



Ricerca di Sistema elettrico

Stato dell'arte dei modelli di invecchiamento per le celle litio-ione. Applicazione al caso di studio delle celle NMC invecchiate in ENEA

N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci

Report RdS/PAR2016/163

STATO DELL'ARTE DEI MODELLI DI INVECCHIAMENTO PER LE CELLE LITIO-IONE. APPLICAZIONE AL CASO DI STUDIO DELLE CELLE NMC INVECCHIATE IN ENEA

N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci - ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Studio dei fenomeni di invecchiamento, sicurezza e second life

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 FENOMENI DI INVECCHIAMENTO DELLE BATTERIE LITIO-IONE.....	6
2.1 CENNI SUL FUNZIONAMENTO DELLE BATTERIE LITIO-IONE.....	7
2.2 PROVE VITA PER LE CELLE LITIO-IONE.....	10
3 $V=0-20V$; 80A (CARICA)-150A (SCARICA).....	13
3.1.1 <i>Procedura di prova per cicli vita</i>	14
3.1.2 <i>Prove vita per la corrente di scarica</i>	14
3.1.3 <i>Prove vita per la profondità di scarica</i>	15
3.1.4 <i>Procedura per il test di misura della capacità</i>	15
3.1.5 <i>Procedura per il test di misura della resistenza interna</i>	15
3.1.6 <i>Discussione delle prove e risultati delle misurazioni</i>	16
3.1.7 <i>Resistenza interna</i>	19
4 IDENTIFICAZIONE DEL MODELLO.....	22
4.1 SISTEMI E MODELLI DINAMICI.....	22
4.2 MODELLI DI INVECCHIAMENTO DELLE BATTERIE.....	23
4.2.1 <i>Modelli elettrochimici</i>	24
4.2.2 <i>Modelli a circuiti equivalenti</i>	24
4.2.3 <i>Modelli analitici</i>	25
4.2.4 <i>Modelli basati sulla teoria della fatica dei materiali</i>	25
4.2.5 <i>Approcci statistici</i>	27
4.2.5.1 <i>Modelli stocastici per batterie ricaricabili</i>	28
4.3 APPLICAZIONE AI RISULTATI SPERIMENTALI.....	30
4.3.1 <i>Modello di Dakin</i>	30
4.3.2 <i>Approccio di Markov</i>	33
4.3.3 <i>Adattamento del modello KBM</i>	36
5 CONCLUSIONI.....	38
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39

Sommario

In questo report verranno presentati i risultati di una campagna di misure sulla durata di vita di alcune celle Litio-ione con tecnologia NMC, iniziata nella scorsa annualità, nonché una serie di approcci di modellazione matematica dei risultati.

Nello specifico, analizzeremo i risultati per le celle che hanno raggiunto la condizione di fine vita, identificata nel nostro caso con una riduzione della capacità all'80% del valore iniziale e discuteremo gli altri casi, in particolare i risultati per una cella che ha mostrato un brusco calo delle prestazioni e un rigonfiamento dell'involucro esterno e per la quale le prove sono state arrestate prima della fine vita.

Abbiamo analizzato le curve di invecchiamento ottenute e abbiamo trovato accordo tra l'andamento di queste (in particolare per quanto riguarda la velocità di degrado) e le intensità degli stress applicati, in linea con i risultati riportati nella letteratura scientifica.

Per poter analizzare l'influenza degli stress sulla durata di vita della batteria, abbiamo analizzato alcuni approcci di modellazione e li abbiamo applicati ai nostri risultati. Ci siamo concentrati su alcuni approcci analitici e un approccio di tipo stocastico.

Per quanto riguarda gli approcci analitici, siamo partiti dalla semplice interpolazione delle curve di invecchiamento. Abbiamo quindi analizzato l'andamento dei parametri delle curve interpolanti per individuare una legge che ne governi i valori con il variare degli stress. Tuttavia questo metodo non ha portato a dei risultati chiaramente interpretabili. Abbiamo quindi applicato la teoria della fatica dei materiali, trovando però un notevole scostamento con quanto riportato in letteratura. In particolare, le condizioni matematiche che descrivono il campo di validità di questo approccio escludono una parte della curva di invecchiamento. Il metodo risulta quindi poco adatto a descrivere l'intero fenomeno che stiamo analizzando.

Il modello stocastico basato su un processo Markoviano che abbiamo analizzato riesce invece a descrivere l'evoluzione del valore di capacità dalla formazione fino al raggiungimento della condizione di fine vita. Seppure in una fase preliminare, l'approccio può essere considerato un candidato promettente per sviluppare un modello predittivo.

A partire dal modello alla base del processo di Markov analizzato, abbiamo proposto un adattamento del modello cinetico al caso della durata di vita della cella, ottenendo dei risultati incoraggianti.

Il presente progetto è inquadrato nell'accordo di Programma tra il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA per la Ricerca di Sistema Elettrico (RdSE), Piano Annuale di Realizzazione 2016, Area "Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica", Progetto C.5 "Sistemi di Accumulo di Energia per il Sistema Elettrico", Obiettivo c.1 "Studio dei fenomeni di invecchiamento e second life.

1 Introduzione

Dalla loro immissione nel mercato, avvenuta agli inizi degli anni novanta, l'interesse per le batterie litio-ione e la loro diffusione sono notevolmente aumentate. Di pari passo, la ricerca su questa tecnologia ha portato a miglioramenti consistenti della densità di energia e della capacità, estendendone l'utilizzo dai cellulari e laptop alla mobilità elettrica [1][2] e all'accumulo stazionario [3].

L'atteso sviluppo del mercato dell'auto elettrica (pura e ibrida plug-in), che dovrebbe rappresentare circa il 60% del mercato globale delle auto nel 2050 [4], spinge a migliorare sempre di più le prestazioni delle batterie in termini di: aumentata capacità per una maggiore autonomia; accrescimento della durata di vita della batteria, che idealmente dovrebbe coincidere con quella dell'auto; riduzione dei costi di produzione, in modo da rendere competitivo il prezzo delle auto elettriche rispetto a quelle a combustione interna.

Un'altra fondamentale applicazione delle batterie litio-ione è nei sistemi di accumulo stazionario di energia proveniente da fonti rinnovabili intermittenti come il solare o l'eolico (time-shift) o nei servizi di regolazione della rete elettrica per mantenere la frequenza entro limiti definiti (frequency regulation) o per compensare variazioni temporali di carico (load following) o, infine, integrare la richiesta di energia in una rete elettrica localizzata mediante energia proveniente da un sistema d'accumulo e quindi ridurre il picco di richiesta che altrimenti dovrebbe essere fornito dalla rete elettrica principale (peak shaving). In tutti questi casi, essendo di fronte a situazioni di estrema variabilità nella produzione/consumo di energia a seconda delle stagioni, dei momenti della giornata e delle condizioni climatiche, è necessario un sistema che accumuli energia nei momenti in cui se ne genera di più per poi fornirla quando ce ne sia esigenza. Le batterie litio-ione rappresentano un'ottima soluzione anche per questa applicazione poiché la ricerca, spinta dal mercato dei veicoli elettrici, ha permesso di diminuire i costi, aumentando le prestazioni in termini di sicurezza e durata di vita. Non essendoci vincoli stringenti in termini di volume e peso per le applicazioni stazionarie, le batterie vengono scelte per il loro costo, la durata e la sicurezza a discapito di altri parametri quali la densità di energia e di potenza. In Figura 1 è riportato il cosiddetto "grafico di Ragone", che mostra le performance di diversi sistemi di accumulo energetico. Poiché i cambiamenti che avvengono nelle batterie litio-ione durante il loro utilizzo possono avere un forte impatto sulla stabilità e rendimento dell'applicazione in cui vengono utilizzate, sia essa di trazione che stazionaria, è importante indagarne le cause di invecchiamento, il modo in cui esse degradano ed eventuali strategie per mitigare gli effetti dell'invecchiamento medesimo. Tuttavia, lo studio dell'invecchiamento delle batterie litio-ione è reso complicato dall'influenza sul fenomeno di molti aspetti intrinseci, come la chimica e la tecnologia costruttiva delle batterie, ed esterni, quali le condizioni ambientali e l'utilizzo cui vengono sottoposte, che ne influenzano l'andamento. Per quanto riguarda il tipo di utilizzo, il degrado delle batterie dipende da molti fattori fra cui: la profondità di carica e scarica associata al ciclo di lavoro (che da un'idea dell'intensità energetica del ciclo), le correnti richieste (che "misurano" l'intensità in potenza del ciclo), le condizioni di sovraccarica, la temperatura dell'ambiente di lavoro.

La conseguenza del degrado è una perdita di funzionalità della batteria che si manifesta in generale in tre modi: diminuzione della capacità della batteria (che limita l'energia disponibile), aumento della resistenza interna (che limita la potenza erogabile) e, in alcuni casi, morte improvvisa della batteria.

Da quanto finora detto, è evidente quanto sia importante capire i fenomeni di invecchiamento per poter stimare la durata di vita delle batterie, soprattutto nell'ottica della progettazione dell'applicazione finale. Dal punto di vista sperimentale, fare dei test di durata di vita nelle condizioni di utilizzo reale delle batterie è molto spesso non praticabile. C'è quindi necessità di creare dei test vita accelerati che permettano di fare previsioni attendibili. Ovviamente, questi esperimenti non possono coprire tutte le possibili condizioni di operatività dell'uso reale, ed i modelli derivati conterranno necessariamente elementi di incertezza nella previsione.

Esistono diversi modelli di invecchiamento, che si basano su approcci diversi. Ognuno di questi approcci presenta vantaggi e svantaggi e risulta più o meno adatto a seconda dello scopo che ci si prefigge.

Nel seguito, saranno illustrati alcuni di questi modelli e approfondiremo un approccio di tipo stocastico.

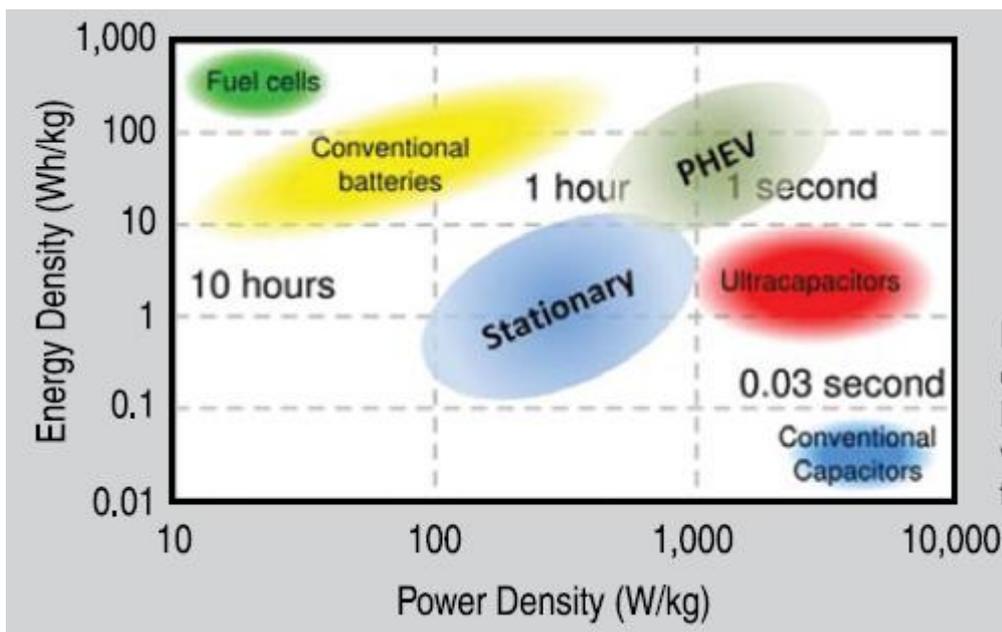


Figura 1: Plot di Ragone per differenti tipi di sistemi di accumulo di energia [3].

2 Fenomeni di invecchiamento delle batterie litio-ione

Data l'altissima diffusione delle batterie per moltissime applicazioni, che vanno dai dispositivi elettronici di uso comune ad applicazioni su più grande scala, quali sistemi per la trazione elettrica di automezzi o sistemi di accumulo rinnovabili uso stazionario, dare una stima affidabile della durata (vita) delle batterie sottoposte ad un dato ciclo di lavoro risulta molto importante al fine di una progettazione ottimale. L'invecchiamento di una batteria rappresenta il risultato dei fenomeni di degrado che avvengono al suo interno. Poiché i processi interni della batteria possono essere non lineari, l'evoluzione nel tempo del degrado della batteria dipende in modo non banale dalle condizioni di utilizzo o di conservazione, nonché dalla specifica tecnologia di costruzione della cella [5]. In generale, l'invecchiamento viene classificato in due modi:

- Vita di scaffale (più comunemente: *calendar life*) legata al degrado intrinseco anche in condizioni di non utilizzo e quindi funzione del tempo (oltre che delle condizioni di stoccaggio);
- Vita di ciclaggio (*cycle life*), legata all'utilizzo della batteria con determinati cicli di lavoro. In questo caso, la durata della vita può essere espressa rispetto a diversi parametri, quali il tempo, il numero di cicli, la capacità totale erogata dalla batteria, ecc..

La complessità dei fenomeni di invecchiamento è illustrata in Figura 2, dove è riportato l'andamento della capacità della batteria all'aumentare della quantità di carica erogata per diversi profili di utilizzo. Come si può notare, l'andamento è notevolmente diverso anche fra le differenti chimiche Litio-ione utilizzate.

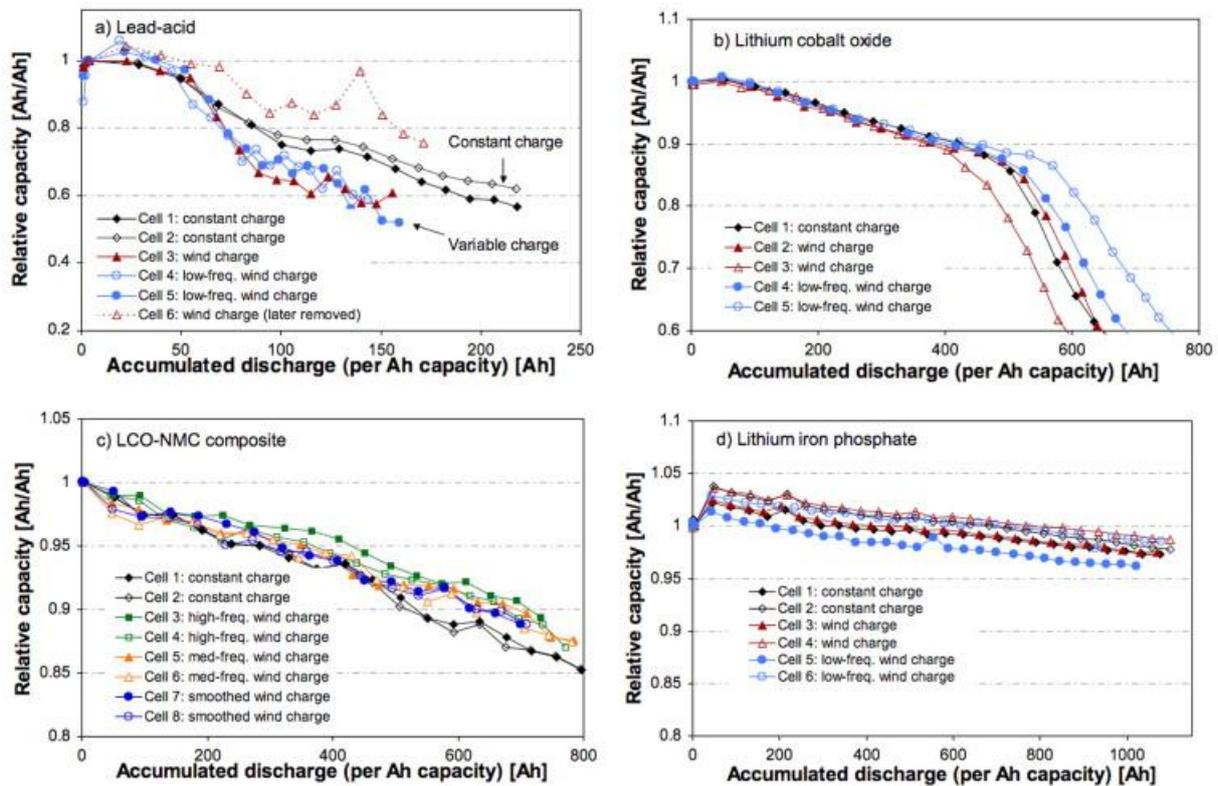


Figura 2: Confronto fra il degrado della capacità all'aumentare della capacità erogata per differenti tecnologie [6]

È quindi evidente che lo studio dei fenomeni di degrado risulta essere un compito complesso, in quanto deve prevedere la messa a punto di test significativi e l'utilizzo di opportuni processi di estrapolazione da questi test alle condizioni d'utilizzo per mezzo di adeguati modelli che permettano di fare previsioni di vita. Inoltre, i meccanismi di invecchiamento e di guasto sono il prodotto di diversi processi legati fra loro che hanno luogo anche con diverse scale temporali che riguardano non solo gli elettrodi e i materiali attivi, ma tutti i componenti della batteria.

Nel seguito presenteremo alcuni approcci di modellazione dell'invecchiamento per le batterie litio-ione. Daremo prima alcuni cenni sul funzionamento delle batterie litio-ione, o più propriamente delle celle, che rappresentano l'unità fondamentale della batteria (termine che può generare confusione, essendo spesso utilizzato per sistemi di celle, che vengono più propriamente detti "pacchi batterie"). Discuteremo i test e presenteremo i risultati delle prove vita. Infine verranno illustrati più approfonditamente alcuni approcci teorici alla modellazione della durata di vita delle celle e ne valuteremo l'applicazione sui risultati sperimentali ottenuti.

2.1 Cenni sul funzionamento delle batterie litio-ione

Una batteria consiste di una o più celle elettrochimiche connesse in serie o in parallelo, dove, per mezzo di reazioni elettrochimiche, avviene la conversione di energia elettrica in chimica (fase di carica) e viceversa (fase di scarica). Le celle consistono in un anodo, un catodo, un elettrolita ed un separatore.

Nelle celle litio-ione (Li-ione), l'elettrodo negativo (in cui avviene il processo di ossidazione durante la scarica e di riduzione in carica) è generalmente basato sul carbone o grafite. Un'altra tecnologia utilizzata, ma molto meno diffusa, si basa sul titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

L'elettrodo positivo (in cui avviene il processo di riduzione in scarica e di ossidazione in carica) è generalmente basato su ossidi di litio e metalli di transizione o fosfati. I materiali utilizzati all'elettrodo positivo si possono classificare in tre categorie, ossia: gli ossidi stratificati (layered oxides) la cui formula generale è $\text{Li}[\text{M}]\text{O}_2$; gli ossidi spinello (spinel oxides), la cui formula generale è $\text{Li}[\text{M}]_2\text{O}_4$, e il litio ferro

fosfato LiFePO_4 . Nelle formule precedenti, [M] può rappresentare un metallo di transizione (Co, Mn, Ni,..) o anche un metallo come Al, Mg, ecc...

L'elettrolita è tipicamente formato da un solvente organico non acquoso in cui sono disciolti sali di litio. Un separatore formato da un materiale poroso tiene fisicamente separati i due elettrodi per evitare cortocircuiti, permettendo al contempo la diffusione ionica. In genere, il separatore è formato da una membrana polimerica, oppure da materiali ceramici. Un'altra alternativa è l'utilizzo di elettroliti costituiti da polimeri solidi, che offrono una maggiore stabilità e sicurezza rispetto a quelli liquidi, ma che mostrano una maggiore impedenza e quindi hanno performance più basse rispetto agli altri.

Pur esistendo molte tecnologie e chimiche di costruzione per le celle Li-ione, in particolare per quanto riguarda i materiali usati per anodo e catodo, tutte le batterie Li-ione funzionano sul principio dell'intercalazione, per cui gli ioni di litio sono incorporati nella struttura del materiale che forma l'elettrodo (vedi Figura 3). La descrizione matematica del comportamento della batteria è tuttavia complesso, a causa degli effetti non lineari che si producono in scarica e carica e alla sovrapposizione dei cambiamenti irreversibili delle caratteristiche dei componenti della cella, che sono alla base dei processi di invecchiamento delle batterie.

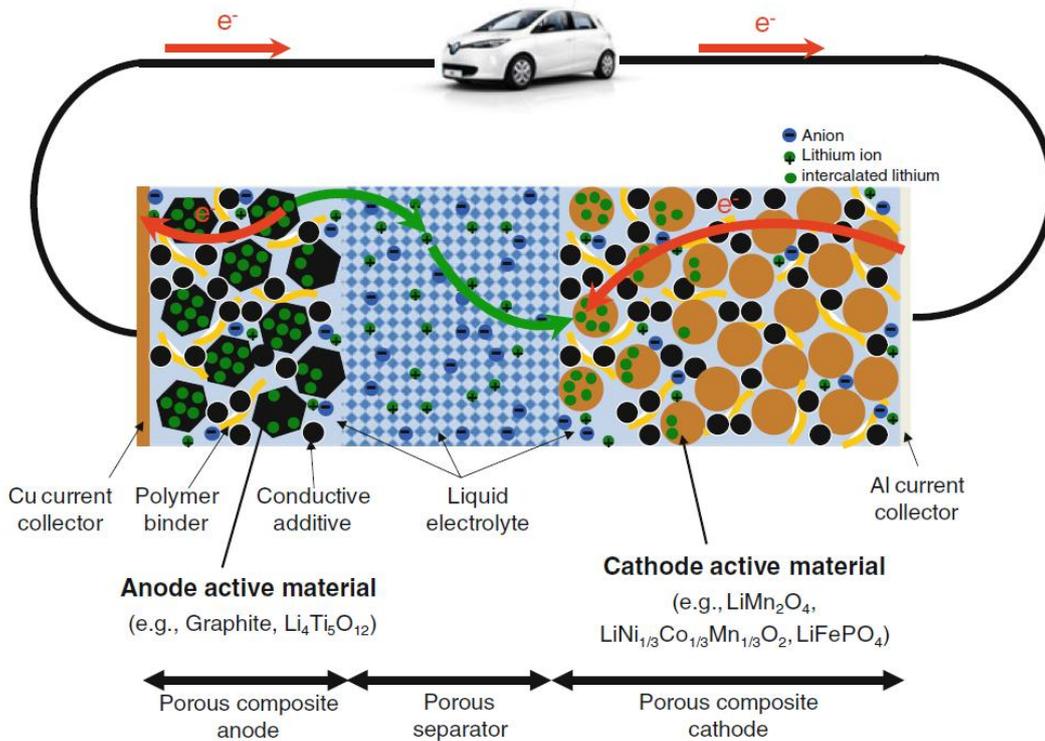


Figura 3: schema di funzionamento di una batteria Li-ione durante la scarica [7].

Il raggiungimento della cosiddetta "fine vita" (cioè della condizione in cui la batteria non può essere più utilizzata, in generale o per una data applicazione) può avvenire in due modi: attraverso un graduale degrado della batteria nel tempo che è possibile misurare, oppure con danni consistenti ed improvvisi alla batteria a causa di processi e rimasti fino ad allora silenti. Ci interesseremo solo della prima tipologia di degrado, che si misura essenzialmente attraverso una perdita progressiva della capacità (che si traduce in una diminuzione dell'autonomia della carica) e un aumento della resistenza interna, che porta ad una diminuzione della potenza erogata. Il fatto che le perdite di prestazioni siano progressive, e non si abbiano fenomeni di "morte istantanea", pone il problema della definizione di fine-vita (EOL, End of Life) per le batterie Li-ione. Quando queste vengono utilizzate in applicazioni auto-motive, è comunemente accettato

come criterio di EOL una diminuzione della capacità del 20-30% rispetto al valore iniziale corrispondente a batteria nuova o un aumento della resistenza interna (RI) della stessa entità rispetto al valore iniziale. Nel presente lavoro, la condizione di EOL è fissata alla riduzione del 20% della capacità iniziale in accordo con lo standard ISO 12405-2 "Electrically propelled road vehicles -- Test specification for lithium-ion traction battery packs and systems -- Part 2: High-energy applications". I meccanismi di degrado dipendono dai materiali usati nella costruzione delle batterie. Nelle batterie con grafite all'anodo, il contributo maggior al degrado viene dalla formazione dell'interfaccia solido-elettrolita (SEI) proprio all'anodo. Il SEI viene formato nei primi cicli di della batteria e serve per proteggere la grafite dalla corrosione e l'elettrolita dalla decomposizione, ma le dimensioni dell'interfaccia sono tali da permettere lo scambio di ioni. Tuttavia lo strato continua a crescere con l'utilizzo, consumando litio e rendendo meno efficace lo scambio di ioni. Il SEI si forma anche al catodo, ma risulta in genere meno sottile e quindi con meno effetti sul degrado della batteria.

Tabella 1: principali meccanismi di degrado all'anodo [8]

Causa	Effetti	Conseguenze	Ridotta da	Aumentata da
Decomposizione dell'elettrolita (SEI)	Perdita di litio Aumento della RI	Perdita di capacità Perdita di potenza	Additivi per la stabilizzazione del SEI	Alte temperature Alti SOC
Intercalazione spurie del solvente, sviluppo di gas e formazione di crack	Perdita di materiali attivi Perdita di litio	Perdita di capacità	Additivi per la stabilizzazione del SEI Pre-trattamenti del carbone	Sovraccarica
Diminuzione della superficie accessibile dovuta alla crescita del SEI	Aumento della RI	Perdita di potenza	Additivi per la stabilizzazione del SEI	Alte temperature Alti SOC
Cambio della porosità dovuta a cambi di volume (aumento del SEI)	Aumento della RI Sovrapotenziale	Perdita di potenza	Pressione esterna Additivi per la stabilizzazione del SEI	Alte correnti di ciclaggio Alti SOC
Perdita di contatti del materiale attivo	Perdita di materiali attivi	Perdita di capacità	Pressione esterna	Alte correnti di ciclaggio Alti DOD
Decomposizione del binder	Perdita di litio Perdita di stabilità meccanica	Perdita di capacità	Scelta del binder	Alte temperature Alti SOC
Corrosione del collettore di corrente	Sovrapotenziale Aumento della RI Distribuzione disomogenea della corrente e della tensione	Perdita di potenza Aumento di altri meccanismi di aging	Pretrattamento del collettore di corrente	Sovraccarica Bassi SOC
Placcatura del litio metallico e decomposizione dell'elettrolita	Perdita di litio (e di elettrolita)	Perdita di capacità Perdita di potenza	Diminuzione della finestra di tensione operativo	Basse temperature Alte correnti di ciclaggio Scarso bilanciamento delle celle e problemi geometrici

2.2 Prove vita per le celle litio-ione

I test a cui vengono sottoposte le batterie per indagare l'influenza dei diversi parametri sull'invecchiamento sono in generale prove di vita accelerate, in cui le batterie sono sottoposte a cicli di carica e scarica continui in ambienti controllati.

Le prove sono state avviate nell'annualità precedente (2015) e sono descritte dettagliatamente nel relativo report della ricerca di sistema[9]. Nel seguito riassumeremo brevemente il protocollo sperimentale. Le prove si sono concluse in parte nella presente annualità, e contestualmente ne sono state avviate delle altre.

Lo scopo delle prove è indagare l'effetto di alcuni fattori esterni sulla durata di vita delle batterie. In particolare, sono state eseguite delle prove vita sulla intensità della corrente in scarica e sulla profondità di scarica, e sono state avviate altre due prove che combinano questi due fattori.

Nella Tabella 2 è riportato il prospetto sintetico delle prove di invecchiamento finora eseguite e in esecuzione. Tutte le prove sono eseguite alla temperatura ambiente di +35 °C e con intensità della corrente di carica $C_{rate} = 0,5$ ¹.

Tabella 2 Prove di invecchiamento.

Test no.	SOC _{iniziale} -SOC _{finale}	C _{rate} Scarica	Test terminato
1	80-20	1	X
2	80-20	2	X
3	80-20	3	X
4	80-20	5	X
5	90-10	1	X
6	70-30	1	
7	70-30	5	
8	90-10	3	

Poiché in letteratura c'è unanimità sull'andamento dell'influenza della temperatura sull'invecchiamento delle celle, e poiché la disponibilità di strumentazione imponeva una restrizione sul numero di prove vita effettuabili, nelle prove fatte durante la prima annualità questo fattore di stress, seppur fondamentale nell'invecchiamento delle celle, è stato tenuto costante. Al fine di accelerare il degrado delle prestazioni delle celle, si è scelto di effettuare le prove vita alla temperatura (dell'ambiente di prova) fissa di 35 °C. . I cicli si intendono in equilibrio di quantità di carica erogata/accumulata e l'intensità di corrente di carica è fissata a $C_{rate} = 0,5$.

In Tabella 2 Prove di invecchiamento. ad ogni prova è associata una data cella, identificata da un numero progressivo. Nell'ultima colonna, sono riportati gli intervalli fra i test periodici di controllo (verifica di capacità e resistenza interna) del decadimento delle prestazioni in termini di numero di cicli vita effettuati.

Tabella 3: Prove vita e frequenza dei test periodici di controllo del decadimento delle prestazioni

T=35 °C – corrente di carica = 0,5 C			T=20 °C
Num. Batteria	Corrente di scarica (C-rate)	SOC _{iniziale} -SOC _{finale}	Intervallo fra test (n.cicli)
1	1 C	80-20	200
2	2 C	80-20	200
3	3 C	80-20	100 ²
4	5 C	80-20	100
5	1 C	90-10	160
6	1 C	70-30	320
7	5 C	70-30	400
8	3 C	90-10	400

¹ Con il termine $C_{rate} = n$ s'intende il valore di corrente espresso come multiplo/sottomultiplo della capacità nominale C.

² Ad eccezione del primo test avvenuto dopo 200 cicli

I test sono eseguiti su celle EiG PLB C020 20Ah, che sono batterie litio-ione-polimero con una tecnologia NMC al catodo, e una struttura a busta (“pouch”) (vedi Figura 4).

Le principali caratteristiche meccaniche ed elettriche di queste celle sono riportate in Tabella 4, mentre le condizioni di funzionamento sono riportate in Tabella 5. Le nostre prove si collocano all’interno dei limiti indicati dal costruttore nel datasheet.



Figura 4: Cella EiG PLB C020

Tabella 4: Principali caratteristiche delle celle EiG PLB C020

Caratteristiche meccaniche		Caratteristiche elettriche	
Lunghezza	2170 mm (senza terminali)	Voltaggio nominale	3.65 V
Larghezza	129 mm	Capacità nominale	20 Ah
Spessore	7,2 mm	Energia specifica	174 Wh/Kg
Peso	Ca. 428 gr	Densità di energia	370 Wh/L
		Potenza specifica (DoD 50%, 10 sec)	2300 W/kg
		Densità di potenza (DoD 50%, 10 sec)	4600 W/L

Tabella 5: Valori di riferimento per le condizioni di funzionamento delle celle EiG PLB C020

Condizioni di funzionamento						
Condizioni di carica		Condizioni di scarica		Temperature di funzionamento		
Metodo di carica ³	CC/CV	Voltaggio limite in scarica	3,0 V	Temperatura di funzionamento	di	-30 ⁰ C / +55 ⁰ C
Voltaggio max	4,15 V	Voltaggio minimo	2,5 V	Temperatura di carica		0 ⁰ C / +40 ⁰ C
Corrente di carica ³	0,5 C	Max corrente in scarica (continua)	5 C	Temperatura di stoccaggio		-30 ⁰ C / +55 ⁰ C
		Max corrente in scarica (picco < 10 sec)	10 C			
Cycle life a 25⁰C (1 C carica/ 1 C scarica, 100%DoD): 1000 cicli all’80% della capacità nominale						

³ Valori e metodi raccomandati

L'apparecchiatura utilizzata per le prove vita è descritta in maniera sintetica nella Tabella 6. In particolare, sono riportate le principali caratteristiche ed il campo di funzionamento dei convertitori AC/DC bidirezionali (ciclatori) usati sia nella fase di formazione delle celle che per l'esecuzione delle prove vita e dei test di capacità e di resistenza interna, e delle camere climatiche in cui sono state condotte le prove vita e i test.

Tabella 6: Descrizione sintetica della strumentazione di laboratorio utilizzata

Apparecchiature Prova Accumulatori (Ciclatori)			
Tipo	Note	Costruttore	Rating
Ciclatore E-8094; P. 2753; N. 3944	Ciclatore doppio Campo	ELTRA	V=0-36V I=280A; Vmax =36-52V I=400A
Ciclatore E-8376; P. 3088; N. 4465	Ciclatore doppio campo	ELTRA	V=0-35V I=400A; V=36-350V I=600A
Ciclatore E-8325; P. 3027; N. 4433		ELTRA	3 V=0-20V; 80A (carica)-150A (scarica)
Ciclatore DIGATRON 80V	8 Canali indipendenti	Digatron	V=0-100V I=50A
Maccor Serie 4000	48 Canali	Maccor	V=0-5V I=5A
Maccor Serie 4000	8 Canali	Maccor	V=0-80V I=50A
Camere Climatiche			
Tipo	Costruttore	Dimensioni	Rating
Camera Climatica EOS 1000	Angelantoni	Vol = 1000 l 1,0m x 1,0m x 1,0m	-40°C, +180°C; U.R. 15-98%
Camera Climatica UY 2250 SP	Angelantoni	Vol = 2250 l 1,5m x 1,5m x 1,0m	-40°C, +180°C; U.R. 15-98%
Camera Climatica DY 1200C EX	Angelantoni	Vol = 1000 l 1,0m x 1,0m x 1,0m;	-60°C, +150°C; U.R. 15-98%

Per ogni cella sottoposta a test, la sequenza delle prove da eseguire è di seguito elencata:

- 1) Ispezione iniziale
 - 2) Formazione elettrica
 - 3) Cicli vita e test periodici
 - 4) Ispezione finale
- 1) La procedura di ispezione iniziale include una ispezione visiva, volta a verificare che non ci siano danneggiamenti della cella visibili dall'esterno e la rilevazione della forma, delle dimensioni e del peso della cella per verificare la corrispondenza delle caratteristiche fisiche con quelle fornite dal Costruttore. Nel nostro caso, su nessuna delle celle testate sono stati rilevati danneggiamenti o difformità dalle caratteristiche fisiche fornite nel datasheet.
 - 2) La formazione elettrica garantisce che le celle abbiano raggiunto un'adeguata stabilizzazione delle prestazioni, prima di iniziare l'effettiva sequenza di prova.
 - 3) La procedura prevede che le celle siano sottoposte ad una sequenza di cicli standard (scarica a C/2, pausa 1 ora, carica CC-CV con corrente a C/2 e pausa 1 ora). La formazione elettrica si considera terminata quando la capacità di scarica relativa a due scariche consecutive non varia più del 3% del valore della capacità nominale. In generale, per il raggiungimento di tale condizione sono sufficienti dai tre ai cinque cicli di formazione.
 - 4) Cicli vita e test eseguiti saranno trattati in dettaglio nel seguito.

- 5) L'ispezione finale consistente nel controllo di eventuali danneggiamenti e deformazioni che siano avvenuti durante le prove. Le batterie numero 1, 2, 3, 4 e 5 hanno raggiunto la condizione di fine vita. Di queste, solo la batteria n. 2 ha presentato una variazione di forma, dovuta ad un rigonfiamento dell'involucro. Lo spessore della cella è passato dal valore iniziale di 7,2 mm a quello finale di 10,4 mm, con una variazione percentuale del 40% circa. Dopo la sospensione delle prove vita, non si è verificato nessun ulteriore aumento del rigonfiamento, né una regressione dello stesso.

3.1.1 Procedura di prova per cicli vita

Nel corso delle prove sono misurati e registrati i parametri seguenti:

1. Data ed ora
2. Tempo di prova
3. Tensione batteria
4. Corrente batteria
5. Capacità
6. Energia
7. Temperatura dell'ambiente di prova
8. Temperatura della batteria

I suddetti parametri sono misurati e registrati con una frequenza sufficientemente elevata da acquisirne tutte le variazioni rilevanti e renderle disponibili per l'ulteriore elaborazione dei dati. A seconda della tecnologia del ciclatore utilizzato, la rilevazione avviene ad una frequenza stabilita per ogni fase e/o quando la variazione di alcuni parametri è superiore ad un certo limite.

I dispositivi di misura soddisfano i seguenti requisiti minimi:

Tabella 7. Accuratezza di misura.

Parametro	Accuratezza
Tensione	< 1% della lettura
Corrente	< 1% della lettura
Temperatura	± 1°C

Prima di ogni prova, le celle vengono stabilizzate termicamente mediante l'utilizzo di una camera climatica. La stabilizzazione termica si intende raggiunta quando nell'intervallo di un'ora la variazione di temperatura della cella è inferiore ad 1°C.

Per assicurare che le condizioni iniziali delle prove siano sempre uguali, all'inizio di ogni prova viene eseguito un ciclo standard, il quale si compone di una fase di scarica standard a C/2 seguita da una fase di carica standard CC/CV la cui parte CC avviene a C/2. Il ciclo standard è realizzato alla stessa temperatura a cui si eseguono le prove vita (T=35°C).

Dopo il ciclo standard, vengono eseguite le prove vita, con l'obiettivo di evidenziare il legame fra i diversi parametri di ciclaggio studiati e la curva di decadimento delle performance delle celle in analisi. Durante le prove di ciclaggio sono periodicamente interrotte per effettuare prestabilite verifiche delle performance delle celle al fine di determinarne la curva di decadimento delle prestazioni in termini di capacità e resistenza interna.

Le prove vita (riportate in Tabella 3) si possono suddividere in: prove vita per la corrente di scarica (celle dalla 1 alla 4); prove vita per la profondità di scarica (celle 5 e 6) e prove miste (celle 7 e 8).

3.1.2 Prove vita per la corrente di scarica

Le prove di vita per la corrente di scarica sono state realizzate per 4 valori di intensità di corrente di scarica: $I=C_{rate}$, dove $C_{rate} = (1, 2, 3, 5)$. Le celle vengono ciclata fissando la variazione della profondità di scarica a $DOD=60\%$, mentre il SOC medio è $SOC=50\%$. La corrente di carica è fissata a $I=0,5C$.

Dopo una fase iniziale di stabilizzazione termica, la cella è sottoposta ad un ciclo standard seguito da una pre-scarica che la porta alla condizione iniziale di $SOC=80\%$.

A questo punto inizia il ciclo di lavoro nel quale vengono prima eseguiti $N=10$ cicli per $C_{rate} = (1, 2)$ e $N=5$ cicli per $C_{rate} = (3, 5)$, ognuno della durata di un giorno e composto da una serie di 10 microcicli che consistono in una scarica CC eseguita ad una corrente pari a $C_{rate} = (1, 2, 3, 5)$ che porta la cella da $SOC=80\%$ a $SOC=20\%$, seguita da una carica CC a corrente $C=0,5$ che porta la cella da $SOC=20\%$ a $SOC=80\%$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause calibrate opportunamente affinché la durata complessiva dei microcicli sia pari ad un giorno.

Eseguiti i primi N cicli, la cella viene sottoposta ad un test intermedio capacità, che consiste in una carica CC/CV a $I=0,5C$ fino a $SOC=100\%$, seguita da un ciclo standard e da una pre-scarica CC a $I=0,5C$ che riporta la cella a $SOC=80\%$. Questo ciclo serve a riequilibrare la cella dal punto di vista energetico.

Dopo aver effettuato il test intermedio vengono eseguiti altri N cicli giornalieri equivalenti ai primi.

La durata globale del ciclo di lavoro è quindi di 20 giorni, per $C_{rate} = (1, 2)$ e di 10 giorni per $C_{rate} = (3, 5)$.

Al termine di questo ciclo di lavoro, si procede con la misurazione delle performance della cella in termini di capacità e resistenza interna (indicati come *test capacità-test RI*).

3.1.3 Prove vita per la profondità di scarica

Per quanto riguarda le prove vita per misurare gli effetti della profondità di scarica, i valori selezionati per la variazione della profondità di scarica sono $DOD = (80\%, 60\%, 40\%)$, mentre il SOC medio è $SOC=50\%$. La corrente di carica è $0,5C$ e quella di scarica è $1C$. La prova per $DOD = 60\%$ è quella della cella no. 1, già contemplata nelle prove vita per la corrente di scarica e descritta in precedenza. Ci limiteremo nel seguito alla descrizione delle altre due prove.

Anche in questo caso, il ciclo inizia con una pausa di stabilizzazione termica, dopo la quale la cella è sottoposta ad un ciclo standard seguito da una fase di prescarica che porta la cella alla condizione iniziale di SOC pari a 90% e 70% per la cella numero 5 e 6, rispettivamente.

A questo punto inizia il ciclo di lavoro, della durata globale di 20 giorni, nel quale vengono prima eseguiti 10 cicli giornalieri, ognuno composto da una serie di N micro cicli, dove $N=8$ per una variazione di profondità di scarica pari a $DOD = 80\%$, e $N=16$ per $DOD = 40\%$. Ogni micro ciclo consiste in una scarica CC eseguita ad una corrente pari a $I=1C$ che porta la cella dal valore iniziale di profondità di scarica $SOC_i=(90\%, 70\%)$ al valore finale $SOC_f=(10\%, 30\%)$, corrispondenti a $DOD=(80\%, 40\%)$, rispettivamente, seguita da una carica CC a corrente $C=0,5$ che riporta la cella allo stato di carica iniziale $SOC=SOC_i$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause non riportate nel diagramma.

Eseguiti i primi 10 cicli giornalieri, la cella viene sottoposta ad un test intermedio capacità.

Dopo aver effettuato il test intermedio vengono eseguiti altri 10 cicli giornalieri equivalenti ai primi. Quando tutti i 20 cicli giornalieri sono stati eseguiti, il procedimento termina con il processo di misurazione delle performance della cella in termini di capacità e resistenza interna (indicati come *test capacità-test RI*).

3.1.4 Procedura per il test di misura della capacità

La procedura di test viene eseguita in camera climatica alla temperatura di $20^\circ C$.

Il test di misura della capacità consiste nel misurare il valore della capacità, dopo una pausa di stabilizzazione termica, per la cella sottoposta ad un ciclo standard. La cella viene scaricata CC a $I=1C$ e in seguito sottoposta ad una carica CC/CV a $I=0,5C$ fino a $SOC=100\%$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause opportunamente calibrate. Il test viene ripetuto due volte ad ogni sessione di misurazione.

3.1.5 Procedura per il test di misura della resistenza interna

Il test in oggetto determina la resistenza interna in funzione della SOC. Il test è eseguito in camera climatica alla temperatura di 20°C. La resistenza è stata misurata per intervalli di SOC del 10%: SOC=(0, 10%, 20%,..., 90%).

La serie di misure di RI inizia dopo aver effettuato un ciclo standard (scarica e ricarica standard). Il profilo del test inizia con una pausa (30 min) seguita da una scarica CC con corrente pari a 0,5C che fa diminuire il SOC di un 10%. Vengono quindi applicati due impulsi di corrente, separati da opportune pause. Gli impulsi sono della durata di 15 secondi e consistono in una scarica CC a 1C seguita da una carica CC/CV a 1C. Questo processo viene ripetuto fino a coprire tutti i valori di SOC prestabiliti.

Alla fine delle misurazioni, viene eseguito una carica standard CC/CV a 0,5C che riporta il SOC al 100%.

3.1.6 Discussione delle prove e risultati delle misurazioni

Il set-up sperimentale è discusso in dettaglio nel Report 2015 [9], per cui nel presente paragrafo ci limiteremo ad un breve richiamo e alla discussione dei risultati delle misurazioni. Per poter collegare i terminali dei cavi dei ciclatori ai poli delle celle EiG PLB C020, che hanno una struttura a busta, sono stati creati degli appositi sostegni. Un esempio di questi sostegni è riportato in Figura 4. Come discusso in precedenza, sei prove vita sono state iniziate nella precedente annualità. Le celle sono state formate tutte nello stesso periodo, in un arco temporale di due mesi, e hanno iniziato le prove vita immediatamente dopo la formazione. Le celle sono state sottoposte periodicamente ai test di verifica della capacità e della resistenza interna descritti nel precedente paragrafo, con una frequenza che dipende dal tipo di prova vita ed è riportata in dettaglio in Tabella 3.

Al momento, tutte le celle che hanno iniziato le prove vita nello scorso anno, ad eccezione della no. 6 (sottoposta ad un DOD=40%) e della no. 2, hanno raggiunto la condizione di fine vita, che nel presente studio si intende essere una diminuzione dell'80% rispetto al valore nominale della capacità. Tuttavia, i test sulla cella no.2 sono stati interrotti perché è avvenuto un brusco abbassamento della capacità in fase di ciclaggio vita⁴, con relativo rigonfiamento della cella, che fa pensare ad un fenomeno di decadimento improvviso. La cella no. 6, sottoposta ad una sollecitazione molto blanda, è ancora in una fase iniziale di degrado. Le prove vita sulle celle no. 7 e 8 sono state avviate quest'anno e non si sono per ora evidenziati fenomeni di degrado.

I risultati dei test effettuati sono stati raccolti ed analizzati per evidenziare l'andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita effettuati.

In Figura 5 sono riportati e confrontati i risultati dei test di capacità per le celle sottoposte alle prove vita riguardanti l'intensità di corrente di scarica (celle da 1 a 4). I risultati sono riportati in termini di capacità relativa $C(n)/C(0)$, dove $C(n)$ è la capacità misurata dopo n cicli vita e $C(0)$ è la capacità iniziale, in funzione del numero di cicli

Le celle sono tutte arrivate a fine vita (ossia, hanno raggiunto l'80% della capacità iniziale), ad eccezione della cella no. 2, come detto in precedenza.

In accordo con quanto riportato in letteratura, la corrente ha un forte impatto sulla durata di vita delle celle: le linee di tendenza mostrano che le celle sottoposte ad una corrente di scarica maggiore hanno una durata di vita minore. Dalla figura si può inoltre notare come la cella numero 4, sottoposta ad una corrente di scarica pari a 5C, presenti un più alto tasso di variabilità nelle misure. Questo potrebbe essere dovuto a delle difficoltà sperimentali causate dal fatto che correnti di scarica così forti (5C) facevano sì che fossero raggiunti i limiti di tensione impostati, bloccando la prova vita e alterando quindi il tipo di ciclo a cui era sottoposta: tali arresti e pause potrebbero aver causato fenomeni di capacity recovery, anche se non abbiamo dati sufficienti per avvalorare la tesi.

⁴ N.B.: trattasi della capacità relativa alle fasi della procedura di prova vita, non della capacità misurata con il controllo periodico delle prestazioni.

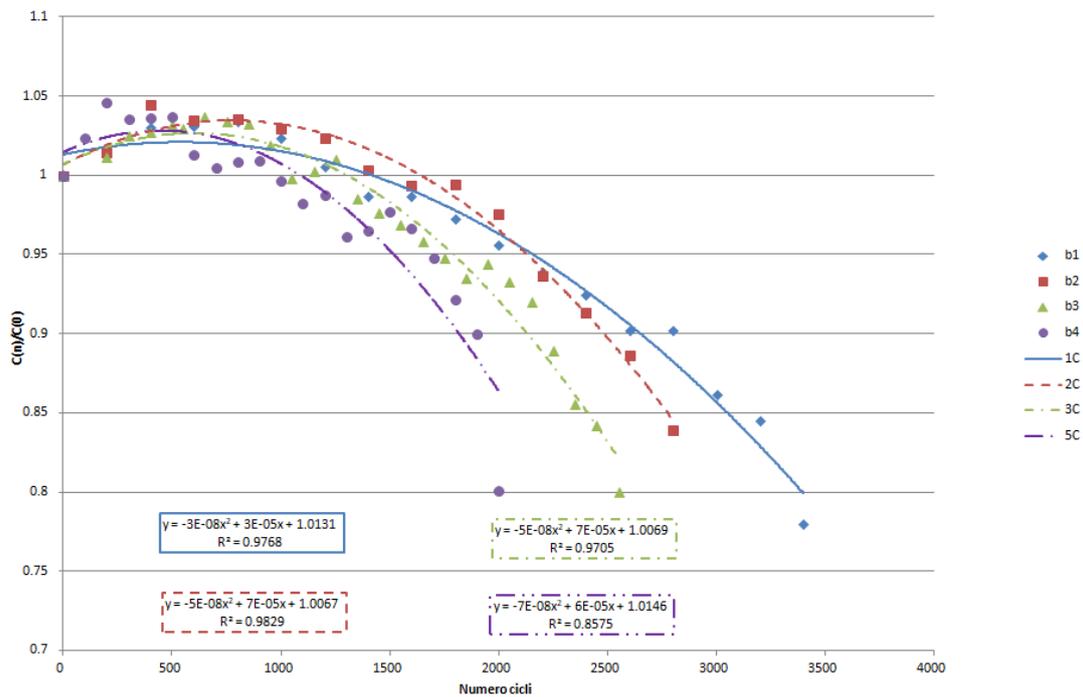


Figura 5: Andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a diversi C_{rate}

Le curve di degrado sono state interpolate con curve polinomiali di secondo grado, le cui espressioni sono riportate in figura. Per facilitare l'identificazione, le espressioni matematiche sono state inserite in un box dello stesso colore e tratteggiatura delle curve interpolanti. I valori di R^2 sono abbastanza soddisfacenti, ad eccezione della curva di interpolazione della batteria no. 4 per la variabilità delle misure di cui abbiamo discusso sopra.

L'andamento dei parametri del polinomio di secondo grado $ax^2 + bx + c$ usato per interpolare i dati delle curve di degrado sono riportati in Figura 6. L'andamento delle curve non evidenzia alcuna tendenza monotonica in funzione del valore della corrente, il che porta a concludere che, nonostante l'interpolazione con la curva polinomiale presenta valori di R^2 accettabili, l'approccio analitico possa non essere adatto al nostro problema, poiché non è facilmente individuabile una legge di variazione dei parametri con l'intensità dello stress applicato.

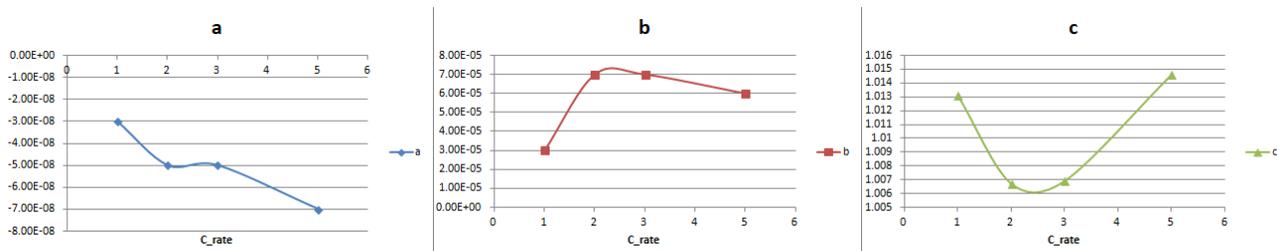


Figura 6: Parametri della funzione polinomiale di interpolazione della curva di degrado delle batterie sottoposte a differenti correnti

Analogamente a quanto fatto per le batterie sottoposte a differenti correnti di scarica, riportiamo in Figura 7 gli andamenti della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica (celle 1, 5 e 6). Si può osservare che, mentre le celle 1 e 5 che erano sottoposte a profondità di scarica maggiori (60% e 80% rispettivamente) sono arrivate a fine vita, la cella no. 6 è ancora nella fase iniziale di degrado. Tuttavia è evidente anche in questo caso la tendenza ad un più veloce degrado delle prestazioni per la cella con profondità di scarica maggiore (SOC 90-10%), in linea con quanto riportato in letteratura.

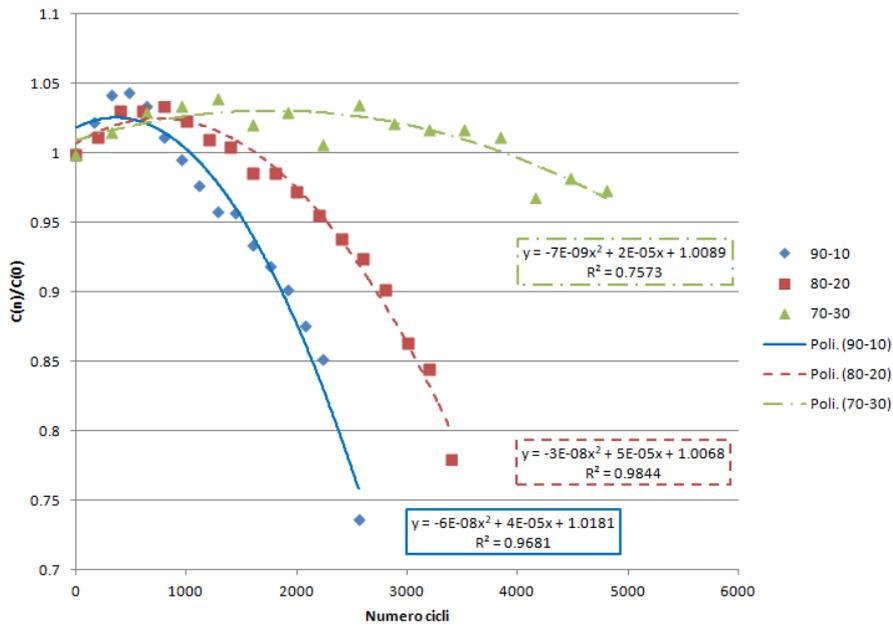


Figura 7: Andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica.

Anche in questo caso, i dati sono stati interpolati con delle curve polinomiali di grado 2. I valori di R^2 sono soddisfacenti, ad eccezione della batteria no. 6. I valori dei parametri della curva di interpolazione $ax^2 + bx + c$ per i diversi valori di profondità di scarica, sono riportati in Figura 8. L'andamento dei parametri in funzione dell'intensità della sollecitazione a cui sono state sottoposte le batterie durante le prove vita sono molto simili a quanto trovato per il caso della corrente di scarica.

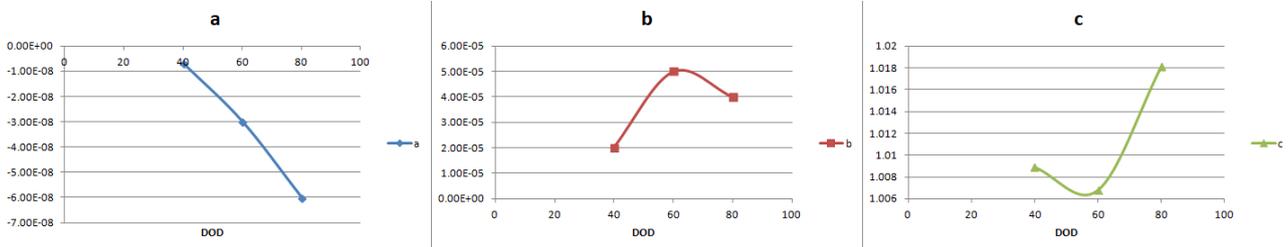


Figura 8: Andamento dei parametri della curva di interpolazione polinomiale di secondo grado in funzione della profondità di scarica

In Figura 7 è stata riportata la curva di degrado della capacità in funzione del numero di cicli vita. Tuttavia, l'invecchiamento si può esprimere in termini cumulativi rispetto ad altre variabili.

Fra queste, vi è una grandezza molto importante nella definizione della vita di una batteria che è la capacità di carica cumulativa, ovvero la quantità di carica che ha attraversato la batteria, sia in carica che in scarica, dall'inizio del suo funzionamento fino ad un dato istante t :

$$Ah_t = \int_0^t |I(t')| dt' \quad (1)$$

dove $I(t')$ è la corrente istantanea che attraversa la cella. Questa grandezza è di particolare importanza quando si vogliono confrontare gli effetti di cicli di vita che hanno profondità di scarica e durate differenti o quando sia particolarmente difficile individuare un ciclo che si ripete.

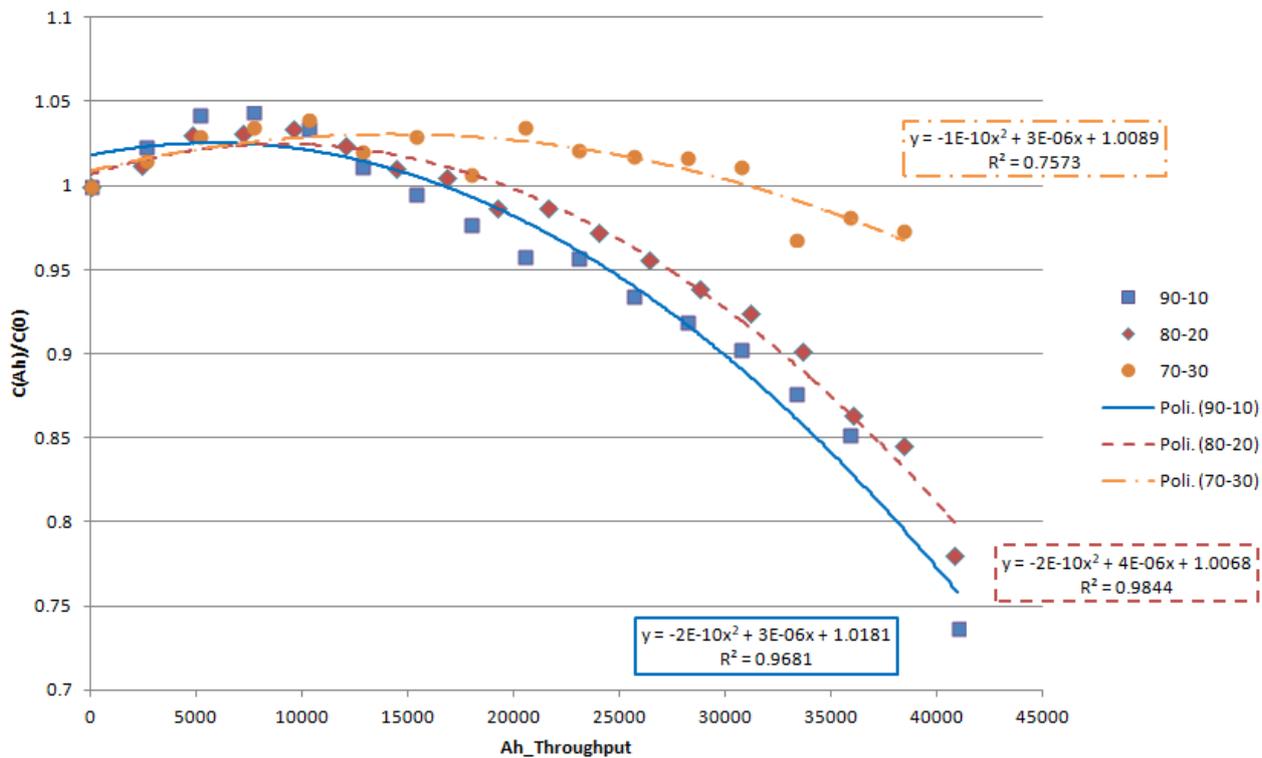


Figura 9: Andamento della capacità in funzione della carica cumulativa per le prove a differenti profondità di scarica.

Dal confronto fra i due grafici di Figura 7 e di Figura 9, ove l'andamento della capacità per la prova a differenti capacità di scarica è riportato in funzione, rispettivamente, del numero di cicli e della carica cumulativa, si evince che la durata di vita espressa in funzione della carica cumulativa dipende meno fortemente dalla profondità di scarica rispetto a quando è espressa in funzione del numero di cicli. Questo è facilmente intuibile, poiché a parità di capacità cumulativa il numero di cicli è maggiore quando la profondità di scarica è minore. Un'altra evidenza è rappresentata dal fatto che le curve di degrado per le profondità di scarica pari a DOD=80% e DOD =60% sono quasi sovrapponibili, mentre nel caso di DOD =40% la curva di degrado è decisamente meno ripida, il che potrebbe far pensare ad una sorta di non-linearità nella risposta della batteria all'intensità di questo stress.

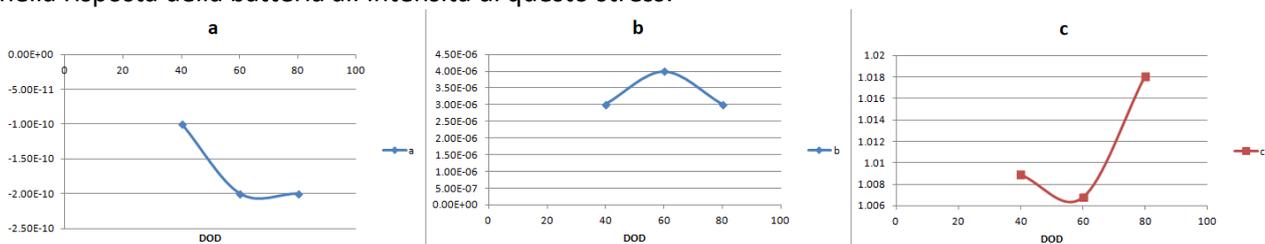


Figura 10: Andamento dei parametri della curva di interpolazione espressa in carica cumulativa in funzione della profondità di scarica

In Figura 10 riportiamo i valori dei parametri della curva di interpolazione $ax^2 + bx + c$, dove x rappresenta la carica cumulativa, per i diversi valori di profondità di scarica. L'andamento dei parametri in un funzione del valore del DOD è, anche in questo caso, di difficile interpretazione. Questo ci porta ad escludere l'utilizzo del modello analitico per la descrizione dei fenomeni osservati nel corso dei nostri test. In questa sede, non si può ovviamente escludere che una più ampia ripetibilità e un numero maggiore di prove potrebbe portare alla formulazione di un modello analitico valido, ma nel caso di prove limitate in numero, riteniamo che tale modello sia poco affidabile.

Nel seguito, cercheremo di identificare un possibile approccio alla modellazione dei dati disponibili.

3.1.7 Resistenza interna

Per quanto riguarda le misure di resistenza interna effettuate con il test descritto nel paragrafo 3.1.5, ci limitiamo a riportare a titolo esemplificativo i risultati per le celle no. 3 e no. 4. Infatti, non abbiamo utilizzato questi risultati nella determinazione della durata di vita della batteria, poiché le misurazioni risultano abbastanza rumorose e quindi di difficile utilizzo per la stima dei parametri in un modello matematico.

Nella Figura 11 e nella Figura 12 sono riportati gli andamenti della resistenza interna in carica, ossia calcolata a partire dai dati di tensione misurati dopo l'impulso di corrente in carica, misurata per vari DOD a partire da SOC=100%, per la cella no.3 e no. 4, rispettivamente. Le linee dell'istogramma rappresentano i valori per i diversi test effettuati, ognuno corrispondente ad un colore e caratterizzati da un numero crescente nella legenda. Il numero di cicli vita effettuati prima di un test si ottiene moltiplicando il numero del test per 100. Si può notare l'andamento crescente dei valori, seppur con diverse oscillazioni, più accentuate per la cella no. 4, all'aumentare del numero di cicli.

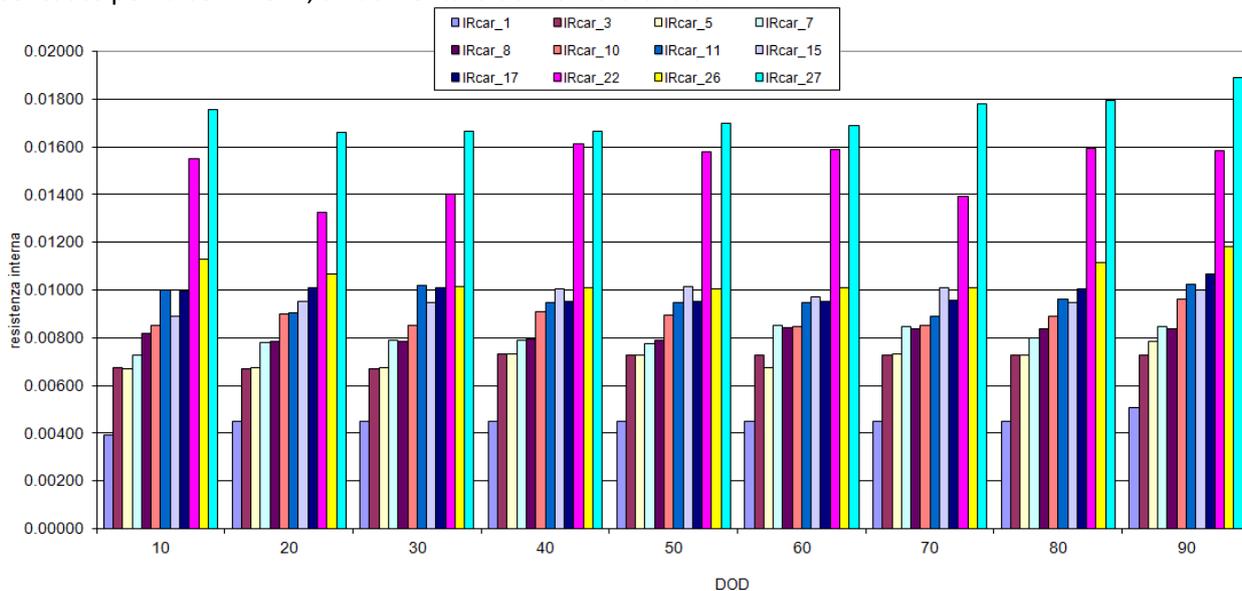


Figura 11: Andamento della resistenza interna in carica per la cella no. 3

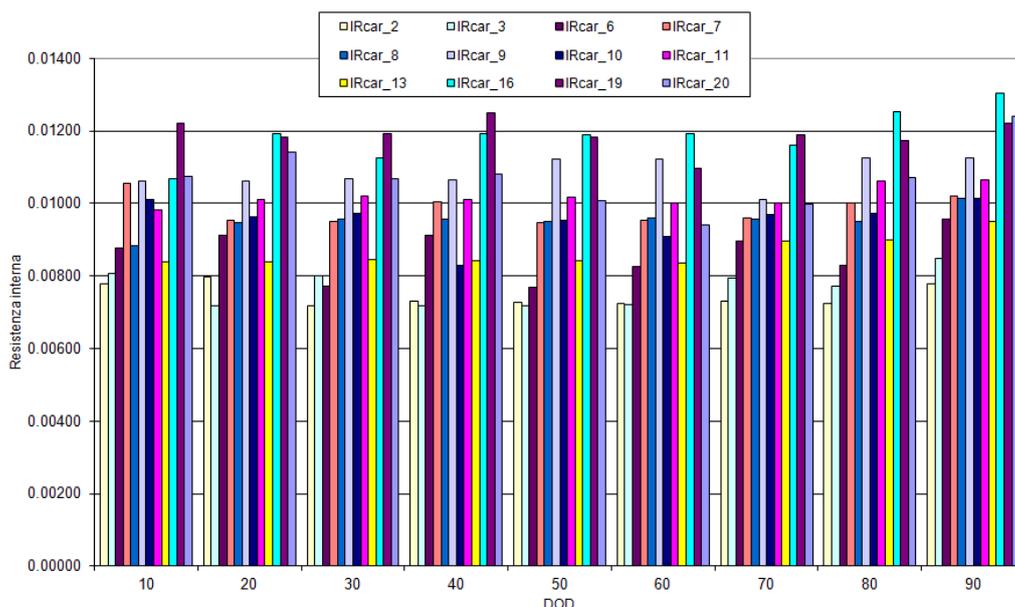


Figura 12: Andamento della resistenza interna in carica per la cella no. 4

Analogamente, in Figura 13 e in Figura 14 sono riportati gli andamenti della resistenza interna in scarica (ossia, calcolata a partire dai dati di tensione misurati dopo l'impulso di corrente in scarica) per le celle 3 e 4, rispettivamente. Anche per i risultati della resistenza interna in scarica valgono le stesse considerazioni

precedenti. Si nota anche, in tutti i casi, una tendenza all'aumento del valore della resistenza interna all'aumentare del DOD (quindi, per valori più bassi del SOC).

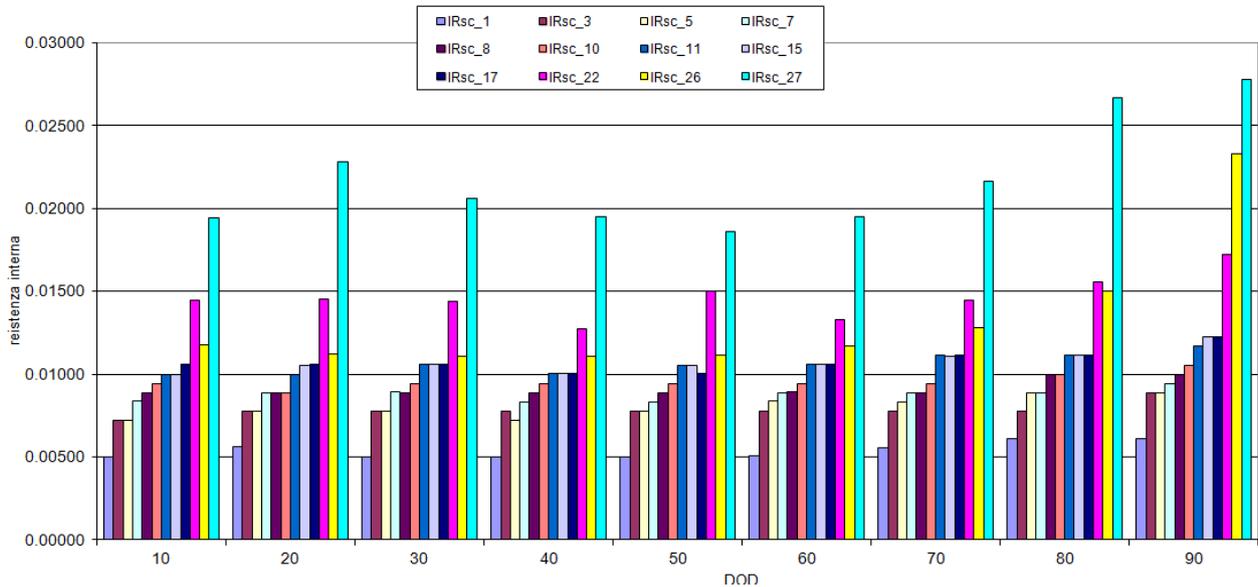


Figura 13: Andamento della resistenza interna in scarica per la cella no. 3

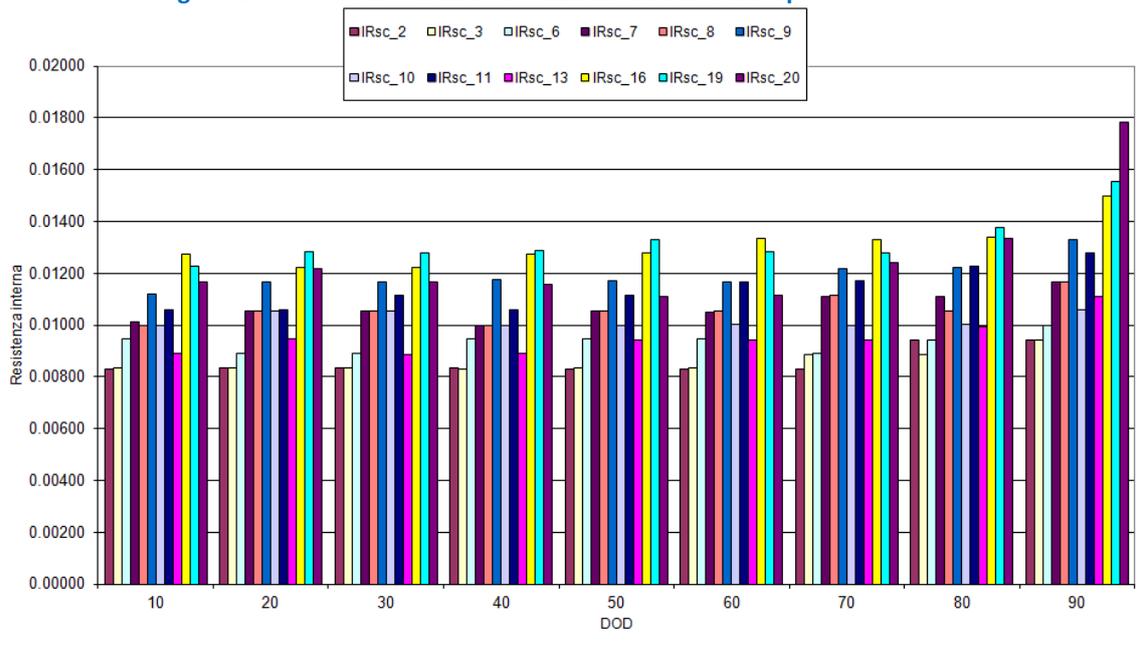


Figura 14: Andamento della resistenza interna in scarica per la cella no. 4

Per confronto con i risultati riportati in [9], riportiamo in Figura 15 e in Figura 16 l'andamento della resistenza interna in carica e in scarica, per SOC=20% e SOC=80% per le due celle considerate.

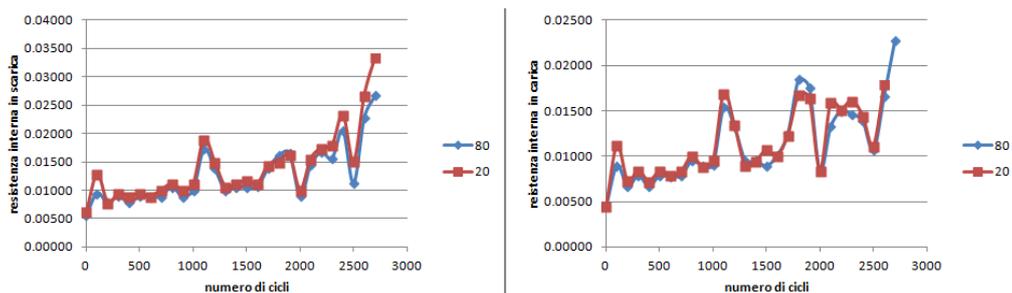


Figura 15: Andamento della resistenza interna per la cella no. 3 a SOC=20% e SOC=80%

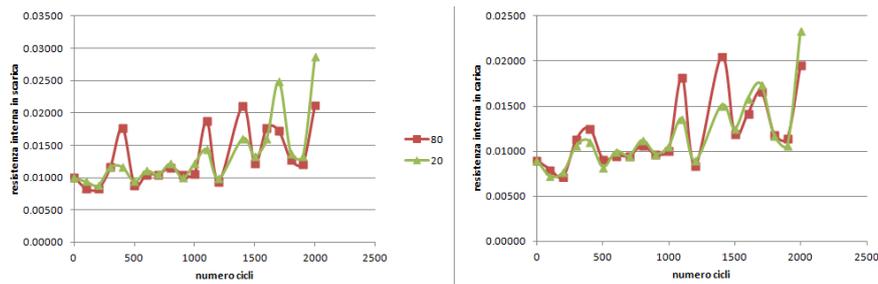


Figura 16: Andamento della resistenza interna per la cella no. 4 a SOC=20% e SOC=80%

4 Identificazione del modello

I modelli matematici sono delle relazioni matematiche che descrivono quantitativamente il comportamento di un dato sistema. Essi offrono una descrizione sintetica e non ambigua di un fenomeno permette di riprodurre il fenomeno con simulazioni, di analizzarne quantitativamente le proprietà e di predirne comportamenti. Tuttavia, la scelta del modello e la costruzione da utilizzare sono problemi di cruciale importanza per ottenere dei risultati corretti di simulazione, previsione, diagnosi e controllo del sistema di interesse.

4.1 Sistemi e modelli dinamici

I sistemi dinamici sono sistemi che evolvono nel tempo, caratterizzati da un insieme di segnali di ingresso e di uscita. In particolare l'uscita (effetto) all'istante t di un sistema dinamico dipende dalla storia passata degli ingressi (cause) del sistema. Sono tipicamente modellati tramite equazioni differenziali e variabili di stato.

Esistono diversi approcci per trovare le relazioni matematiche tra cause ed effetti:

- **Approccio white-box**, che si basa sulle leggi costitutive del fenomeno per derivare un modello matematico; In questo approccio, il sistema è ricondotto alle componenti elementari di cui si conosce il modello matematico tramite i principi fondamentali delle scienze ed il valore esatto dei parametri coinvolti. La modellistica di tipo white-box è vantaggiosa per l'accuratezza nel descrivere il sistema e per la flessibilità nell'aggiungere nuove componenti al modello. Tuttavia, si deve spesso ricorrere ad ipotesi semplificative del fenomeno in esame. Inoltre, per fenomeni complessi, i modelli risultano di grandi dimensioni, anche quando si descrivono solo un sottoinsieme dei comportamenti del sistema. L'approccio white-box non può essere utilizzato quando siano ignote leggi costitutive elementari del fenomeno.
- **Approccio gray-box** L'approccio gray-box si applica nei casi in cui è nota, anche se parzialmente, la struttura del modello matematico del fenomeno, ma non si conoscono i valori dei parametri. Rappresenta un approccio intermedio tra white- e black-box.
- **Approccio black-box**, che si basa su un set di dati sperimentali relativo alle variabili di ingresso ed uscita del sistema, e usa questi dati per inferire il modello matematico. Un modello di tipo black-box è completamente indifferente alla fisica del processo da identificare. Per questo, il modello di tipo black-box si applica nei casi in cui non sono identificabili le leggi costitutive elementari del fenomeno, o quando si voglia dare una descrizione con un modello relativamente semplice ad un fenomeno altamente complesso. Inoltre, non sono in generale necessarie ipotesi semplificative per il sistema, ma l'accuratezza del modello dipende in modo cruciale dalla quantità e qualità dei dati disponibili. In linea di principio è possibile costruire un modello di tipo black-box senza avere alcuna conoscenza specifica del processo da modellare, ma è evidente che maggiore è la conoscenza del fenomeno migliore sarà la bontà del modello prodotto. Per questo motivo, occorre eseguire degli esperimenti sul fenomeno in esame che siano il più esaustivi possibili in termini della risposta che vogliamo analizzare. Se ne ricavano modelli specifici del fenomeno e spesso non scalabili.

Nel presente lavoro, ci concentriamo sull'ultimo tipo di approccio.

Il modello black-box, dal punto di vista matematico, può essere descritto da un'equazione del tipo:

$$y(t) = h(x(t), t), \quad (2)$$

dove $y(t)$ rappresenta l'output del sistema e $x(t)$ l'input e t è il tempo. $y(t)$ e $x(t)$ sono in generale dei vettori.

Se il modello è dinamico l'output del sistema dipenderà dalla storia passata degli input e degli output:

$$y(t) = \int_0^t h(x(t'), y(t')) dt', \quad (3)$$

dove l'integrale è più spesso sostituito da sommatorie discrete.

Affinché la procedura di identificazione del legame funzionale abbia successo è opportuno introdurre un set di parametri adattivi p :

$$h(x(t), y(t), p). \quad (4)$$

I parametri p possono essere utilizzati come gradi di libertà per adattare il modello black-box al set di dati di input-output del processo reale.

Al modello va associato l'errore, come misura dello scostamento della risposta del modello rispetto a quella del sistema ad una data sollecitazione.

4.2 Modelli di invecchiamento delle batterie

Come già detto nei paragrafi precedenti, l'invecchiamento di una cella è caratterizzato dalla diminuzione della capacità e dall'aumento della resistenza. In generale, un modello di invecchiamento può essere rappresentato dal seguente insieme di equazioni:

$$\begin{cases} \chi_{c,i}(t) = f_c(z_i, \alpha_i, t) \\ \chi_{r,i}(t) = f_r(z_i, \alpha_i, t) \\ \text{dove: } z_i = [SOC_i, T_i, V_i, I_i] \end{cases} \quad (5)$$

$\chi_{c,i}(t)$, $\chi_{r,i}(t)$ rappresenta la perdita percentuale di capacità e l'aumento percentuale di resistenza, rispettivamente. SOC_i , T_i , V_i , I_i rappresentano, nell'ordine: lo stato di carica (ovvero, quanta carica ancora rimane nella batteria prima di dover essere ricaricata), la temperatura, la tensione e la corrente della batteria, mentre α_i è un vettore dei parametri del modello di invecchiamento. L'insieme z_i , indicato anche con il nome di fattori di stress, dipende dal tempo e l'invecchiamento della batteria dipende dalla storia di questi stimoli.

Esistono diversi approcci per affrontare il problema della modellazione dell'invecchiamento delle batterie, anche in ragione del fatto che il problema coinvolge differenti settori dalla conoscenza, che vanno dall'ingegneria elettrica fino alla chimica. Nella sua forma più semplice, un modello di invecchiamento consiste in una correlazione empirica fra le osservabili (capacità e/o resistenza interna) in funzione del tempo e dei vari fattori di invecchiamento, quali la temperatura, la corrente, lo stato di carica, ecc. Inoltre, i modelli di invecchiamento, o più precisamente le scelte fra i vari approcci, cambiano a seconda che il loro scopo sia di prevedere la durata di vita delle batterie per una data applicazione oppure sia di tipo diagnostico/prognostico. In questo ultimo caso, più che di vita della batteria si parla di "stato di salute" (state of health SOH) della batteria.

Lo stato di salute di una batteria è definito dalla relazione:

$$SOH(t) = 100\% \times \frac{C(Ah_t)}{C(0)} \quad (6)$$

Dove $C(0)$ è il valore della capacità iniziale (o nominale) della batteria, e $C(Ah_t)$ è il valore della capacità misurata al tempo t che è funzione della carica cumulativa.

Anche se gli approcci ai due tipi di problema sono spesso interscambiabili, cambiano però i dati a disposizione e il modo in cui possono essere elaborati. Infatti, mentre nei test vita si possono realizzare misure periodiche delle osservabili di interesse e tenere sotto controllo i parametri dei cicli, nella determinazione dello SOH bisogna spesso inferire i valori della capacità e dello stato di carica (SOC) da misure indirette. Spesso i sistemi hanno però accesso ad una quantità di informazioni maggiori, anche se i tempi di elaborazione devono essere decisamente più brevi rispetto a quelli che si hanno a disposizione per i modelli di durata di vita, poiché i modelli di valutazione del SOH devono fornire una risposta “in tempo reale”. Nel seguito concentreremo la nostra attenzione sui modelli di durata di vita, tenendo però conto che spesso possono essere adattati alla determinazione dello SOH. Per un approfondimento sui metodi applicati alla valutazione dello stato di salute della batteria, rimandiamo a Rezvanianiani et al.[10].

Esistono moltissimi studi dedicati alla modellazione delle batterie in letteratura. I modelli di invecchiamento possono essere classificati in base all’approccio che utilizzano, anche se non esiste nessun tipo di classificazione ufficiale e alcuni approcci possono essere ibridi, applicando differenti metodologie, soprattutto per quando riguarda la prognostica.

4.2.1 Modelli elettrochimici

I modelli elettrochimici descrivono la batteria a partire dai fenomeni fisici che avvengono al suo interno. Nella maggior parte dei casi, si rifanno ai lavori di Doyle, Fuller e Newman [11][12][13], nei quali sono modellati i fenomeni di carica e scarica [11] e anche i fenomeni di rilassamento dei processi di inserzione del litio [13] usando la teoria delle soluzioni concentrate.

I modelli elettrochimici cercano di dettagliare e rappresentare i fenomeni che avvengono nella batteria partendo dai principi primi per descrivere la perdita di materiale attivo dovuta alla reazione dei solventi, la crescita della resistenza all’anodo, i fenomeni di diffusione, ecc [14]. Sono quindi, in generale, modelli molto complessi descritti da un sistema di equazioni differenziali accoppiate e presentano una grande quantità di parametri. Per questo diventa cruciale determinare i valori delle variabili microscopiche a partire dalle variabili macroscopiche misurabili, ricorrendo spesso a metodi semiempirici [15].

I modelli elettrochimici sono tra i più accurati fra tutti gli approcci utilizzati per descrivere le batterie e sono spesso usati per simulare dei dati da utilizzare nella validazione di altri tipi di modelli. Inoltre, la simulazione permette di accedere ai valori delle variabili interne, difficilmente misurabili in laboratorio in condizioni di funzionamento. Per la loro complessità, tuttavia, questi modelli possono essere risolti solo con potenti approcci computazionali. Per diminuire i tempi di calcolo e rendere questi modelli fruibili anche in contesti dove è richiesta una minore accuratezza, vengono introdotte spesso delle ipotesi semplificative che portano ad una notevole riduzione della complessità della rappresentazione matematica, quali modelli unidimensionali o concentrazione a singola particella.

Le equazioni elettrochimiche possono poi essere accoppiate ad altri approcci, quali i modelli termici [16].

Un approccio ibrido per la diagnosi dello stato di salute delle batterie che combina i modelli elettrochimici con modelli basati su circuiti equivalenti è stato proposto da Uddin et al. [17][18].

4.2.2 Modelli a circuiti equivalenti

I modelli a circuiti equivalenti sono tra i modelli più diffusi, poiché presentano un livello di accuratezza che può essere soddisfacente anche a fronte di una complessità più bassa rispetto ai modelli elettrochimici e tempi di simulazione decisamente più ridotti.

Il più semplice circuito equivalente possibile consiste in una sorgente di tensione ideale ed una resistenza. Ovviamente, l’accuratezza di questo modello è molto bassa. Se viene aggiunto anche un sistema capacità-resistenza (RC), il modello riproduce anche gli effetti di polarizzazione della batteria, diventando più affidabile. Questi tipi di circuiti equivalenti vengono chiamati “modelli di Thevenin”. Se si aggiungono ulteriori reti RC al circuito equivalente, otterremo dei modelli più aderenti alla realtà, ma di maggiore complessità di risoluzione, per cui raggiunto sta a chi crea il modello trovare un compromesso fra le diverse esigenze.

Riassumendo, gli elementi fondamentali dei modelli a circuiti equivalenti sono:

- un condensatore, che rappresenta la capacità della batteria
- una resistenza, che ne rappresenta la resistenza interna
- un circuito che rappresenti il carico
- una tabella di look-up che dia il valore della tensione in funzione dello stato di carica

Una volta determinata la struttura del modello, occorre determinarne i parametri. Si utilizza spesso la spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE), nella quale una tensione in alternata viene applicata al sistema e viene misurata la risposta in corrente al variare della frequenza dell'input. Si ottiene così l'impedenza del sistema in funzione della frequenza. Questo tipo di misurazioni avviene in condizioni di stato quasi stazionario: l'ampiezza dello stimolo applicato è scelta sufficientemente piccola da evitare effetti non lineari. Per determinare i parametri del modello, si confronta la risposta sperimentale con i valori dell'impedenza elettrochimica teorica.

4.2.3 Modelli analitici

I modelli analitici presentano un livello di astrazione maggiore rispetto ai precedenti approcci, in cui la batteria viene rappresentata con poche equazioni che cercano di riprodurre determinate risposte a dati stimoli. In particolare, per quanto riguarda l'invecchiamento, questi modelli mettono in correlazione gli stress a cui è sottoposta la batteria con l'andamento di grandezze chiave quali la capacità e la resistenza interna; la stima dei parametri di invecchiamento viene fatta con un modello analitico basato su misure sperimentali. Vengono spesso utilizzati nella prognostica, poiché per i sistemi di monitoraggio dello stato di salute delle batterie è importante che i modelli matematici non richiedano troppe risorse informatiche per la risoluzione. Alcuni sono inoltre molto utilizzati nella modellazione delle prestazioni di una batteria, specialmente in riferimento agli usi sui dispositivi portatili [19], come il modello proposto da Rakhmatov e Vrudhula [20], in cui viene descritto il processo di diffusione del materiale attivo nella batteria, e il modello cinetico (Kinetic Battery Model, KBM) [21], in cui la batteria viene descritta come un sistema a due pozzi (Figura 17: Schema del modello cinetico): uno per la carica disponibile, che fornisce direttamente gli elettroni al carico, e l'altro per la carica legata, che fornisce gli elettroni solo al pozzo della carica disponibile. Il processo di passaggio della carica da un pozzo all'altro dipende dai parametri dal parametro k e dalla differenza in "altezza" dei due pozzi (h_1 , h_2). La resistenza interna della batteria è rappresentata da R . Il parametro c è il rapporto di capacità e corrisponde alla frazione della carica totale della batteria direttamente disponibile.

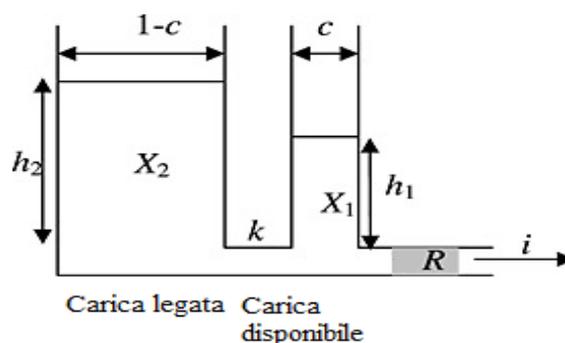


Figura 17: Schema del modello cinetico

Con questo modello intuitivo è possibile simulare l'effetto recupero di carica che le batterie manifestano nel periodo di inattività che segue una scarica ad impulsi.

Nonostante il modello di Rakhmatov e Vrudhula e il KBM si basino su equazioni profondamente diverse, è possibile dimostrare che il modello cinetico è un'approssimazione al primo ordine del modello di diffusione [19].

4.2.4 Modelli basati sulla teoria della fatica dei materiali

Alcuni modelli di invecchiamento, proposti oltre che per le celle anche per i pacchi batterie, si basano su equazioni inizialmente studiate per i fenomeni di fatica nei materiali [22]. Per questi problemi, infatti, sono stati sviluppati degli approcci che forniscono una metodologia per diagnosticare l'affidabilità di sistemi complessi sottoposti a sollecitazioni anch'esse complesse e permettono di valutare l'invecchiamento dovuto a carichi qualsiasi in termini della risposta del sistema a carichi semplici. Per fare questo occorre però fare delle ipotesi appropriate su come si accumulano i danni dovuti a stress variabili nel tempo. La regola di Palmgren-Miner è una delle ipotesi più utilizzate[23]. Secondo questa regola, il danno accumulato durante un ciclo o un intervallo di operazioni va ad accumularsi ai danni preesistenti derivanti dai cicli o intervalli di operazioni precedenti. In altre parole, questa regola equivale ad affermare che il numero totale di cicli che producono un certo danno è dato dalla somma dei numeri di cicli eseguiti ad un certo livello di stress pesata per l'ampiezza dello stress. Inoltre, la sequenza con cui i vari livelli di stress sono applicati non ha effetti sulla durata di vita. Le ipotesi alla base della regola di Palmgren-Miner sono molto stringenti e spesso inadatte anche per certi applicazioni della teoria della fatica. Sono inoltre molto difficili da verificare per sistemi complessi.

Tuttavia, esistono diversi lavori basati su questa regola. Safari *et al* [24] dimostrano la fattibilità dell'approccio basato sulla teoria della fatica secondo la regola di Palmgren-Miner per una batteria litio-ione sottoposta a micro cicli formati da brevi segnali sinusoidali, identificando il parametro di invecchiamento con lo spessore dell'interfaccia con l'elettrolita all'anodo (SEI), che ipotizzano essere proporzionale alla perdita di capacità. L'esperimento è condotto con una simulazione dell'invecchiamento, nella quale la batteria simulata è sottoposta ad una serie di stress di diversa ampiezza, fino al raggiungimento della fine vita (80% della capacità iniziale). I risultati ottenuti dalla simulazione vengono poi confrontati con quanto ottenuto applicando la regola di Palmgren-Miner sui dati dell'invecchiamento ottenuti applicando un singolo stress e gli autori ottengono un buon accordo fra i risultati.

L'approccio di Dakin [25] fu proposto inizialmente nel 1948 per studiare l'invecchiamento degli isolanti elettrici. In particolare, proponeva di interpretare il deterioramento dovuto alla temperatura basandosi sulla teoria delle reazioni chimiche, poiché i cambiamenti fisici osservati durante l'invecchiamento termico degli isolanti riflettevano i cambiamenti chimici avvenuti nel materiale. La relazione alla base di questo approccio può essere scritta nella seguente forma:

$$\gamma = A \text{Exp}[B/T], \quad (7)$$

dove γ è la vita del materiale, A e B sono costanti determinate dall'energia di attivazione delle reazione e T è la temperatura in Kelvin. Prendendo il logaritmo di entrambi i membri si ottiene:

$$\ln(\gamma) = \ln(A) + B/T$$

Quindi, il logaritmo della vita è direttamente proporzionale all'inverso della temperatura. Questo vale a meno che reazioni di ordine superiore non entrino nel processo.

Tuttavia, la legge precedente non tiene conto dell'azione degli altri fattori di stress (elettrico, meccanico, ecc.) a cui può essere sottoposto un sistema. Anche per gli isolanti, l'azione di stress multipli e contemporanei rappresenta una sfida nella stima della durata di vita. Inoltre, è stato dimostrato che i risultati di test successivi su stress termici ed elettrici non portano agli stessi risultati di quando i due stress sono applicati contemporaneamente [26].

In un lavoro di Baghdadi *et al.*[27] è utilizzata una versione generalizzata dell'approccio proposto da Dakin per rappresentare l'andamento della capacità e della resistenza ohmica interna durante l'invecchiamento, sia per la calendar che per la cycle life. L'equazione che descrive l'andamento della degradazione di un parametro ξ nel modello generalizzato è:

$$\frac{d\xi}{dt^\alpha} = \pm k\xi^n \quad (8)$$

dove t è il tempo di invecchiamento, k è la velocità di degradazione, α è un fattore relativo al tempo e n indica l'ordine della reazione. Per $n > 1$, e k e α costanti, la soluzione dell'equazione differenziale è data da:

$$\frac{1}{\xi^{n-1}} = \mp k(n-1)t^\alpha + \frac{1}{\xi_0^{n-1}}. \quad (9)$$

Nello studio, si prende in considerazione il caso in cui $n=1$, k e α siano costanti, per cui la soluzione della equazione differenziale è la seguente:

$$\xi(t) = \xi_0 \exp(\pm kt^\alpha). \quad (10)$$

Gli autori hanno analizzato due chimiche diverse per l'anodo, MNC/LMO e NCA. Le celle sono state studiate per diverse temperature e SOC per quanto riguarda la calendar life e due diverse temperature, due intensità di correnti e due livelli di DoD per quanto riguarda la cycle life. I cicli consistono in una sequenza di microcicli composti da una scarica impulsiva di 5s, una pausa di 5 s e una carica impulsiva di 5s (l'articolo non specifica la corrente di carica, ma solo quella di scarica). Ogni ciclo contiene un numero di microcicli tali da ottenere il desiderato DoD nella giornata di lavoro. I valori di Δ SOC analizzato sono 20%, 30% e 40%. Il SOC medio è fissato al 60%. Gli autori riescono a trovare una buona concordanza fra i risultati sperimentali e le previsioni del modello.

4.2.5 Approcci statistici

Gli approcci statistici si basano in maniera maggiore rispetto agli altri approcci sui dati raccolti per prevedere il comportamento della batteria. I modelli stocastici descrivono la batteria in maniera astratta, come nei modelli analitici. Sono usati in maniera preponderante per descrivere il comportamento della batteria in un ciclo di scarica, con lo scopo di prevedere la durata di lavoro di una batteria in determinate condizioni.

I primi modelli stocastici sono stati sviluppati da Chiasserini e Rao in una serie di articoli che modellavano il comportamento di una batteria sottoposta ad un ciclo di lavoro per mezzo delle catene markoviane [28]-[31]. In particolare, i modelli sono stati sviluppati per simulare il comportamento della batteria di un dispositivo portatile. La batteria è rappresentata da una catena di Markov discreta ad $N+1$ stati, dove N rappresenta il numero di cariche elementari disponibili e la batteria è scarica quando ha raggiunto lo stato assorbente 0. Il modello è capace di rappresentare anche il fenomeno di recupero di carica (un effetto che può avvenire durante un periodo di inattività nella fase di scarica e implica un recupero parziale della carica della batteria), e nei successivi lavori questo fenomeno è descritto come dipendente dallo stato in cui si trova la batteria. Nei modelli proposti, l'intensità del carico può essere variata agendo sulle probabilità di transizione da uno stato all'altro, ma, per la natura stocastica dell'approccio, non si può controllare l'ordine con cui avvengono le transizioni.

Un altro approccio stocastico è stato proposto da Rao e collaboratori [32] sulla base del modello di batteria cinetico. Il modello è stato adattato per le batterie nichel metallo idruro, mentre nella versione originale il KBM era stato concepito su batterie piombo-acido. Il modello proposto è in grado di modellare l'effetto di dipendenza della capacità dalla corrente di scarica, in base al quale la capacità che può fornire una batteria diminuisce all'aumentare della corrente di scarica. Per fare questo, è stato introdotto un termine che rende più difficoltoso il recupero di carica quando la carica disponibile residua si riduce. In più, è stata aggiunta la possibilità che non si verifichi alcun recupero nel periodo di inattività. Il comportamento della batteria è modellato come un processo markoviano a tempo discreto, con tre parametri che sono usati per modellare la batteria: la quantità di carica disponibile X_1 , la quantità di carica legata X_2 e la lunghezza dell'intervallo temporale di inutilizzo t . Questi parametri devono essere discretizzati nel modello markoviano. Lo stato iniziale della batteria dipende da X_1 , X_2 con $t=0$, mentre lo stato finale è qualsiasi stato in cui $X_1=0$. Le transizioni da uno stato all'altro sono rappresentate dal seguente sistema di equazioni:

$$(X_1, X_2, 0) \rightarrow (X_1 - i + j, X_2 - j, 0), \quad (11a)$$

$$j = k * h_2 * (h_2 - h_1)$$

$$(X_1, X_2, t) \rightarrow \begin{cases} (X_1 + Q, X_2 - Q, t + 1) \\ (X_1, X_2, t + 1) \\ (X_1 - i + j, X_2 - j, 0) \end{cases} \quad (11b)$$

Le prime due equazioni (11a) rappresentano la scarica della batteria, con i unità di carica prelevate dalla carica disponibili e j unità di carica trasferite dalla carica legata; il secondo sistema di equazioni (11b) rappresenta il periodo di inattività, quando il sistema può transire in un altro stato di inattività con recupero di carica, oppure senza recupero di carica o, infine, può tornare ad uno stato attivo. Ad ogni transizione è associata una opportuna probabilità, determinata dal profilo di carico e dai risultati sperimentali.

Nel prossimo paragrafo saranno approfonditi gli approcci stocastici al problema della durata di vita di una batteria.

4.2.5.1 Modelli stocastici per batterie ricaricabili

Come accenato in precedenza, i modelli stocastici forniscono una rappresentazione astratta della batteria (cella o sistema) in grado di rappresentarne il comportamento in un modo che è meno pesante dal punto di vista computazionale rispetto ai modelli elettrochimici, ma nel contempo è più preciso rispetto ad altri tipi di approcci. In particolare, i modelli stocastici sono in grado di rappresentare bene fenomeni quali: il guasto improvviso della batteria, il recupero di carica e il recupero di capacità (un effetto che implica un recupero parziale della capacità della batteria e che può avvenire durante un periodo di inattività nella fase di carica e scarica) e la legge di Peukert.

I modelli stocastici illustrati in 4.2.5 si applicano al caso del singolo ciclo di lavoro e al caso delle batterie non ricaricabili, in quanto non tengono conto dei fenomeni di degrado, che sono invece un elemento fondamentale dei modelli che rappresentano le batterie ricaricabili. L'estensione di questi modelli alle batterie ricaricabili è affrontato in una serie di lavori. In Michelusi et al. [33], il degrado della batteria è modellato introducendo una nuova variabile, chiamata *stato di salute della batteria*, che fornisce la capacità massima erogabile dal sistema in un dato istante k . Il processo di degrado è rappresentato come un processo markoviano, in cui la probabilità che la batteria degradi aumenta con l'invecchiamento della stessa e per livelli di SOC bassi. In un altro lavoro [34], gli stessi autori estendono il modello di invecchiamento al caso di carica e scarica continue e non più solo impulsive, partendo da un modello empirico per il degrado della batteria in funzione di DoD di tipo esponenziale:

$$N_{Cyc}(DoD) = N_{Cyc,0} e^{\alpha(1-DoD)} \quad (12)$$

dove $N_{Cyc,0}$ è la durata di vita per DoD=100% e α è una costante che dipende dalla batteria. In base a questo modello, ipotizzano una funzione di velocità di degrado della batteria (espressa in mAh/sec) al livello di carica Q :

$$\rho(Q/C_0) = \zeta e^{\theta(1-Q/C_0)} \quad (13)$$

dove C_0 è la capacità nominale e $\zeta > 0$ e $\theta > 0$ sono opportuni coefficienti. Se la batteria opera ad un livello di carica Q per δ secondi, la batteria si degrada di $\delta \rho\left(\frac{Q}{C_0}\right)$.

Un altro modello di degrado basato sui processi di Markov è stato proposto da Risse *et al.* [35]. Il modello proposto è generalizzabile a diverse tipologie di batterie e molto flessibile. Il processo di degrado della capacità della batterie è rappresentato da una catena di Markov composta da tre fasi e quattro stati,

capace di cogliere i fenomeni che avvengono durante l'invecchiamento di una batteria, compresa la formazione iniziale. Le tre fasi sono: dormiente, attiva e morta. La fase dormiente rappresenta la porzione di capacità legata che può essere convertita in fase attiva durante la formazione e il ciclaggio; la fase attiva rappresenta la capacità disponibile immediatamente. Una volta che i materiali attivi vengono trasferiti dalla fase attiva alla fase morta, non possono essere più utilizzati nei processi di carica e scarica.

I quattro stati utilizzati sono: f_s , che corrisponde alla fase dormiente e può transire nella fase attiva; f_{liv1} , che corrisponde alla fase attiva; f_{liv2} che corrisponde alla frazione di fase attiva necessaria per la formazione iniziale del film di interfaccia con l'elettrolita e che passa poi nella fase morta; f_d che rappresenta la fase in cui il materiale non è più attivo. Il modello descrive l'evoluzione delle frazioni f_i in ogni stato dopo un ciclo di carica e scarica per mezzo di un processo di Markov, definendo una opportuna matrice di transizione fra gli stati:

$$T = \begin{pmatrix} 1 - k_{liv1 \rightarrow d} & 0 & k_{s \rightarrow liv1} & 0 \\ 0 & 1 - k_{liv2 \rightarrow d} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - k_{s \rightarrow liv1} & 0 \\ k_{liv1 \rightarrow d} & k_{liv2 \rightarrow d} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

Lo stato del sistema al ciclo n è rappresentato da un vettore colonna i cui elementi rappresentano la frazione nelle quattro differenti fasi:

$$\vec{f}_n = \{f_{liv1}(n), f_{liv2}(n), f_s(n), f_d(n)\}^T \quad (15)$$

La transizione dal ciclo n -esimo al ciclo $n+1$ -esimo si ottiene moltiplicando il vettore per la matrice di transizione:

$$\vec{f}_{n+1} = T \vec{f}_n = T^{n+1} \vec{f}_0 \quad (16)$$

dove $\vec{f}_0 = \{f_{liv1}, f_{liv2}, f_s, f_d\}^T$ rappresenta lo stato iniziale del sistema.

La catena di Markov descritta dalla matrice di transizione è stazionaria, come espresso anche dalla seconda uguaglianza nella eq. (12), e definisce lo stato f_d come uno stato assorbitore. Inoltre, la somma di tutti gli elementi del vettore di stato rimane costante, garantendo la conservazione della massa nel processo.

La capacità disponibile è data dalla somma dei due stati attivi, f_{liv1} e f_{liv2} , moltiplicata per la massima capacità teorica. Applicando la formula precedente, la capacità disponibile dopo n cicli è data da:

$$C(n) = C^{max} [f_{liv1}(1 - k_{liv1 \rightarrow d})^n + f_{liv2}(1 - k_{liv2 \rightarrow d})^n + \frac{f_s k_{s \rightarrow liv1}}{k_{s \rightarrow liv1} - k_{liv1 \rightarrow d}} ((1 - k_{liv1 \rightarrow d})^n - (1 - k_{s \rightarrow liv1})^n)] \quad (17)$$

La formula (3) può essere riscritta in una forma più compatta con le seguenti sostituzioni:

$$\begin{aligned} k_{liv1 \rightarrow d} &= 1 - e^\alpha \\ k_{liv2 \rightarrow d} &= 1 - e^{\alpha+\beta} \\ k_{s \rightarrow liv1} &= 1 - e^{\alpha+\gamma} \end{aligned}$$

Che permettono di riscrivere la (13) nella seguente forma:

$$C(n) = C^{max} e^{n\alpha} [f_{liv1} + f_{liv2} e^{n\beta} + f_s (1 - e^{n\gamma}) \frac{1 + e^{\alpha+\gamma}}{e^\alpha - e^{\alpha+\gamma}}] \quad (18)$$

Le formule (17) e (18) verranno analizzate più avanti, quando saranno adattate ai nostri dati sperimentali. I risultati riportati negli studi di Michelusi [33][34] e Risse [35] dimostrano che i modelli stocastici possono rappresentare in maniera adeguata i fenomeni di degrado delle batterie.

4.3 Applicazione ai risultati sperimentali

In questa sezione useremo alcuni degli approcci presentati nei paragrafi precedenti per interpretare i risultati ottenuti e ne discuteremo le implicazioni, sia da un punto di vista matematico che fisico.

4.3.1 Modello di Dakin

In questa sezione faremo riferimento al modello di Dakin proposto da Baghdadi *et al.* [27], ed introdotto nel paragrafo 4.2.4. Data la buona concordanza ottenuta nel lavoro fra dati sperimentali e previsioni del modello e data la generalità dell'approccio proposto, abbiamo applicato l'equazione (10) ai nostri dati.

Abbiamo analizzato dapprima il caso delle batterie ciclata a diverso DOD. In Figura 18 abbiamo riportato il logaritmo naturale della capacità relativa (ovvero la capacità normalizzata al suo valore iniziale) $-\ln\left(\frac{\xi(t)}{\xi_0}\right) = kt^\alpha$ in funzione del numero di giorni di ciclaggio. È immediato osservare che l'andamento è non lineare in tutti e tre i casi. In particolare, per quanto riguarda la batteria no. 6 (DOD=40%) non è possibile neanche identificare una curva, poiché, sulla base della teoria di Palmgren-Miner su cui si basa l'approccio di Dakin usato, la validità dell'approccio presuppone una funzione di fatica (che in questo contesto coincide con la curva di invecchiamento) strettamente monotona. È quindi evidente che non può essere applicata nel nostro caso alla prima fase di ciclaggio delle batterie, quando si osserva una crescita della capacità (zona coincidente con valori negativi del logaritmo in Figura 18).

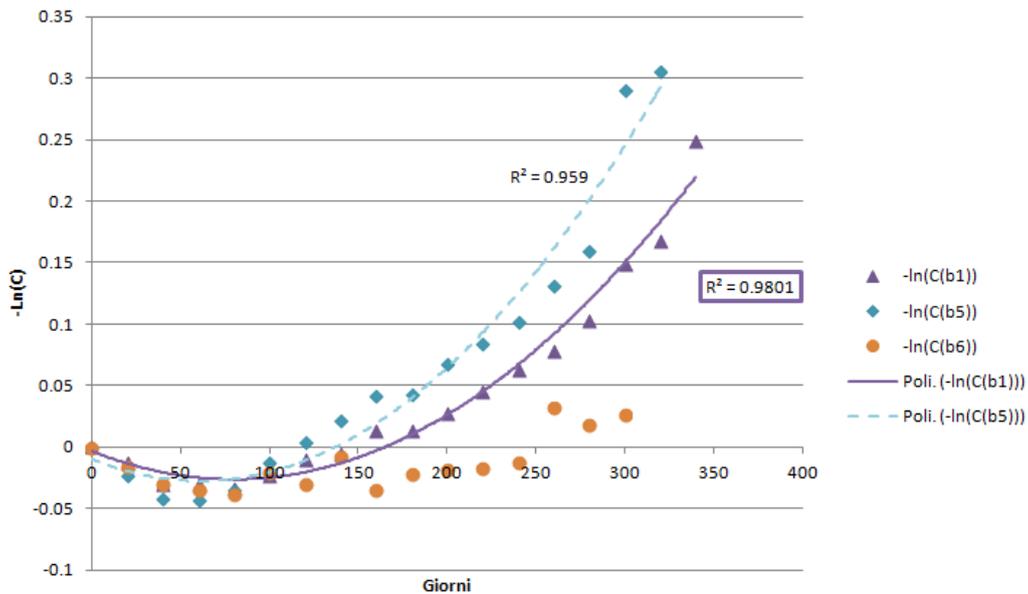


Figura 18: Logaritmo delle capacità normalizzate in funzione del numero di giorni per le batterie no. 1, 5 e 6

In un analogo caso riportato in [27], per determinare il valore di α gli autori hanno preso il logaritmo delle quantità riportate nella formula (10) (con opportuno segno), ovvero hanno utilizzato la formula:

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{\xi(t)}{\xi_0}\right)\right) = \alpha \ln(t) + \ln(k) \quad (19)$$

Il risultato è riportato nel grafico di Figura 19, dove la batteria b6 è stata omessa per la scarsa significatività delle misure utilizzabili (ricordiamo che devono essere esclusi i valori negativi del grafico di Figura 16).

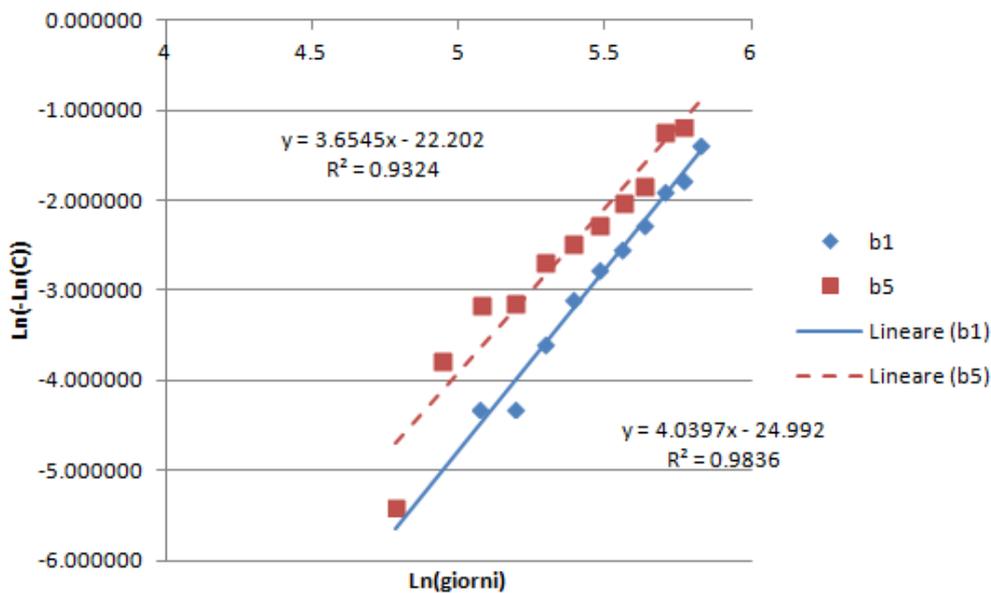


Figura 19: Determinazione dei parametri α per le batterie b1 e b5

I risultati mostrano un buon accordo con un andamento lineare che permette di identificare un valore di α e k. In particolare, per determinare il valore della velocità di degradazione, determiniamo il valore medio di α per le due curve, $\alpha=3.8$, e rappresentiamo il logaritmo della capacità normalizzata in funzione del tempo elevato a questo esponente, vedi Figura 20.

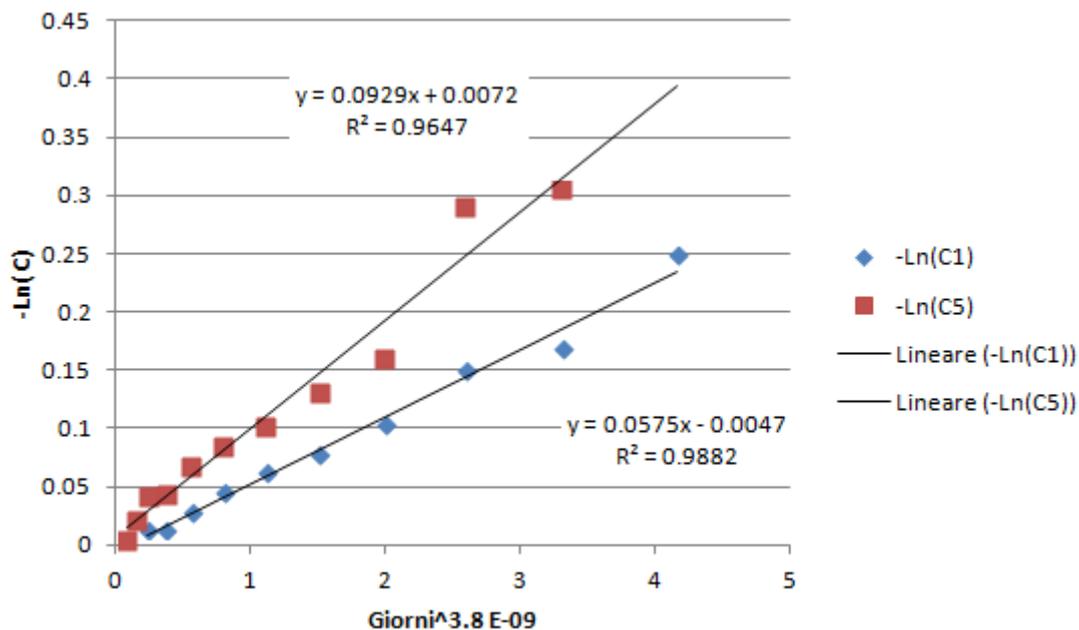


Figura 20: Determinazione della velocità di degradazione k

Confrontando i valori di k, dati dalla pendenza della retta, si nota che il coefficiente ha un valore più alto per la batteria no. 5 rispetto alla batteria no. 1, come atteso. I valori ottenuti per α sono di un ordine superiore rispetto a quelli ottenuti nell'articolo di Baghdadi. Questo implica che nel nostro caso il degrado è molto più rapido che nel caso studiato nell'articolo. Ciò può essere attribuito alla maggiore gravosità di cicli

proposti nel nostro esperimento. L'andamento generale sembra però in accordo con la teoria della fatica, almeno per quanto riguarda la zona di decrescita monotona della capacità.

Analizziamo ora i risultati ottenuti nel caso delle batterie sottoposte a diversa corrente. In Figura 21 viene mostrato l'andamento del logaritmo (cambiato di segno) della capacità normalizzata in funzione del tempo, che anche in questo caso è evidentemente non lineare. Sono state escluse, come nel caso precedente, le zone in cui l'andamento delle capacità è crescente.

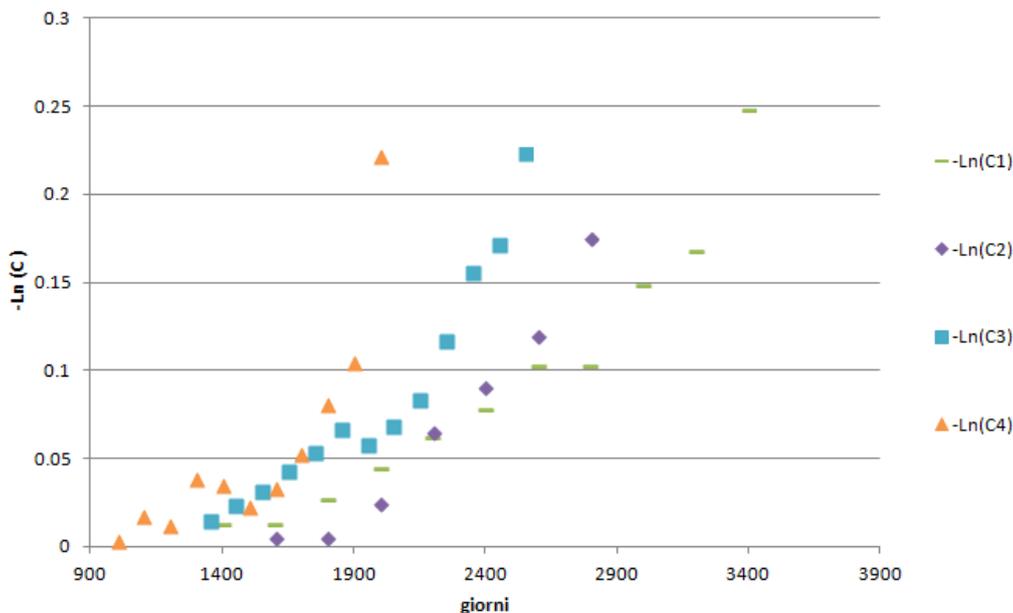


Figura 21: Logaritmo delle capacità normalizzate in funzione del numero di giorni per le batterie no. 1, 2, 3 e 4

Analogamente a quanto nel caso di differenti profondità di scarica, riportiamo su un grafico il logaritmo delle precedenti quantità, al fine di determinare il valore di α . L'andamento è riportato in Figura 22.

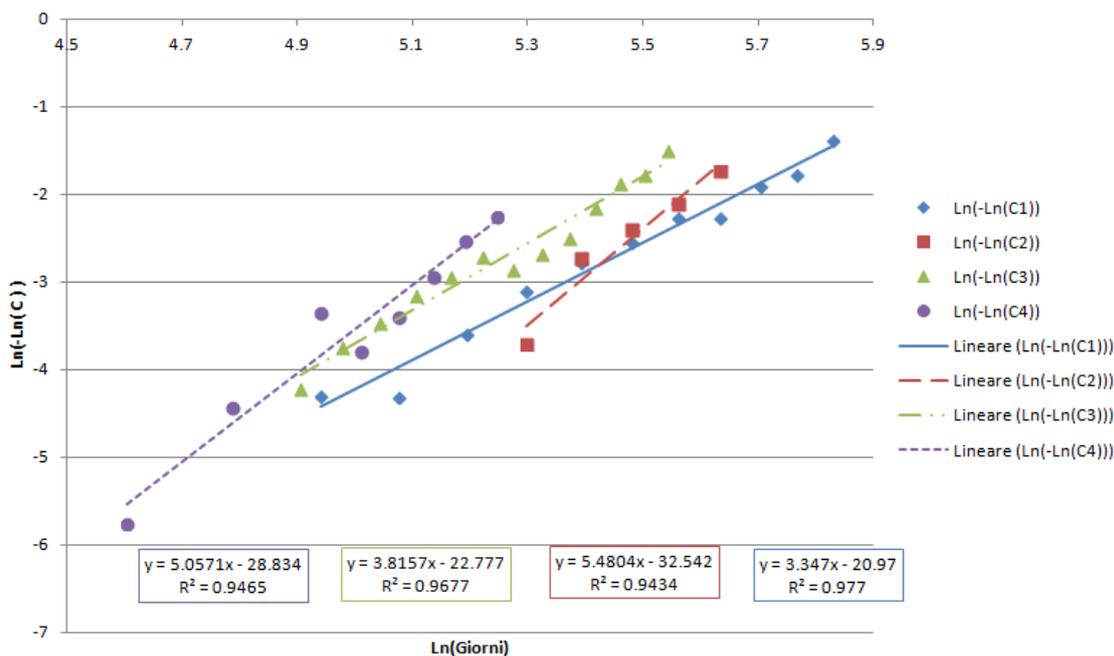


Figura 22: Determinazione dei parametri α per le batterie b1, b2, b3 e b4

Si può vedere che il valore di R^2 non è molto vicino ad 1 in particolare per le celle no. 2 e no. 4, e soprattutto è difficile individuare un andamento per il valore di α in funzione dell'intensità della corrente di scarica. Questa eccessiva variabilità rende poco significativo il processo di trovare la media di α per determinare il valore di k . Si potrebbe ipotizzare che i valori ottenuti per le batterie 2 e 4 riflettano anche una "debolezza" intrinseca delle celle stesse. Per poter però validare o meno questa ipotesi avremmo bisogno di un numero maggiore di prove. Mentre non è possibile dare un giudizio sulla validità dell'approccio al problema generale della stima della durata di vita, possiamo dire che per il presente caso e in altre situazioni in cui il numero di prove vuole o deve essere limitato, l'approccio risulta essere troppo sensibile ad eventuali errori casuali e sistematici.

4.3.2 Approccio di Markov

L'approccio di Markov che è stato scelto per essere applicato al nostro caso è un adattamento del modello proposto da Risse et al [35], che abbiamo scelto per la sua generalità. Abbiamo adattato il modello ai nostri esperimenti, riducendo il numero di fasi a tre: infatti, la fase che corrisponde alla formazione dell'interfaccia fra isolante e catodo nella batteria non rientra nelle nostre misurazioni delle variazioni di capacità. Il nostro modello si semplifica in tre stati: dormiente, attivo, morto; e tre fasi: dormiente, attiva, morta. Lo stato generico che descrive il sistema dopo un numero n di cicli è dato da:

$$\vec{f}_n = \{f_l(n), f_s(n), f_d(n)\}^T \quad (19)$$

Il processo di Markov descrive l'evoluzione delle frazioni $f_i(n)$ del sistema in ognuno degli stati dopo un ciclo di carica e scarica. Ad ogni passo, ogni fase A evolve nella fase B con probabilità $P(A \rightarrow B|A)P(A)$, dove $P(A) \stackrel{\text{def}}{=} f_A(n)$ è la probabilità di trovare il sistema nello stato A e coincide con la frazione del sistema che si trova in quello stato. $P(A \rightarrow B|A) \triangleq k_{A \rightarrow B}$ è la probabilità condizionale che il sistema passi dallo stato A allo stato B. Il sistema evolve in accordo con la matrice di transizione:

$$T = \begin{pmatrix} 1 - k_{l \rightarrow d} & k_{s \rightarrow l} & 0 \\ 0 & 1 - k_{s \rightarrow l} & 0 \\ k_{l \rightarrow d} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Partendo da uno stato iniziale $\vec{f}_0 = \{f_{l,0}, f_{s,0}, f_{d,0}\}^T$, lo stato dopo n cicli è dato da:

$$\vec{f}_n = T \vec{f}_{n-1} = T^n \vec{f}_0. \quad (21)$$

Tenendo conto della definizione di fase attiva, dormiente e morta, si deduce che la capacità misurata è proporzionale alla frazione del sistema nella fase attiva. Applicando la formula (16), la fase attiva dopo n cicli è data da:

$$P_{\text{live}}(n) = f_{l,0}(1 - k_{l \rightarrow d})^n + f_{s,0}k_{s \rightarrow l} \left(\frac{(1 - k_{l \rightarrow d})^n - (1 - k_{s \rightarrow l})^n}{k_{s \rightarrow l} - k_{l \rightarrow d}} \right) \quad (22)$$

Estraiamo i valori dei parametri della (22) dai dati misurati per la capacità relativa applicando l'interpolazione con regressione lineare.

Nella Tabella 8: Parametri dell'equazione (22) per le batterie no. 1, 2, 3 e 4 riportiamo i valori ottenuti per le batterie sottoposte ai test vita con diversa intensità di corrente di scarica.

Tabella 8: Parametri dell'equazione (22) per le batterie no. 1, 2, 3 e 4

No. cicli	B1	B2	B3	B4
$f_{l,0}$	1.003	1.005	1.003	1.001
$f_{s,0}$	1.287	1.36	1.293	1.295
$k_{l \rightarrow d}$	0.000316	0.000361	0.0004008	0.0004349
$k_{s \rightarrow l}$	0.0003177	0.0003521	0.000401	0.0004256
R^2	0.9724	0.9731	0.9612	0.8779

I valori di R^2 non sono molto vicini ad 1, ed il valore peggiore si registra per la batteria no. 4. Tuttavia, se si analizza l'andamento dei risultati ottenuti per i parametri, si nota che l'andamento è in linea con l'interpretazione dei risultati dal punto di vista fisico. Infatti, dalla Figura 23 è possibile vedere che i parametri $f_{l,0}$ e $f_{s,0}$ (f_l e f_s nel grafico) sono praticamente costanti in tutti i casi. Questo riflette l'omogeneità delle celle testate. Fa eccezione la cella no. 2 che però è quella che ha mostrato un

decadimento improvviso delle prestazioni. Analogamente, l'andamento di $k_{l \rightarrow d}$ riflette il fatto che a C_{rate} più alte la velocità di decadimento è maggiore. Risulta crescente anche la probabilità condizionata $k_{s \rightarrow l}$, ma il suo valore rimane sempre al di sotto di quello di $k_{l \rightarrow d}$

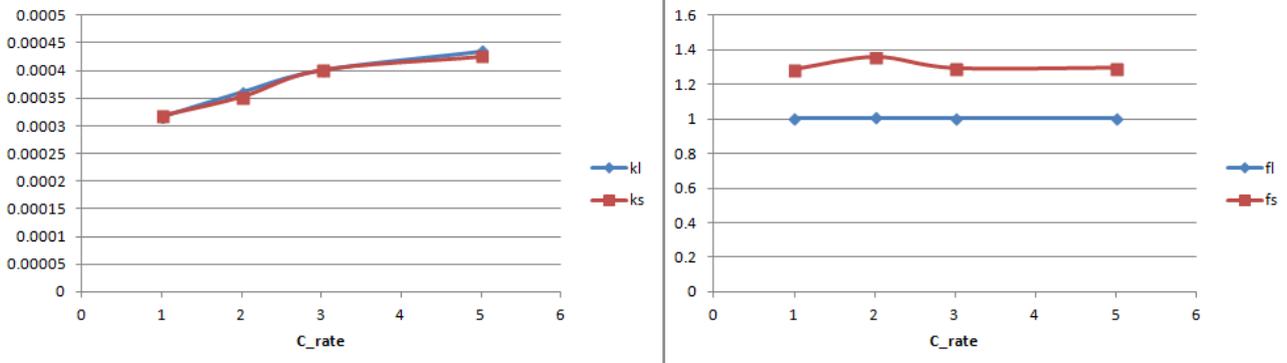


Figura 23: Andamento dei parametri del modello di Markov per le batterie 1-4

Il confronto fra i dati sperimentali e il modello sono riportati in Figura 24 per le batterie no. 1 e 2.

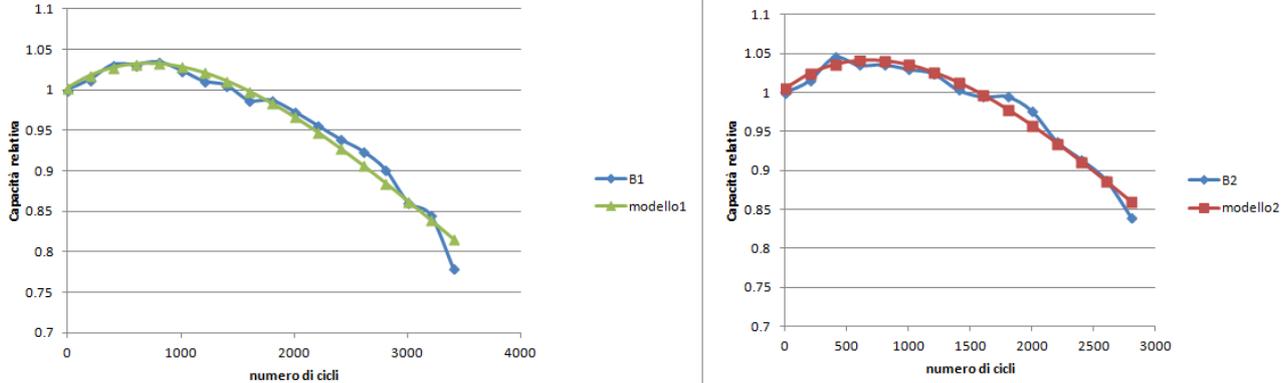


Figura 24: Confronto fra modello di Markov e dati sperimentali

Riportiamo per completezza anche i dati relativi alle batterie ciclata con diverse profondità di scarica. In Tabella 9 e in Figura 25 sono riportati i valori dei parametri del modello per le batterie no. 1, 5 e 6, calcolati in funzione del numero di cicli, e in

Tabella 10 e Figura 26, in funzione della carica cumulativa. Anche in questo caso, le frazioni $f_{l,0}$ e $f_{s,0}$ sono praticamente costanti nei tre casi e $k_{l \rightarrow d}$ aumenta all'aumentare della profondità di scarica. I valori per la batteria no. 6 sono tuttavia indicativi, poiché la batteria è ancora nella fase iniziale del processo di degrado. Si può notare inoltre come lo scostamento fra i risultati della batteria no. 6 e le no. 1 e 5 siano più marcati quando si considera come variabile indipendente la capacità cumulativa invece del numero di cicli. Questo accentuarsi dello scostamento è in linea con quanto ottenuto già dall'osservazione dell'andamento della capacità (cfr. Figura 7 e Figura 9).

Tabella 9: Parametri dell'equazione (22) per le batterie no. 1, 5 e 6

(ncicli)	B1	B5	B6
fl	1.003	1.001	1.009
fs	1.287	1.292	1.27
kl	0.000316	0.0004766	2.93e-05
ks	0.0003177	0.0004811	2.954e-05
R ²	0.9724	0.9546	0.7672

Tabella 10: Parametri dell'equazione (22) in funzione della capacità cumulativa per le batterie 1, 5 e 6

(AhThr)	B1	B5	B6
fl	1.006	1.009	1.006
fs	1.259	1.27	1.005
kl	2.573e-05	2.93e-05	1.379e-05
ks	2.611e-05	2.954e-05	1.801e-05

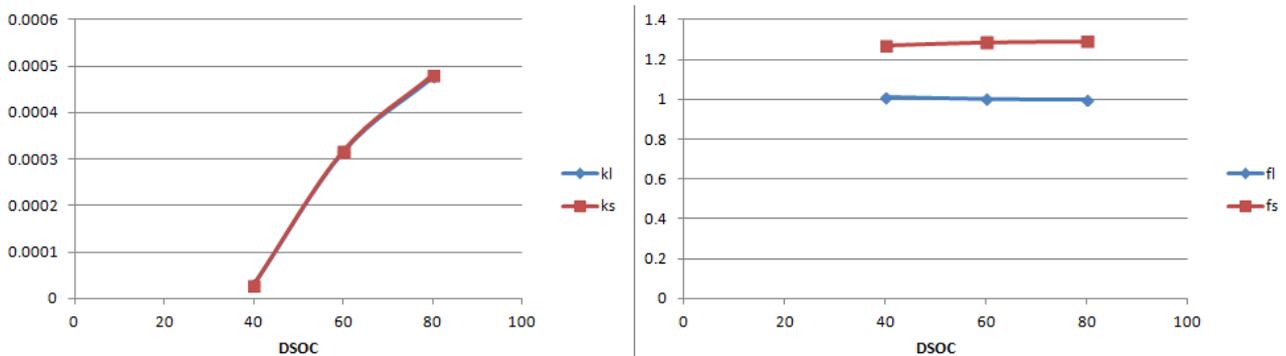


Figura 25: Andamento dei parametri del modello di Markov per le batterie 1, 5 e 6

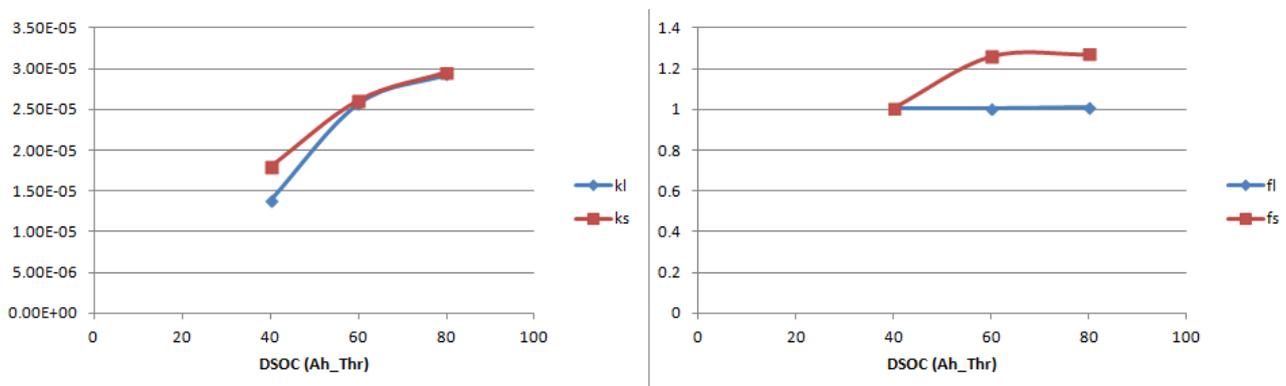


Figura 26: Andamento dei parametri del modello di Markov per le batterie 1, 5 e 6 in funzione della carica cumulativa

Con l'aumentare dei dati a disposizione per le prove vita in corso (celle no.6, 7 e 8), saranno disponibili altri dati per poter testare la validità del modello, che però dimostra una buona robustezza rispetto alle incertezze introdotte da un numero così limitato di prove.

L'espressione analitica per la probabilità di transizione (22) introduce delle singolarità spurie che possono rendere difficile il processo di determinazione dei parametri. Infatti, dai risultati, i valori di $k_{s \rightarrow l}$ e $k_{l \rightarrow d}$ sono molto vicini. Per cercare di ovviare a possibili fenomeni di divergenza numerica, interpoliamo i dati utilizzando l'espressione che si ottiene al limite $k_{s \rightarrow l} \rightarrow k_{l \rightarrow d}$. L'espressione (22) si riduce nel passaggio al limite alla seguente:

$$\lim_{k_{s \rightarrow l} \rightarrow k_{l \rightarrow d}} P_{live}(n) = f_{l,0}(1 - k_{s \rightarrow l} + \varepsilon)^n + n f_{s,0} k_{s \rightarrow l} (1 - k_{s \rightarrow l})^{n-1} \quad (23)$$

dove ε è una costante infinitesima. Per confronto con quanto ottenuto usando la formula (22), in Tabella 11 riportiamo i valori dei parametri dell'equazione (23). Come si può notare, c'è un lieve miglioramento nei

valori di R^2 . I parametri ottenuti risolvendo l'equazione (23) sono in accordo con quelli ottenuti precedentemente.

Tabella 11: Parametri dell'equazione (23) per le batterie no. 1, 2, 3 e 4

(ncicli)	B1	B2	B3	B4
fl	0.9967	0.9975	0.9944	1.01
fs	1.316	1.358	1.326	1.248
kl = ks+ε	0.000322+ 5.033e-07	0.0003651+ 4.862e-07	0.0004117+ 3.588e-07	0.000417+3.207e-06
ks	0.000322	0.0003651	0.0004117	0.000417
R ²	0.9733	0.9748	0.9628	0.9054

Anche per le batterie sottoposte a cicli vita con diversa profondità di scarica otteniamo risultati compatibili con quelli precedenti, come si può dedurre dai valori riportati in Tabella 12 e Tabella 13.

Tabella 12: Parametri dell'equazione (23) per le batterie no. 1, 5 e 6 in funzione del numero di cicli

(ncicli)	B1	B5	B6
fl	0.9967	1.003	1.006
fs	1.316	1.302	1.274
kl = ks + ε	0.000322 + 5.033e-07	0.0004794 +3e-07	0.000126 +7.697e-08
ks	0.000322	0.0004794	0.000126
R ²	0.9733	0.9547	0.7658

Tabella 13: Parametri dell'equazione (23) per le batterie no. 1, 5 e 6 in funzione della capacità cumulativa

(AhThr)	B1	B5	B6
fl	0.9967	1.003	1.006
fs	1.326	1.316	1.288
kl = ks + ε	2.684e-05 +3.121e-07	2.997e-05 +4.286e-07	1.575e-05 +2.362e-07
ks	2.684e-05	2.997e-05	1.575e-05

In particolare, per quanto riguarda i parametri della (23) espressi in funzione della capacità cumulativa, si può notare un andamento più regolare rispetto a quanto ottenuto per l'espressione (22), come si vede in Figura 27.

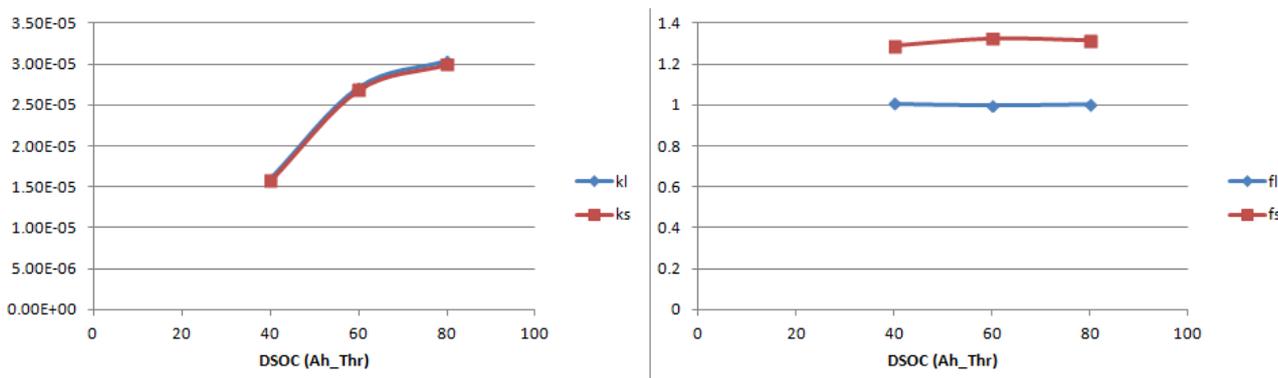


Figura 27: Andamento dei parametri dell'equazione (23) per le batterie 1, 5 e 6

L'approccio di Markov utilizzato presenta quindi una buona stabilità e ha mostrato per i parametri andamenti monotonic, di più facile utilizzo in una prospettiva di interpolazione dei risultati.

4.3.3 Adattamento del modello KBM

Il modello di Markov presentato nel precedente paragrafo trova una corrispondenza analitica in un modello di tipo cinetico modificato. Il modello di Figura 17, pensato per un ciclo di scarica della batteria, viene così modificato per modellare la durata di vita della batteria ricaricabile:

- la carica legata rappresenta l'equivalente della carica dormiente del modello di Markov.
- La variabile k è la velocità di attivazione della carica dormiente.
- R_0 viene sostituito con una nuova variabile k_2 che rappresenta la velocità di degrado della carica disponibile (l'equivalente della probabilità di transizione dallo stato attivo allo stato morto del modello di Markov).
- La capacità misurata è proporzionale alla carica disponibile.

Con queste ipotesi, possiamo descrivere la durata di vita della batteria con il sistema di equazioni differenziali del modello cinetico:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = -k_2 y_1(t) + k(h_2(t) - h_1(t)) \\ \frac{dy_2}{dt} = -k(h_2(t) - h_1(t)) = -k\left(\frac{y_2}{1-c} - \frac{y_1}{c}\right) \end{cases} \quad (24)$$

Risolvendo il sistema di equazioni (24) con la condizione iniziale $y_1(0) = 1$, dove y_1 rappresenta quindi la capacità relativa della batteria, si ottengono le soluzioni:

$$y_1(t) = \frac{1}{2\sqrt{a^2 - 4b}} \left[(dc(c-1) + k(2c-1) + 2ckf_1) \left(e^{\frac{(-a-\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} - e^{\frac{(-a+\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} \right) + \sqrt{a^2 - 4b} \left(e^{\frac{(-a-\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} + e^{\frac{(-a+\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} \right) \right] \quad (25a)$$

$$y_2(t) = \frac{1}{2\sqrt{a^2 - 4b}} \left[(2k(1-2c) + cdf_1(1-c) + kf_1(1-2c)) \left(e^{\frac{(-a-\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} - e^{\frac{(-a+\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} \right) + \sqrt{a^2 - 4b} f_1 \left(e^{\frac{(-a-\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} + e^{\frac{(-a+\sqrt{a^2-4b})t}{2c(c-1)}} \right) \right] \quad (25b)$$

Dove:

$$a = -ck_2(1-c) - k;$$

$$b = c^2 k_2 k(1-c)$$

e f_1 è la seconda condizione al contorno necessaria per la soluzione del sistema di equazioni differenziali. Anche in questo caso, abbiamo estratto il valore dei parametri dai dati sperimentali (cfr. Tabella 14).

Tabella 14: Parametri del modello cinetico modificato

(ncicli)	c	k	k_2	f_1
B1	0.9893	4.037e-06	0.0002732	0.9978
B2	0.9113	3.093e-05	0.0003826	1.564
B3	0.9022	3.793e-05	0.0004314	1.549
B4	0.9162	3.883e-05	0.0005159	1.541
B5	0.9322	3.212e-05	0.0005017	1.457
B6	0.8017	8.781e-05	4.426e-05	0.4626

La grandezza che ha un immediato significato fisico è k_2 , che rappresenta la velocità di degrado della batteria. Questa grandezza aumenta con l'aumentare dell'intensità degli stress applicati, come mostrato in Figura 28, coerentemente con quanto atteso. L'interpretazione del parametro k non ha un significato fisico diretto. In un parallelo con il modello di Markov, si trova corrispondenza nel parametro $k_{S \rightarrow I}$. In questa ottica, anche nel caso del modello cinetico si trova un incremento del parametro con l'intensificarsi degli stress. Solo nel caso della batteria no. 6 il parametro mostra una inversione di tendenza. Tuttavia in questo caso, il valore di R^2 è particolarmente basso: in effetti, la batteria no. 6 non ha ancora raggiunto la condizione di fine vita.

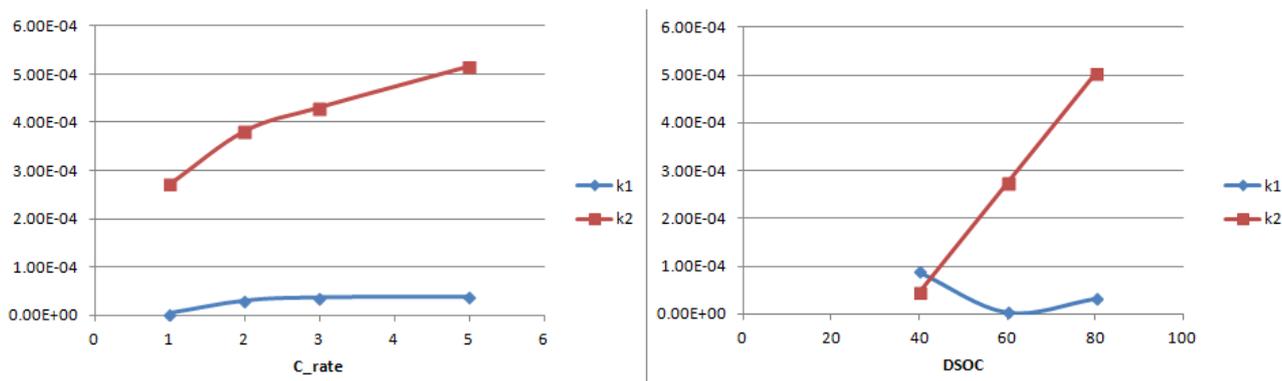


Figura 28: Andamento dei parametri del modello cinetico modificato

5 Conclusioni

Nel presente studio sono stati presentati i risultati di prove vita volte a determinare gli effetti che alcuni fattori di stress hanno sulla durata di vita ciclabile (cycle life) delle batterie litio-ione, quali la profondità di scarica e la corrente di scarica. In particolare, in questo studio abbiamo analizzato delle celle che usano la tecnologia basata sull'ossido di litio Nichel Cobalto Manganese (NCM) per la realizzazione dell'elettrodo positivo e grafite all'elettrodo negativo. Essendo le tecnologie di costruzioni di anodo e catodo fondamentali nel processo di degrado delle celle litio-ione, i risultati ottenuti nel corso dello studio valgono strettamente solo per la tecnologia analizzata.

Alcune delle batterie sotto sperimentazione hanno raggiunto il fine vita, ovvero la loro capacità si è ridotta all'80% del valore iniziale. In un caso, la batteria ha mostrato un brusco calo delle prestazioni e un rigonfiamento dell'involucro esterno, per cui la prova vita è stata interrotta. I risultati ottenuti sono comunque in linea con quanto noto in letteratura scientifica, ovvero un più veloce degrado delle batterie sottoposte ad alte correnti di scarica e a profondità di scarica maggiori. Altre batterie sono ancora in prova, in attesa di raggiungere la condizione di fine vita.

Gli andamenti delle curve di degrado ottenute sono interpolabili con delle funzioni polinomiali del secondo grado. Tuttavia non è possibile estrarre dall'andamento dei coefficienti di queste equazioni una chiara tendenza al variare dell'intensità degli stress. Si è quindi pensato di analizzare i risultati applicando differenti approcci. L'intento è quello di selezionare una metodologia che permetta delle stime di vita ragionevoli anche con un numero limitato di prove a disposizione.

In particolare, ci siamo concentrati sulla teoria della fatica dei materiali, in quanto ha dimostrato delle buone capacità di previsione in alcuni studi. Tuttavia i nostri risultati non sono stati incoraggianti. Questo potrebbe essere dovuto alle differenze intrinseche di esecuzione dei test di vita: in entrambi gli studi che applicavano la teoria della fatica le sollecitazioni erano di tipo impulsivo (o sinusoidale) di breve durata. Esiste inoltre una questione di natura matematica che limita l'applicazione della teoria alle funzioni di degrado strettamente monotone, cosa che non si verifica nel nostro caso, almeno nella parte iniziale della vita della batteria.

Il secondo approccio è di tipo stocastico. In particolare, il modello si basa su un processo Markoviano che descrive l'evoluzione di frazioni del sistema che si trovano in differenti stati. I tre stati possibili sono dormiente, nel quale si trova la carica potenziale ma non direttamente disponibile per il ciclaggio, attivo, in cui si trova la carica disponibile per il ciclaggio, e morto, nella quale la carica non è più disponibile. Quest'ultimo è uno stato assorbitore del sistema, ossia la frazione di sistema che arriva a questo stato non può transire in nessun altro stato.

Questo modello ha mostrato una buona robustezza rispetto alla variabilità dei risultati e sembra un candidato promettente per sviluppare un modello predittivo adatto ad una situazione di bassa ripetibilità.

Infine, abbiamo proposto un adattamento del modello cinetico al caso della durata di vita della batteria, basato su un'analogia con il modello di Markov analizzato. Anche in questo caso, abbiamo ottenuto dei risultati incoraggianti.

Questi risultati devono però essere validati alla luce di altri esperimenti che mettano a disposizione ulteriori dati.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [2] T. Kodama, H. Sakaebe, Present status and future prospect for national project on lithium batteries, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 144-149.
- [3] T. Xu, W. Wang, M. L. Gordin, D. Wang, D. Choi, Lithium-ion batteries for stationary energy storage, *JOM* Volume 62, Issue 9, September 2010, 24-30.
- [4] Technology Roadmap: Electric and Plug-In Hybrid Electric Vehicle, IEA, 2011
- [5] M.R. Jongerden and B.R. Haverkort, "Battery Modeling" University of Twente, Centre for Telematics and Information Technology, Technical Report TR-CTIT-08-01, 2008.
- [6] E. M. Krieger, J. Cannarella, C. B. Arnold, A comparison of lead-acid and lithium-based battery behavior and capacity fade in off-grid renewable charging applications, *Energy*, Volume 60, 2013, Pages 492-500, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.029>.
- [7] Delacourt C., Safari M. (2016) Mathematical Modeling of Aging of Li-Ion Batteries. In: Franco A., Doublet M., Bessler W. (eds) *Physical Multiscale Modeling and Numerical Simulation of Electrochemical Devices for Energy Conversion and Storage*. Green Energy and Technology. Springer, London
- [8] J. Vetter, *et al.*, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, 147 (2005), pp. 269-281.
- [9] N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, "Definizione della procedura sperimentale di invecchiamento delle celle litio-ione", Report RDS/PAR2015/194
- [10] S. M. Rezvanianiani, Z. Liu, Y. Chen, J. Lee, Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility, In *Journal of Power Sources*, Volume 256, 2014, Pages 110-124, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.085>.
- [11] M Doyle, TF Fuller, J Newman, [Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell](#), *Journal of the Electrochemical Society* 140 (6), pp. 1526-1533, 1993
- [12] M Doyle, J Newman, *Journal of Applied Electrochemistry* (1997) 27: 846. <https://doi.org/10.1023/A:1018481030499>
- [13] M Doyle, TF Fuller, J Newman, "Relaxation phenomena in lithium-ion-insertion cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 4, pp. 982 – 990, 1994.
- [14] Ning, Gang, and Branko N. Popov. "Cycle life modeling of lithium-ion batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 151.10 (2004): A1584-A1591.
- [15] P. Ramadass, Bala Haran, Ralph White, Branko N. Popov, Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells, In *Journal of Power Sources*, Volume 123, Issue 2, 2003, Pages 230-240, ISSN 0378-7753, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00531-7)
- [16] Gu, W. B., and C. Y. Wang. "Thermal - electrochemical modeling of battery systems." *Journal of The Electrochemical Society* 147.8 (2000): 2910-2922.
- [17] Uddin, K.; Perera, S.; Widanage, W.D.; Somerville, L.; Marco, J. Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters. *Batteries* **2016**, *2*, 13
- [18] Uddin, Kotub, Perera, Surak, Widanage, Widanalage Dhammika and Marco, James (2015) *Characterising Li-ion battery degradation through the identification of perturbations in electrochemical battery models*. In: *Electric Vehicle Symposium 28 (EVS28)*, Goyang, Korea, 3-5 May 2015
- [19] Jongerden MR, Haverkort BR. Which battery model to use?. *IET software*. 2009 Dec 1;3(6):445-57.

- [20] D. Rakhmatov and S. Vrudhula, "An analytical high-level battery model for use in energy management of portable electronic systems," in Proceedings of the International Conference on Computer Aided Design (ICCAD'01), 2001, pp. 488–493.
- [21] J. Manwell and J. McGowan, "Extension of the kinetic battery model for wind/hybrid power systems," in Proceedings of the 5th European Wind Energy Association Conference (EWEC '94), 1994, pp. 284–289.
- [22] Chin-Yao Chang, Punit Tulpule, Giorgio Rizzoni, Wei Zhang, Xinyu Du, A probabilistic approach for prognosis of battery pack aging, *Journal of Power Sources*, Volume 347, 15 April 2017, Pages 57-68, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.130>.
- [23] M.T. Todinov, Necessary and sufficient condition for additivity in the sense of the Palmgren–Miner rule, *Computational Materials Science*, Volume 21, Issue 1, 2001, Pages 101-110, ISSN 0927-0256, [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(00\)00221-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(00)00221-4)
- [24] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, Life-Prediction Methods for Lithium-Ion Batteries Derived from a Fatigue Approach I. Introduction: Capacity-Loss Prediction Based on Damage Accumulation, *J. Electrochem. Soc.* 2010 volume 157, issue 6, A713-A720
- [25] T. W. Dakin, Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomena, *AIEE Trans.*, 1948
- [26] E. L. Brancato, Insulating aging. A historical and critical review, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol EI-13, No. 4, August 1978
- [27] I. Baghdadi, O. Briat, J.-Y. Delétage, P. Gyan, J.-M. Vinassa, Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach, *Journal of Power Sources*, Volume 325, 2016, Pages 273-285, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.036>.
- [28] C. Chiasserini and R. Rao, "Pulsed battery discharge in communication devices," in Proceedings of the 5th International Conference on Mobile Computing and Networking, 1999, pp. 88 – 95.
- [29] C. Chiasserini and R. Rao, "A model for battery pulsed discharge with recovery effect," in *Wireless Communications and Networking Conference*, 1999, pp. 636 – 639.
- [30] C. Chiasserini and R. Rao, "Improving battery performance by using traffic shaping techniques," *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, vol. 19, no. 7, pp. 1385 – 1394, 2001.
- [31] C. Chiasserini and R. Rao, "Energy efficient battery management," *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, vol. 19, no. 7, pp. 1235 – 1245, 2001.
- [32] V. Rao, G. Singhal, A. Kumar, and N. Navet, "Battery model for embedded systems," in Proceedings of the 18th International Conference on VLSI Design held jointly with 4th International Conference on Embedded Systems Design (VLSID'05). Washington, DC, USA: IEEE Computer Society, 2005, pp. 105–110.
- [33] Michelusi N, Badia L, Carli R, Corradini L, Zorzi M. Impact of battery degradation on optimal management policies of harvesting-based wireless sensor devices. Turin: INFOCOM; 2013. p. 590–4.
- [34] Michelusi N, Badia L, Carli R, Corradini L, Zorzi M. Energy management policies for harvesting-based wireless sensor devices with battery degradation. *IEEE T Commun* 2013;61:4934–47.
- [35] Risse S, Angioletti-Uberti S, Dzubiella J, Ballauff M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: a linear four-state model. *J Power Sources* 2014;267:648–54.