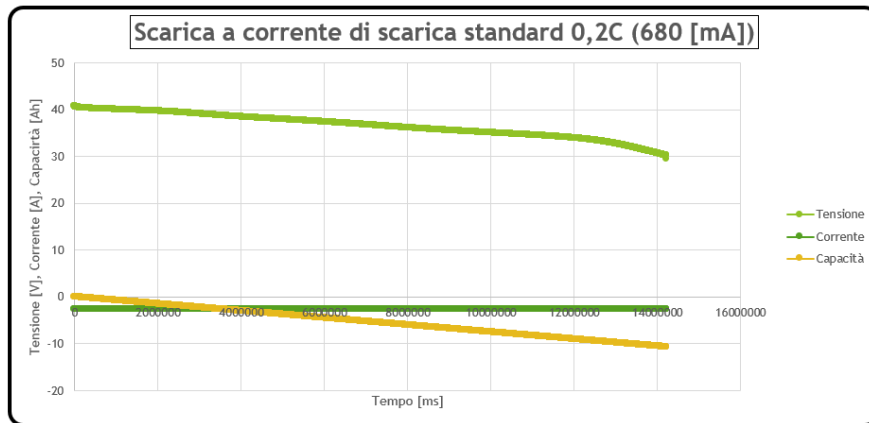


Figura 5.21: Grafico di tensione, corrente e capacità della scarica standard a 2.72 A (0.2C)

Il tempo di carica è stato circa di 4 ore e la temperatura che hanno raggiunto le celle è stata di circa 26 °C.

La capacità non è quella massima accumulabile in quanto il BMS ha interrotto la prova, molto presumibilmente per il fatto di aver rilevato una tensione minore di 30 V, limite inferiore della scheda di controllo appunto.

Scarica a corrente costante di 20 [A]:

I precedenti test di scarica, ed in particolare quello da 10 [A], sono serviti per vedere la risposta dell'accumulatore durante la scarica, verificando così la corretta saldatura delle placchette, dei fili dei paralleli e dei cavi di potenza.

Con la scarica a corrente costante di 20 [A] si è iniziati a testare le performance

della batteria sotto stress.

Al solito, in Figura 5.22 è possibile vedere la videata dell'editor:

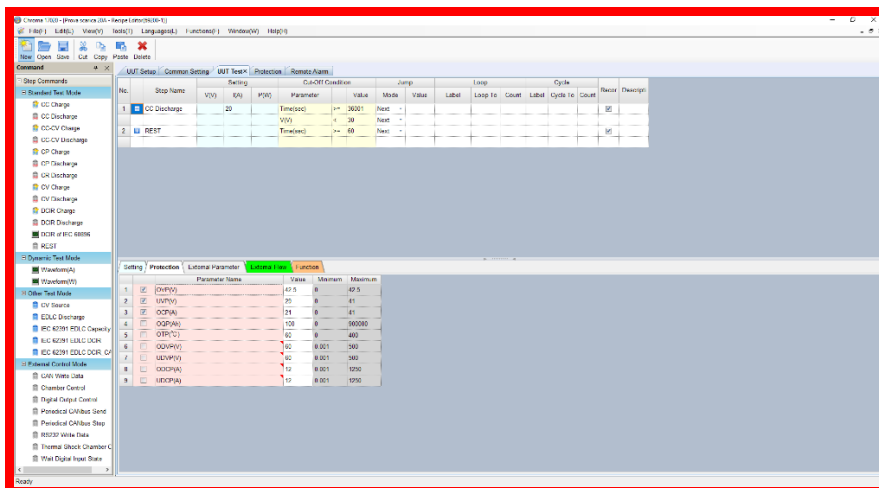


Figura 5.22: Editor della scarica a corrente costante di 20 A

Nella Figura 5.23 è possibile vedere il grafico:

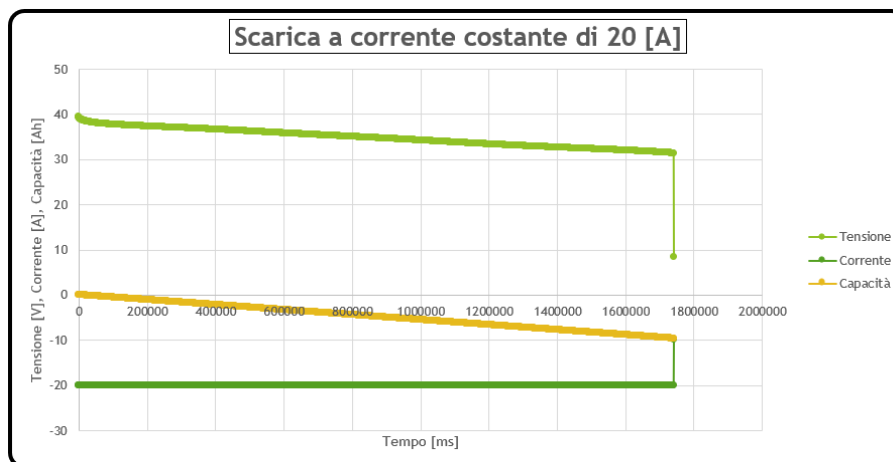


Figura 5.23: Grafico di corrente, tensione e capacità della scarica a 20 A

Durante questo test la temperatura delle celle è arrivata a valori superiori a 60 °C.

Avendo queste celle il limite superiore di temperatura appunto di 60 °C, il BMS

ha provveduto a interrompere la scarica, per evitare un danneggiamento del pacco. In ogni modo, per 29 minuti la batteria è riuscita ad erogare 5.77 [Ah] mentre era scaricata ad una corrente fissa di 20 [A].

Scarica a corrente costante di 40 [A]:

Il test in questione è stato eseguito in quanto una delle specifiche della batteria è quella di poter erogare energia a 40 [A] per un massimo di 5 minuti.

La scarica è stata eseguita per i primi cinque minuti appunto ad una corrente costante di 40 [A], e poi finendola ad una corrente di scarica di 10 [A] per il restante tempo.

In Figura 5.24 è possibile vedere lo screen dell'editor:

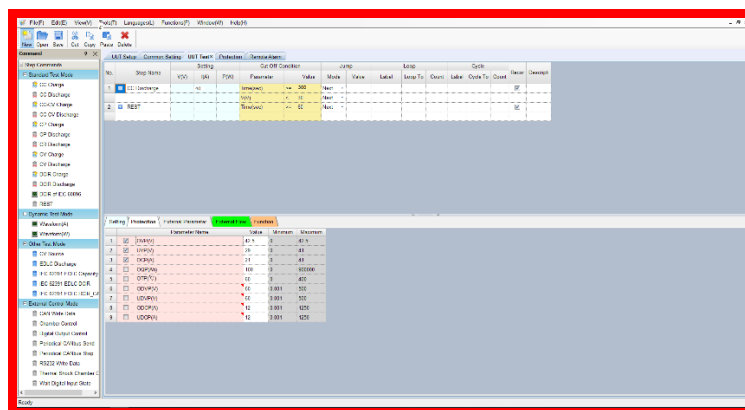


Figura 5.24: Editor della scarica a corrente costante di 40 A

Infine, in Figura 5.25 è possibile vedere il grafico di scarica:

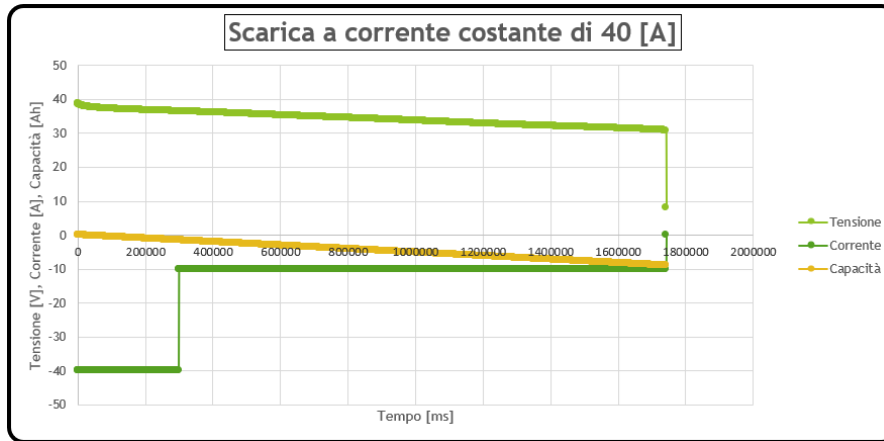


Figura 5.25: Grafico di corrente, tensione e capacità della scarica a 40 A

a batteria è riuscita ad ottemperare al compito per cui è stata progettata, fornendo energia per il tempo imposto.

Date le specifiche della batteria non è possibile prolungare la scarica con una corrente di 40 [A] oltre i cinque minuti in quanto la temperatura delle celle e del BMS supererebbe di gran lunga la temperatura limite di 60 °C, provocando gravi danni e un possibile incendio del pacco.

Il tempo di carica è stato circa di 30 minuti e la temperatura che hanno raggiunto le celle è stata di circa 45 °C.

CAPITOLO 6: Discussioni e conclusioni

Le batterie al litio sono sicuramente una soluzione valida per:

- Combattere e ridurre l'inquinamento che oggi affligge il Pianeta riducendo le emissioni di gas ad effetto serra prodotti;
- Potenziare l'uso di fonti rinnovabili, ed in particolar modo di quelle non programmabili;
- Creare strumenti sempre più smart che possano semplificare la vita quotidiana di ogni individuo come, per esempio, creare apparecchiature in grado di superare barriere architettoniche, alleggerire i carichi di lavoro o creare sistemi sempre più autonomi e wireless.

Andando ad analizzare nello specifico il lavoro oggetto di questa tesi si possono fare alcune considerazioni.

Il modello termico di un accumulatore al litio è di vitale importanza per garantire un corretto funzionamento delle batterie.

Esso non modella nei minimi particolari il vero comportamento della batteria perché:

- La griglia su cui viene eseguito lo studio è una griglia regolare composta da dieci serie di due paralleli cadauno, mentre nella realtà esecutiva sono stati realizzati due moduli da cinque serie di quattro paralleli;
- L'analisi è basata sullo studio di scambio termico per convezione forzata imponendo una velocità dell'aria in ingresso, mentre concretamente lo

scambio termico è per convezione naturale ed al più un po' per irraggiamento attraverso i due coperchi di chiusura;

- Nella simulazione non sono presenti né il BMS come nemmeno i cavi dei paralleli, delle sonde di temperatura e di potenza, che nel reale funzionamento concorrono a sfavorire la dissipazione di calore.

Si può quindi affermare che il modello termico eseguito può essere utilizzato prima della realizzazione del pacco per avere una idea qualitativa dell'andamento della temperatura all'interno del pacco ed avvicinarsi al reale target di funzionamento.

Per avere una corretta analisi di temperatura a priori e migliorare la simulazione si potrebbe sicuramente ricorrere ad analisi ai volumi finiti mediante software Ansys, migliorando nel dettaglio il dominio fluido e quindi inserendo i due moduli e quantomeno il BMS ed inoltre imponendo uno scambio di calore per convezione naturale.

Il modello elettrico circuitale è utile per poter simulare in sicurezza il comportamento della batteria, evitando eventuali e spiacevoli inconvenienti come, ad esempio, l'incendiamento delle celle dovuto ad una eccessiva corrente di scarica.

Il modello termico affiancato a quello elettrico permette di integrare la simulazione cercando di completare lo studio.

Tale modello, però, necessita di una customizzazione per la specifica batteria. Quindi, per un completo utilizzo del modello, sarà necessario espanderlo fino al numero di celle in parallelo ed in serie della batteria in esame. La logica di balancing poi dovrà essere modificata per gestire il pacco 10S4P. infine non da ultimo sarebbe necessario eseguire il test di scarica pulsata per poter estrapolare i reali valori dei componenti che modellano la cella nel circuito elettrico equivalente.

I modelli CAD realizzati sono stati essenziali per il corretto funzionamento. Nel parlare della batteria 10S4P, si può affermare di essere riusciti ad avvicinarsi molto al target per quanto riguarda le dimensioni richieste.

Nelle future realizzazioni potrebbero essere migliorati sostanzialmente due aspetti:

- Sarà necessario creare una dima negativa rispetto alla piastra di sostegno delle celle, in quanto in fase di saldatura queste ultime dovranno rimanere in perfetto contatto con le placchette, mentre gli elettrodi della saldatrice realizzano il collegamento;
- Sarebbe auspicabile la creazione di specifiche guide o canali che possano far scorrere in modo più sicuro ed ordinato i vari fili;

- La creazione di specifiche sedi per le sonde di temperatura permetterebbe di realizzare un fissaggio più solido rispetto a quello mediante la colla a caldo.

Infine, lo svolgimento dei test di funzionamento della batteria mediante tester Chroma ha permesso di verificare concretamente il suo corretto funzionamento.

I test di carica e scarica hanno permesso di controllare le performance dell'accumulatore che riesce ad erogare la capacità di scarica imposta da progetto.

La scarica a 20 A ha permesso di vedere il comportamento sotto stress della batteria che ha risposto in modo abbastanza positivo per circa 29 minuti.

La batteria realizzata è riuscita a fornire l'energia per i cinque minuti richiesti durante la scarica con corrente di 40 [A].

Infine, la logica di controllo (BMS) utilizzata è risultata corretta, anche se le prestazioni del pacco potrebbero essere migliorate in quanto il BMS ha limiti di under voltage protection (UVP) e over current protection (OCP) troppo stringenti rispetto a quelli delle celle al litio utilizzate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Linden e T. B. Reddy, A c. di, *Handbook of batteries*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [2] S. Dhameja, *Electric vehicle battery systems*. Boston: Newnes, 2001.
- [3] «Battery Performance Characteristics - How to specify and test a battery». [In linea]. Available at: <https://www.mpoweruk.com/performance.htm>.
- [4] R. Dell e D. A. J. Rand, *Understanding batteries*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [5] E. Micolano e R. Lazzari, «Validazione della procedura di prova per batterie litio-ioni: risultati delle prove di caratterizzazione».
- [6] S. Celaschi, G. Mauri, R. Lazzari, E. Micolano, «Tecnologie abilitanti la diffusione dei veicoli elettrici stradali plug-in: sistemi di accumulo, ricarica e telecomunicazioni».
- [7] «Studio di fattibilità tecnica sull applicabilità delle batterie al litio nelle reti elettriche Stato dell arte e limiti scientifici e tecnologici - PDF». [In linea]. Available at: <https://docplayer.it/11055857-Studio-di-fattibilita-tecnica-sull-applicabilita-delle-batterie-al-litio-nelle-reti-elettriche-stato-dell-arte-e-limiti-scientifici-e-tecnologici.html>.
- [8] Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, e l'energia e lo sviluppo economico sostenibile, «LE BATTERIE AL LITIO».

- [9] «Types of Lithium-ion Batteries – Battery University». [In linea]. Available at:
https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion.
- [10] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, e K. Amine, «High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries», *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 1, n. 1, pagg. 35–53, mar. 2018.
- [11] Mehul Oswal, Jason Paul, Runhua Zhao, «A comparative study of Lithium-Ion Batteries».
- [12] B. Saha e K. Goebel, «Modeling Li-ion Battery Capacity Depletion in a Particle Filtering Framework», pag. 11, 2009.
- [13] G. Pede, V. Sglavo, F. Vellucci, e C. Villante, «Report su test di ricarica rapida di batterie a litio», pag. 32.
- [14] «Battery Chargers and Charging Methods». [In linea]. Available at:
<https://www.mpoweruk.com/chargers.htm>.
- [15] «Battery Life and How To Improve It». [In linea]. Available at:
<https://www.mpoweruk.com/life.htm>.
- [16] T.R. Crompton, *Battery Reference Book*, Third Edition. Newnes.
- [17] D. Zuowu, W. Shulin, Z. Weijun, e Q. Min, «Study about lithium battery's characteristics», pag. 4.
- [18] «Smart batteries and lithium ion voltage profiles - IEEE Conference Publication». [In linea]. Available at:
<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/574104>.

- [19] «LIFEMIT - IEEE Conference Publication». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5729173>.
- [20] «Lithium ion batteries ageing analysis when used in a PV power plant - IEEE Conference Publication». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6237330>.
- [21] «A survey of long-term health modeling, estimation, and control of Lithium-ion batteries: Challenges and opportunities - IEEE Conference Publication». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6315578>.
- [22] «Mathematical modeling of aging factors for Li-ion battery cells - IEEE Conference Publication». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5729124>.
- [23] Filippo Turchetto, «Sistemi fotovoltaici in isola con accumulo: esempio pratico di dimensionamento». 2013.
- [24] «Basic to Advanced Battery Information from Battery University». [In linea]. Available at: <https://batteryuniversity.com/>.
- [25] F. Codeca, S. M. Savaresi, e V. Manzoni, «The mix estimation algorithm for battery State-of-Charge estimator- Analysis of the sensitivity to measurement errors.», in *Proceedings of the 48h IEEE Conference on Decision and Control (CDC) held jointly with 2009 28th Chinese Control Conference*, Shanghai, 2009, pagg. 8083–8088.

- [26] «Bilanciamento (equalizzazione) e controllo (BMS) di celle o batterie in serie - ElectroYou». [In linea]. Available at: <https://www.electroyou.it/richiurci/wiki/bilanciamento-equalizzazione-di-celle-o-batterie-in-serie?PageSpeed=noscript>.
- [27] «Sviluppo di moduli batterie litio-ioni per avviamento e». [In linea]. Available at: <https://studylibit.com/doc/1400271/sviluppo-di-moduli-batterie-litio-ioni-per-avviamento-e>.
- [28] A. Aron, G. Girban, e C. Pop, «About the solution of a battery mathematical model», pag. 11.
- [29] L. Cai e R. E. White, «Mathematical Modeling of a Lithium Ion Battery», pag. 5.
- [30] M. R. Jongerden e B. R. Haverkort, «Which battery model to use?», *IET Softw.*, vol. 3, n. 6, pag. 445, 2009.
- [31] J. F. Manwell e J. G. McGowan, «Lead acid battery storage model for hybrid energy systems», *Sol. Energy*, vol. 50, n. 5, pagg. 399–405, mag. 1993.
- [32] M. R. Jongerden, B.R. Haverkort, «Battery Modeling».
- [33] «Battery model for embedded systems - IEEE Conference Publication». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1383261/>.
- [34] «Energies | Free Full-Text | Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach». [In linea]. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1073/4/4/582>.

- [35] «A Hybrid Battery Model Capable of Capturing Dynamic Circuit Characteristics and Nonlinear Capacity Effects - IEEE Journals & Magazine». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6036164/>.
- [36] «Battery Management System: An Overview of Its Application in the Smart Grid and Electric Vehicles - IEEE Journals & Magazine». [In linea]. Available at: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6532486/>.
- [37] «Data Sheet – Boston Power – Swing 5300 Rechargeable Lithium-ion cell». .
- [38] Ricci Renato, «Dispense del corso di Trasmissione del calore,"Convezione su fasci tubieri"». .
- [39] «Simscape Electrical - MATLAB & Simulink». [In linea]. Available at: <https://it.mathworks.com/products/simscape-electrical.html>.
- [40] «Lithium Ion Battery Pack with Cell Balancing - File Exchange - MATLAB Central». [In linea]. Available at: <https://it.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/67229-lithium-ion-battery-pack-with-cell-balancing>.
- [41] «Generate Parameter Data for Equivalent Circuit Battery Block - MATLAB & Simulink - MathWorks Italia». [In linea]. Available at: <https://it.mathworks.com/help/autoblks/ug/generate-parameter-data-for-estimations-circuit-battery-block.html>.

RINGRAZIAMENTI

Fra tutte le foto che ho negli scatoloni, una rimarrà sempre nella mia mente: quella di me con il grembiule che siedo tutto felice sopra un motorino giallo. Ricordo anche che non volevo mai andare all'asilo e mamma mi diceva sempre:” Vuoi avere la moto da grande? Allora devi andare a scuola, studiare, trovare un bel lavoro e un giorno potrai permettertela”. Insomma, di tutte le cose che ho fatto nella vita una è certa: la mia assoluta passione per i motori. Ed è proprio per questa passione che oggi posso festeggiare con tutte le persone a me care il mio grande traguardo.

Innanzitutto, voglio ringraziare il relatore della mia tesi, il Professor Gabriele Comodi, per avermi proposto un argomento così interessante ed attuale.

Un grazie sentito poi va ai miei tutor aziendali: il mio Correlatore, Ing. Antonio Ranalli, e l'Ing. Andrea Andreucci, guide indispensabili nel bel percorso di tirocinio.

Non ci sono parole o intere pagine per poter esprimere la mia gratitudine a Mamma Diana e Babbo Enzo. Devo tutto a voi: il mio essere cresciuto con i valori che mi avete dato, i principi e soprattutto i consigli. Grazie per avermi permesso di studiare, non facendomi mai mancare nulla. Grazie per avermi supportato economicamente ma soprattutto moralmente, per tutte le volte che non ce la facevo e mi tiravate su di morale, per le volte che volevo mollare tutto o quando

dicevo: “Sarebbe stato meglio lavorare fin dai 16 anni”; dentro di me so con tutto il mio cuore che sbagliavo e ho sicuramente fatto bene a darvi ascolto. Non smetterò mai di ringraziarvi. Vi voglio bene!

A Michela, la mia sorellona, voglio dare un grande abbraccio. Avere una sorella come te è un dono immenso. Grazie per tutte le volte che sei stata pronta ad aiutarmi, ogni volta senza mai esitare. Grazie per tutte le volte che sei stata dalla mia parte, che mi hai saputo consigliare nei percorsi della vita, come solo una GRANDE sorella come te sa fare. Anche se non te lo dico mai e sono sempre burbero con te, ti voglio un bene dell’anima.

Di fianco ad una grande donna ci deve essere sempre un grande uomo e tu, Michele, lo sei. Prima di essere mio cognato sei stato e sarai un grande amico, sincero, a cui poter chiedere con tutta tranquillità qualsiasi consiglio e aiuto. Grazie per tutte le volte che hai risposto sì ad ogni mia chiamata, quando mi hai aiutato a sgomberare e riarredare la casa, quando mi hai accompagnato da qualunque parte io chiedessi e, soprattutto quando, ad 11 anni, te ne facevo passare di tutti i colori senza lamentarti (o almeno spero 😊). Ci sarò sempre per te.

Lunedì, martedì, domenica, pranzo, cena, Natale, Pasqua.... Qualsiasi sia il periodo, l’ora o l’avvenimento, ci sarà sempre la mia grandissima “Nonna” Gabriella pronta per me. Sei una donna di bontà innata, che non potrebbe odiare neanche il suo peggior nemico. Per me hai fatto di tutto e continui sempre a dare il

massimo. Nulla sarebbe uguale senza le tue attenzioni: la cassetta con le verdure sempre pronta, le tagliatelle fatte a mano perché sai che mi piacciono, le tue continue apprensioni per me, quando invece, alla tua “giovanissima” età, dovresti pensare solo a te. E invece sei sempre lì a coccolarci ed accontentarci. Non smetterò mai di ringraziarti e volerti bene nonnina.

Il muro del nostro studio recita: “IF YOU CAN DREAM IT, YOU CAN DO IT”. Ogni grande progetto che si rispetti ha sicuramente seguito queste semplici parole del grande Walt Disney. Ed io penso che mai frase più giusta debba essere lì. Il nostro “progetto” è ormai iniziato quasi nove anni fa e sono sicuro che continuerà. Tu sei per me la mia ancora, la mia donna, la mia amica... Con te, cara “Alessandrina”, ho condiviso momenti bellissimi che porto e porterò sempre nel cuore. Sei sempre stata al mio fianco tutte le volte (e lo ammetto è successo spesso) che avevo le mie ansie, riuscendo sempre a consigliarmi ed affiancarmi. Oggi sei qui con me a festeggiare e sei l’unica donna che vorrei fosse qui con me al mio fianco.

Grazie per essere con me, grazie per il tuo amore, grazie per essere semplicemente te. TIAMO! <3.

Come potrei non ringraziare Giovanni e Milena, sempre pronti a dare una mano a me ed Ale. Grazie per tutte le volte che vengo a “disturbarvi” a Milano, grazie per tutto l’aiuto che ci avete dato e continuate a darci, a cominciare dai bei lavori per

la casa di Giovanni (con me grande braccio destro ☺), fino al buonissimo sugo che mi cucina sempre Milena.

Voglio poi ringraziare tutti i miei zii: Sergio “l’amico”, un mio coetaneo a cui gli anni crescono soltanto sulla carta, zia Morena, zio Luigi e zia Tiziana, sempre vicini a me non solo per distanza di abitazioni, zio Luca e zia Romina.

Grazie a tutti i cugini, dal più vecchio (senza fare nomi caro Bob) al più giovane.

Il 95% di voi non sarà sicuramente arrivato a leggere questo pezzo, oppure forse avrà scorso fra le righe fino a leggere qualche nome a lui familiare. Comunque sia, che voi abbiate barato o no, se state leggendo questo paragrafo è per il semplice fatto che siete i miei AMICI.

Non posso non citarvi tutti: Lorenzo “il Moro” che mi conosce da una vita, da quando ci scapicollavamo con il greezly ed Ele, che me lo tiene sempre a bada e lo fa rigare dritto. Il mio nuovo vicino ma “vecchio” amico di sempre Angio, Nemi la sua dolce metà che mi bacchetta sempre. Anche se ci conosciamo da tre anni tu Ros sei già un grandissimo amico, Ale mar hai scelto proprio bene. Fabio l’esperto di botanica e Francesca la scout per antonomasia, che condivide la sua passione con Cinci. Luca, con il quale parlo sempre di musica.

Con Romeo ho condiviso anni di bellissima amicizia, nonché la mia più grande passione, il cross. Gabriele, il mio gazzettino ufficiale e vero amico e Fabio team manager in fatto di auto fuoristrada.

Non posso scordarmi del “vecchiotto” amico Matteo che, anche se comincia a

sentire la vecchiaia, trova sempre idee per divertirci insieme. Le sue due idee migliori, però, si chiamano Gaia e Riccardo ☺.

Voglio poi ringraziare tutto lo staff dal BA BEACH, ed in particolar modo Chiara “la Cheffa” che, oltre ad essere la super cuoca per eccellenza, è per me una grande amica.

Un grande abbraccio va poi ai miei cugini acquisiti del nord: Simone e Giulia, Maria Beatrice e Stefano.

Infine, ringrazio tutte le persone a me care che condividono con me questo grande traguardo.

A tutti voi che siete oggi qui con me vanno i saluti e un grande abbraccio di quel bambino che, circa 20 anni fa sognava su quel motorino giallo e che è ancora dentro di me. GRAZIE A TUTTI!!

