

ENEA

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

Calibrazione online di un modello di invecchiamento per le batterie

M. Ceraolo, G. Lutzemberger, C. Scarpelli



Università di Pisa
DESTEC

RdS/PTR(2021)/195

CALIBRAZIONE ON-LINE DI UN MODELLO DI INVECCHIAMENTO PER LE BATTERIE

M. Ceraolo (UNIFI-DESTEC), G. Lutzemberger (UNIFI-DESTEC), C. Scarpelli (UNIFI-DESTEC)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.7 Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Work package: Mobilità

Linea di attività: LA 2.6 - Accumulatori automotive, calibrazione di un modello di invecchiamento per le batterie

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Calibrazione on-line di un modello di invecchiamento per le batterie"

Responsabile scientifico ENEA: dott.ssa Natascia Andrenacci

Responsabile scientifico UNIFI: Prof. Massimo Ceraolo

Indice

1	EXECUTIVE SUMMARY	4
2	OBIETTIVO	4
3	IMPOSTAZIONE DEL PROBLEMA	5
3.1	DEFINIZIONE DI INVECCHIAMENTO, SOL.....	5
3.2	DEFINIZIONE DI STATO DI CARICA, SOC.....	6
3.3	MODELLO CIRCUITALE A TRE VARIABILITÀ	8
3.4	MODELLO CIRCUITALE A DUE VARIABILITÀ.....	10
3.5	EQUIVALENTE SEMPLIFICATO AI FINI DELL'INVECCHIAMENTO.....	10
4	VALUTAZIONE DELL'INVECCHIAMENTO SU CICLI APPPOSITAMENTE PREDISPOSTI	11
4.1	SETUP SPERIMENTALE E CELLE IN PROVA.....	11
4.2	CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE.....	15
4.2.1	<i>Misura di capacità effettiva</i>	<i>15</i>
4.3	CORRELAZIONE DELLA FORZA ELETTROMOTRICE CON L'INVECCHIAMENTO	17
4.4	RICERCA DI ULTERIORI INDICATORI DI INVECCHIAMENTO	19
4.5	STIMA DELLA RESISTENZA INTERNA (SU CICLI ESPLICITAMENTE PREDISPOSTI).....	21
4.6	MODELLO DI CELLA E CALIBRAZIONE DEI COMPONENTI	25
4.6.1	<i>Definizione del modello circuitale equivalente di cella.....</i>	<i>25</i>
4.6.2	<i>Test sperimentali per l'ottenimento dei parametri del modello di cella</i>	<i>26</i>
4.6.3	<i>Calibrazione dei modelli equivalenti di cella</i>	<i>27</i>
4.6.4	<i>Validazione dei modelli di cella</i>	<i>28</i>
4.6.5	<i>Confronto preliminare fra stima preliminare di resistenza interna stimata su cicli esplicitamente predisposti e calibrazione offline.....</i>	<i>33</i>
5	STIMA DELLO STATO DI INVECCHIAMENTO USANDO CICLI REALISTICI E POSSIBILITÀ DI CALIBRAZIONE ON-LINE	35
5.1	INTRODUZIONE	35
5.2	MODELLO DI SIMULAZIONE DEL VEICOLO	35
5.3	ALGORITMO DI STIMA	39
5.4	RISULTATI E POSSIBILITÀ DI STIMA ONLINE	41
5.5	STIMA OFF-LINE SU RISULTATI DI LABORATORIO	41
6	DETERMINAZIONE ONLINE E "HARDWARE IN THE LOOP"	42
6.1	INTRODUZIONE.....	43
6.2	SCHEMA LOGICO DI RIFERIMENTO	43
6.3	SIMULATORE VEICOLO PRIVO DI BATTERIA.....	44
6.4	CONTROLLORE SW DI BATTERIA	45
6.5	CONTROLLORE HW DI BATTERIA	48
6.6	BATTERIA FISICA	49
6.7	IMPLEMENTAZIONE EFFETTUATA DELLO SCHEMA LOGICO DI RIFERIMENTO	50
6.8	RISULTATI E ANALISI	50
6.9	ULTERIORI OSSERVAZIONI E CONCLUSIONI.....	54
7	CONCLUSIONI	54
	RIFERIMENTI	56
	APPENDICE.....	57
	GRAFICI DEI MULTIPLE STEP TEST ESEGUITI SU TUTTE LE CELLE	57

1 Executive summary

Il presente documento aveva come obiettivo l'individuazione di indicatori online dell'invecchiamento di celle elettrochimiche per uso automotive, e l'individuazione di tecniche che ne consentissero la valutazione durante il normale funzionamento del veicolo.

Di conseguenza, si è proceduto a effettuare quanto segue:

- Dare una definizione dello stato di vita di accumulatori elettrochimici, da usarsi come misura del suo invecchiamento
- Valutare i potenziali strumenti di individuazione di invecchiamento sulla base di modelli circuitali equivalenti
- Effettuare estensive prove sperimentali su tre esemplari di celle a diversi stati di invecchiamento
- Sfruttando i risultati sperimentali individuare, fra le varie possibilità, un indicatore di buona efficacia (resistenza equivalente ai 10 s)
- Individuare tecniche computazionali per misurare la resistenza equivalente ai 10 s direttamente durante il funzionamento del veicolo, mediante simulazioni
- Verificare mediante un simulatore che faceva uso della batteria fisica secondo una tecnica di Hardware-in-the-loop la misurabilità concreta on-line della resistenza equivalente ai 10s.

Si è mostrato come una stima dell'effettivo stato di vita di accumulatori elettrochimici mediante il normale funzionamento del veicolo sia concretamente effettuabile, specialmente quando esso opera in ambito urbano, in quanto il funzionamento in tali condizioni comporta frequenti accelerate e frenate, che implicano andamenti a gradino della corrente che a loro volta consentono una buona stima della resistenza equivalente ai 10s.

Per contro è stato visto come il valore della tensione di circuito aperto ha una dipendenza trascurabile dal livello di invecchiamento (a parità di stato di carica e di temperatura), e non è quindi in grado di dare informazioni significative sull'invecchiamento stesso.

2 Obiettivo

La presente attività ha avuto l'obiettivo di assolvere alle prescrizioni dell'Allegato tecnico dell'Accordo di Collaborazione tra ENEA e il dipartimento DESTEC dell'Università di Pisa sul tema *“Calibrazione online di un modello di invecchiamento per le batterie”*

Nell'allegato tecnico al progetto è definito quanto segue:

Per calibrazione online intendiamo l'utilizzo dei profili di potenza richiesti alla batteria installata a bordo del veicolo, per la ricalibrazione dei parametri costituenti il suo modello matematico. Verranno in particolare studiate le possibilità offerte da questa tecnica di calibrazione in due condizioni:

- Su cicli esplicitamente predisposti. In questo caso, pur senza dover disconnettere la batteria, quest'ultima sarà sottoposta a cicli operativi progettati ai fini di una corretta procedura di calibrazione dei parametri del modello [...]

- Su cicli reali. In questo caso la calibrazione avverrà, per quanto possibile, utilizzando le correnti e tensioni nel normale funzionamento del sistema di accumulo [...]

[...]

Le prove di laboratorio serviranno infine per ricavare dati offline sull'invecchiamento delle batterie, utili a massimizzare l'efficacia delle informazioni ottenute online.

Nel corso dello studio si è ritenuto di discostarsi parzialmente da questo framework, mantenendone ovviamente gli obiettivi e lo spirito, cioè di determinare degli algoritmi utilizzabili nel corso del normale funzionamento del veicolo per stimare lo stato di invecchiamento del sistema di accumulo.

Si è pensato di procedere su due fasi.

1. Valutazione dell'invecchiamento su cicli appositamente predisposti. Questi cicli predisposti saranno applicati in laboratorio; i risultati ricercati con questi test avranno fra l'altro l'obiettivo di fornire basi di informazioni necessarie alla corretta realizzazione della successiva fase 2. In questo caso si tratta di test delle batterie che possiamo chiamare *offline*.
2. Stima dello stato di invecchiamento usando cicli realistici. In quest'ultimo caso le tecniche usate consentono la possibilità di valutare l'invecchiamento dei sistemi di accumulo *online*, cioè durante il normale funzionamento del veicolo, senza quindi dover ricoverare il veicolo in un'officina per poter realizzare dei cicli speciali finalizzati alla calibrazione.

In sostanza si è rinunciato all'idea di poter applicare cicli esplicitamente predisposti alla batteria installata in veicolo (ad es. con veicolo in officina), in quanto risulterebbe di complessa attuazione e scarsa utilità.

Il punto 1 sopra riportato risponde sia alla *valutazione "su cicli esplicitamente predisposti"* che a *"ricavare dati offline sull'invecchiamento delle batterie"* richiesti nell'allegato tecnico.

Il punto 2 risponde alle richieste relative ai cicli reali.

3 Impostazione del problema

3.1 Definizione di invecchiamento, SOL

Come qualsiasi altro oggetto, naturale o artificiale, col trascorrere del tempo e l'effettuazione delle funzioni a cui l'oggetto è preposto, la sua capacità di svolgerle si degrada.

Qualitativamente questo è il fenomeno dell'invecchiamento.

Una definizione quantitativa di invecchiamento per un accumulatore elettrochimico dovrà quindi far riferimento a una o più funzioni espletabili, con qualità misurabile, ad es. l'energia, o la carica, o la potenza continuativa erogabili sotto precise condizioni, rapportata ai valori di tale energia, carica, potenza continuativa erogabili a nuovo, o dei mix di tali valori numerici, possono essere delle definizioni dello *stato di invecchiamento* dell'accumulatore.

Per semplicità nel presente studio si è assunta come definizione la quantità di carica erogabile partendo da piena carica alla corrente e temperatura nominale e fino alla tensione di fine scarica, rapportata alla medesima quantità erogabile dall'accumulatore nuovo. Tale indicatore, adimensionale, è quindi espresso dalla seguente formula:

$$SOL = \frac{Q_{e,01}}{Q_{eBOL}}$$

In cui

$Q_{e,01}$ è la carica erogabile dalla cella da piena carica a fine scarica al suo stato attuale di invecchiamento

$Q_{eBOL,01}$ è la carica erogabile dalla cella nuova (BOL=Beginning-of-Life) da piena carica a fine scarica.

Usualmente la carica erogabile da piena carica a fine scarica è definita *capacità* di un accumulatore e indicata con la lettera *C*. Si può quindi anche scrivere:

$$SOL = \frac{C}{C_{BOL}} \quad (1)$$

L'espressione SOL sta a rappresentare lo "State-Of-Life", usato da molti autori in analogia al SOC, il quale è un valore ben consolidato per indicare lo stato di carica di un accumulatore. Altri autori usano l'acronimo SOH (State-Of-Health), che però appare meno appropriato in quanto rammenta maggiormente problematiche di guasti più che di invecchiamento e non sarà usato nel presente documento.

3.2 Definizione di stato di carica, SOC

Il termine SOC (State-of-Charge) è entrato nell'uso corrente non solo della letteratura tecnico-scientifica, ma anche nel linguaggio giornalistico, come indicatore di quanto è carico un accumulatore.

Una sua definizione grossolana è semplice, in quanto esso può essere definito con un indicatore percentuale di quanto un accumulatore è carico, pari quindi a 0% ad accumulatore completamente scarico, 100% quando esso è completamente scarico.

Se si vuole procedere con una definizione quantitativa e rigorosa, appaiono invece molte difficoltà.

Partiamo dal presupposto che la condizione di accumulatore interamente carico è meglio definita di quella di accumulatore completamente scarico. È infatti cosa nota che se si

scarica un accumulatore, pur in condizioni termostate ad una certa corrente di scarica, fino ad una certa tensione di fine scarica, e poi lo si lascia riposare, risulterà possibile erogare successivamente ancora ulteriore carica.

Un accumulatore completamente carico è invece più semplicemente identificabile, applicando ad esso, a fine carica, una tensione costante fino a che la corrente che esso assorbe non scenda al di sotto di una soglia prefissata, ad es. un centesimo o un millesimo della corrente nominale.

Lo stato di carica, SOC, essendo un indicatore normalizzato, può essere definito quindi con le seguenti formule:

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{C} \quad SOC\% = 100 \left(1 - \frac{Q_e}{C}\right)$$

In cui:

- Q_e è la carica estratta, a partire da cella completamente carica
- C è la "capacità" dell'accumulatore

Si pone il problema di cosa assumere per capacità C . Infatti, la capacità dell'accumulatore, intesa come carica erogabile a partire dalla condizione di piena carica, dipende molte grandezze. Nel caso di scarica a corrente costante si può assumere la dipendenza dalle seguenti tre grandezze: corrente di scarica, temperatura, SOL.

In molti contesti il SOC è definito con riferimento alla capacità nominale:

$$SOC_n = 1 - \frac{Q_e}{C_n} \quad (2)$$

In questo caso la definizione è ben posta, in quanto sono note le condizioni per la misura della capacità nominale C_n e della carica estratta Q_e : si parte da cella a piena carica, si scarica a corrente costante in condizioni termiche prefissate (ad es. con cella da 24 h a 25°C, in ambiente termostato a 25°C).

Però tale definizione è tutt'altro che scevra da problemi. Ad es. se si scarica attraverso una corrente inferiore a quella nominale, la capacità estraibile è superiore a quella nominale, e SOC_n assume a fine scarica, un valore negativo, che appare di confusa o difficile interpretazione.

In altri casi si preferisce usare il SOC al profilo di scarica attuale:

$$SOC_a = 1 - \frac{Q_e}{C_a}$$

In questo caso si valuta la carica estratta con un profilo di scarica qualunque, rapportandola alla capacità complessivamente erogabile (fino alla tensione di fine scarica), con un profilo di corrente analogo a quello attuale. Se ad es. stiamo scaricando a una corrente pari alla metà di quella nominale, anche C_a dovrà essere la capacità erogabile alla metà della corrente nominale. Questa definizione scherma (salvo difficoltà pratiche qui di

minore rilevanza) dall'eventualità di poter raggiungere SOC negativi, ma fornisce un'indicazione di peggior interpretazione intuitiva. Altre soluzioni sono possibili (ad es. SOC rispetto alla capacità erogabile con corrente infinitesima), ma sono ancora più marginali in letteratura e non si discutono qui oltre.

La difficoltà nella definizione del SOC finora commentata diviene ancora più ampia se si considera l'intero ciclo di vita dell'accumulatore. Man mano che l'accumulatore invecchia, la sua capacità di erogare carica si deteriora, e ci si chiede come questo debba essere considerato nella definizione di SOC.

Se anche ci si vuole limitare alla definizione di SOC più semplice, quella riportata in (2), occorre chiedersi se C_n debba essere la capacità estraibile in condizioni nominali a batteria nuova, oppure a batteria invecchiata.

In anni recenti si è affermata la prassi, anche da parte dei costruttori di auto, di tentare di esprimere il SOC rispetto allo stato attuale di vita dell'accumulatore. Questa scelta verrà adottata anche nella presente relazione. Pertanto, si userà la seguente definizione di SOC:

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_{na}} \quad (3)$$

Quindi:

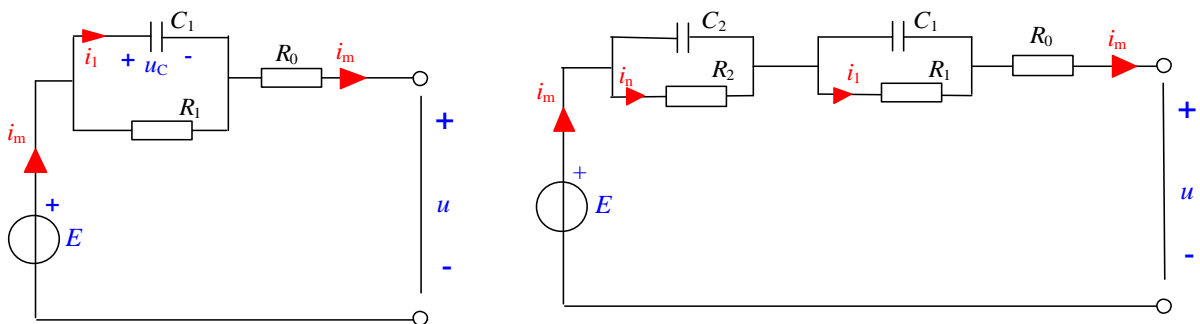
intendiamo per SOC il complemento a 1 del rapporto fra la capacità estratta nelle condizioni attuali e quella estraibile dalla cella, al livello attuale di invecchiamento (SOL), per scarica alla temperatura e alla corrente nominale.

Ovviamente C_{na} è una funzione del SOL.

3.3 Modello circuitale a tre variabilità

Nel corso degli ultimi anni si è consolidata una rappresentazione circuitale degli accumulatori elettrochimici, che, associato alle relazioni costitutive degli elementi circuitali, ne costituisce un modello matematico.

Ad es. in [5] sono proposti modelli a due diversi livelli di complessità e dettaglio:



Per la definizione del comportamento elettrico di accumulatori elettrochimici rappresentati mediante i circuiti riportati qui sopra, occorre ovviamente aggiungere ad essi le relazioni costitutive degli elementi circuitali.

Occorre osservare che in generale tutti gli elementi presenti nei circuiti qui sopra riportati (resistenze, forze elettromotrici, capacità) dipendono in generale, per una cella ad un certo stato di vita, sia dalla temperatura della cella (supposta per semplicità uniforme) che dallo stato di carica.

Esempi di tali dipendenze sono riportate in letteratura per vari tipi di batteria (ad es. per le batterie al piombo nell'articolo [5], il cui autore è il responsabile del presente documento, che vanta oltre 480 citazioni).

Man mano che la cella invecchia, si può pensare in generale che tutti i parametri del circuito si possano modificare, ottenendo, ad esempio per il circuito a due costanti di tempo, la seguente rappresentazione:

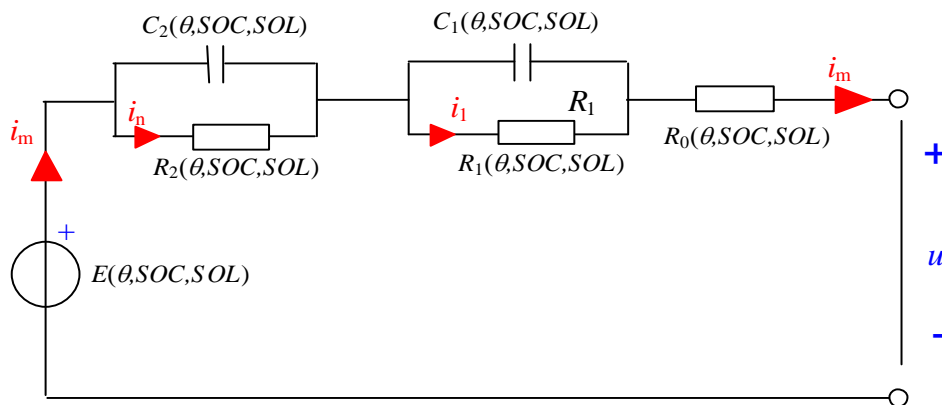


Figura 1. Rappresentazione circuitale di cella elettrochimica con evidenziazione delle dipendenze.

Seguendo l'approccio circuitale alla modellazione, possedere un modello dell'accumulatore comprensivo dell'invecchiamento significa conoscere, con formule o tabelle, tutte le espressioni funzionali presenti nel precedente circuito.

Sebbene in linea teorica potrebbero essere concepibili dei test sperimentali in grado di caratterizzare i valori di E , R_0 , R_1 , R_2 , C_1 , C_2 , in funzione di tutte le grandezze da cui dipendono, nella pratica e senza rilevanti espedienti semplificativi, questo risulta impossibile.

Si possono però concepire le seguenti semplificazioni:

1. Si può pensare di studiare il modello una temperatura alla volta. Per far questo si provano le celle in ambienti termostatati. È evidente che la temperatura interna della cella, in generale è un campo tridimensionale, e le temperature interne sono differenti da quella dell'ambiente in cui la cella è posta. Però la temperatura dell'ambiente impone dei significativi vincoli alla temperatura media dell'interno della cella. Quindi, in via semplificativa, è invalsa la pratica sperimentale di effettuare prove delle celle in ambiente termostatato, associando i parametri presenti nel circuito di Figura 1 alla

temperatura dell'ambiente in luogo di quella interna della cella. Correttivi a questo approccio possono essere introdotti considerando la temperatura dell'involucro della cella, misurata a contatto, e la temperatura dei pin di connessione con l'esterno¹.

2. Si può ipotizzare che esista una reale dipendenza dal SOL solo di una parte degli elementi circuitali mostrati in Figura 1, o di un mix di essi.

3.4 Modello circuitale a due variabilità

Possiamo rimuovere la dipendenza dalla temperatura, per effetto delle valutazioni di cui al punto 1 alla fine del par. 3.3, e analizzare il circuito di Figura 1 secondo lo schema riportato in Figura 2.

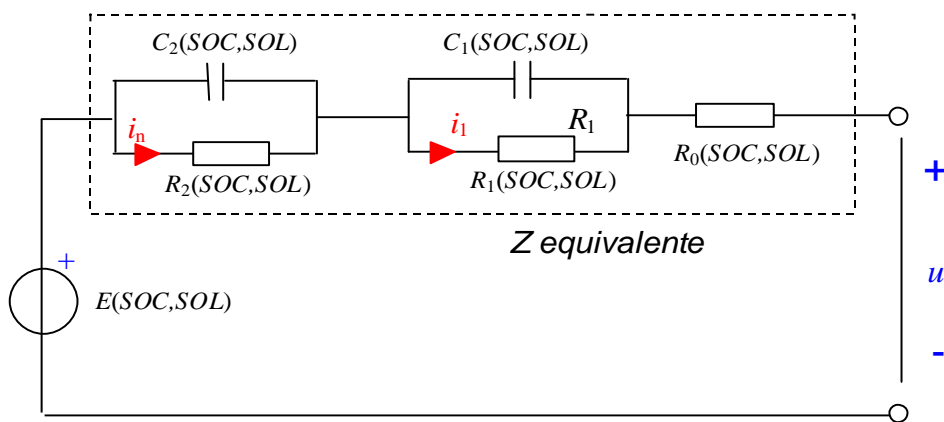


Figura 2. Circuito con eliminazione della dipendenza della temperatura ed equivalente dell'impedenza interna.

In sostanza si riduce il circuito a una forza elettromotrice e un equivalente della impedenza interna.

3.5 Equivalente semplificato ai fini dell'invecchiamento

Per mettere in pratica le considerazioni svolte al punto 2 alla fine del par. 3.3, si è scelto di effettuare la valutazione dell'invecchiamento, mediante il SOL, con riferimento al circuito equivalente semplificato riportato nella seguente Figura 3

¹ La temperatura del morsetto presenta il vantaggio di consentire l'accesso alla temperatura interna attraverso un reoforo metallico, ad alta conducibilità termica. Per contro, però, durante il funzionamento della cella tale reoforo è soggetto all'attraversamento di corrente, che produce calore per effetto joule, con l'effetto di avere una temperatura che può essere significativamente superiore a quella dell'interno della cella.

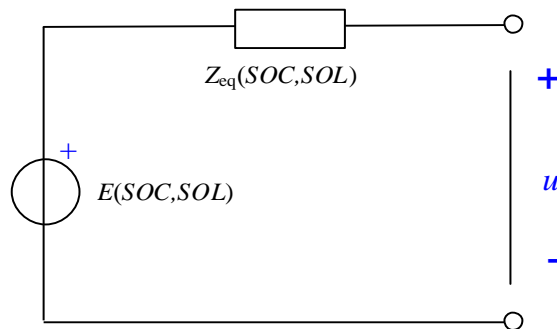


Figura 3. Circuito equivalente semplificato ai fini dell'invecchiamento.

L'impedenza è ovviamente in generale funzione, oltre che di SOC e SOL della variabile di Laplace.

La stima della forza elettromotrice può essere valutata con il circuito a vuoto, ovvero dopo un lungo periodo in cui la corrente è nulla, e la tensione ai morsetti si è stabilizzata.

Più complessa è la valutazione completa dell'impedenza interna. Si può però scegliere di individuare un *parametro misurabile* che possa caratterizzare il valore di $Z_{eq}(SOC, SOL)$, e che si differenzi in maniera significativa al variare di SOL.

Nelle prove sperimentali del presente contratto, come verrà dettagliato nel seguito, è stato visto che la forza elettromotrice $E(SOC, SOL)$ ha una dipendenza trascurabile dal SOL, e pertanto non può essere utilizzata come elemento di stima del SOL stesso. Invece, si mostrerà come un opportuno parametro caratteristico di $Z_{eq}(SOC, SOL)$, che verrà denominato *resistenza interna equivalente* è dotato di buona correlazione con SOL, e ne consente quindi la stima sia con prove su cicli appositamente predisposti che sul veicolo durante il suo normale funzionamento.

4 Valutazione dell'invecchiamento su cicli appositamente predisposti

4.1 Setup sperimentale e celle in prova

Le attività sperimentali oggetto della presente sezione della relazione sono state eseguite nel laboratorio batterie del DESTEC (foto in Figura 4). La strumentazione adoperata è riportata in Tabella 1. Le celle al litio oggetto di studio sono fornite da ENEA; esse sono di tipo LCO, riportate in Figura 5 con caratteristiche elencate in Tabella 2. Tutti i test sperimentali eseguiti prevedono il posizionamento delle celle sotto esame all'interno di una camera climatica, al fine di condurre le analisi in un ambiente a temperatura controllata. Le celle sono quindi collegate ad un ciclatore e soggette a determinati profili di corrente imposta, durante i quali sono continuamente misurate le più significative grandezze elettriche e termiche, quali: corrente e tensione di cella, temperatura di cella e

temperatura ambiente. Riguardo la temperatura di cella, questa è misurata da una termocoppia posizionata sulla sua superficie, in posizione centrale. La temperatura ambiente, invece, è misurata da una termocoppia posta internamente alla camera climatica, ma lontana dalla cella. Ulteriori dettagli riguardo il posizionamento delle celle, il loro cablaggio e la sensorizzazione sono illustrati nella fotografia in Figura 6. Le celle oggetto di studio sono 4 celle identiche ma aventi differenti livelli di invecchiamento. Due celle denominate “LCO1” e “#2” sono celle già sottoposte ad attività pregresse di invecchiamento condotte da ENEA. Dettagli circa i test passati condotti su queste celle e le modalità con cui queste celle hanno ciclato sono riportati nel documento condiviso da ENEA con UNIPI [1]. Le rimanenti due celle sono invece nuove e non hanno mai ciclato prima (celle denominate “NEW1” e “NEW2”).

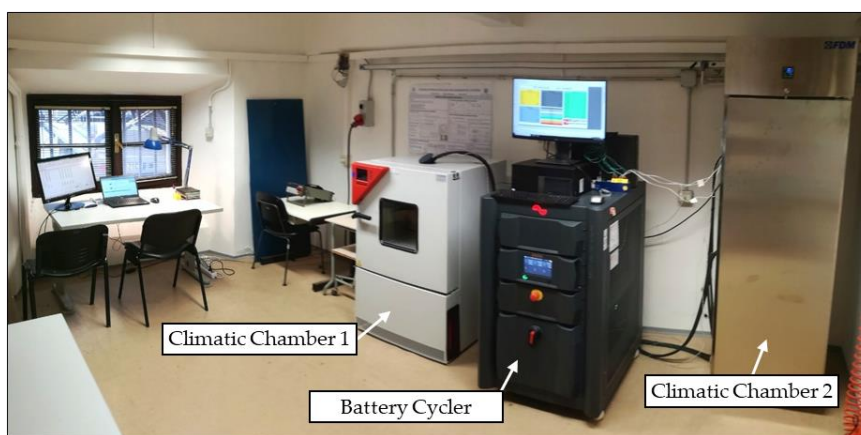


Figura 4: laboratorio batterie del DESTEC.

Tabella 1: caratteristiche della strumentazione adoperata.

Battery Cycler	Manufacturer	Digatron
Battery Cycler	Voltage Range (V)	0 ÷ 6
Battery Cycler	Max current (A)	250
Battery Cycler	Voltage accuracy (% of full scale)	0.05
Battery Cycler	Current accuracy (% of full scale)	0.1
Battery Cycler	Min acquisition timestep (ms)	10
Thermocouples	Type	“K”
Thermocouples	Expanded uncertainty (°C)	0.3 (95%)
Climatic Chamber 1	Manufacturer	Binder
Climatic Chamber 1	Temperature Range (°C)	-40 ÷ +180
Climatic Chamber 1	Internal Volume (L)	53
Climatic Chamber 1	Max set-point temperature oscillation (°C)	±0.3
Climatic Chamber 2	Manufacturer	FDM
Climatic Chamber 2	Temperature Range (°C)	0 ÷ +70
Climatic Chamber 2	Internal Volume (L)	370
Climatic Chamber 2	Max set-point temperature oscillation (°C)	±0.5

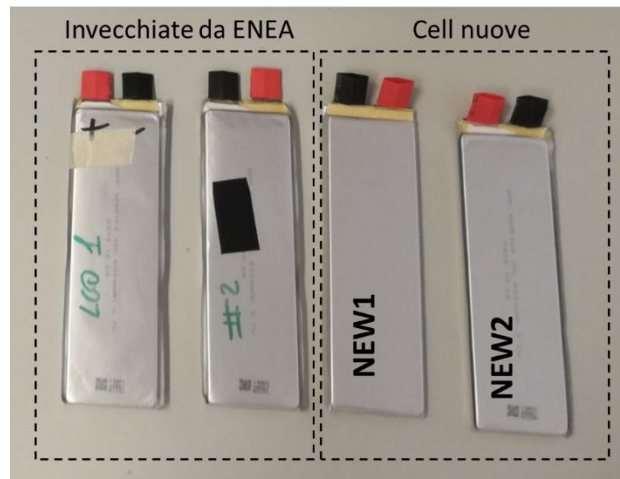


Figura 5: celle LCO testate; due celle già invecchiate da ENEA (“LCO1” e “#2”) e due celle nuove (“NEW1” e NEW2”).

Tabella 2: caratteristiche principali delle celle al litio LCO analizzate.

Tipologia	LCO
Capacità nominale (Ah)	6
Tensione nominale (V)	3.7
Range di tensione (V)	3 ÷ 4.2
Massima corrente continuativa in scarica (A)	180
Massima corrente continuativa in carica (A)	3
Massima corrente di picco in scarica (A)	210
Massima corrente di picco in carica (A)	10
Modalità di ricarica standard	CC-CV 0.5C 4.2V; cut off 0.12 A
Temperatura di utilizzo (°C)	3 ÷ 4.2

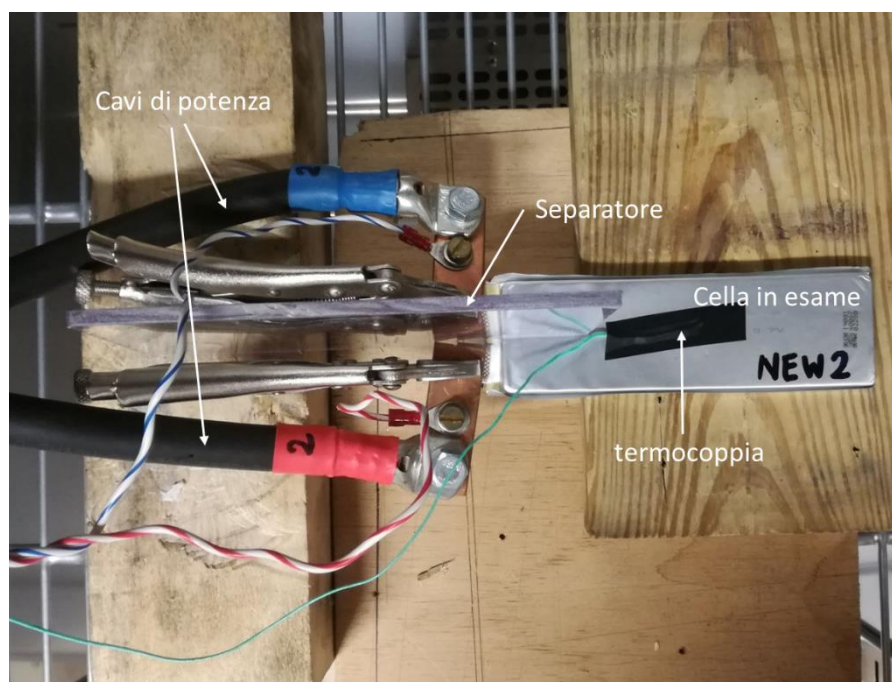


Figura 6: cablaggio e sensorizzazione di una cella in esame; cella posizionata all'interno della camera climatica 2.

4.2 Caratterizzazione preliminare

4.2.1 Misura di capacità effettiva

Il primo test eseguito consiste nella misura di capacità effettiva delle celle in esame. Tale informazione è ottenuta mediante l'esecuzione di una scarica completa, preceduta da una ricarica standard. La capacità effettiva è definita come la carica estratta durante la fase di scarica completa. La modalità di ricarica standard è descritta in Tabella 2, mentre la scarica completa adottata consiste in una scarica a corrente costante 6 A (1C) fino al raggiungimento del limite di tensione minima pari a 3 V. Tutti i test sono eseguiti con celle poste all'interno della camera climatica 2 (vedi Figura 4) con temperatura di set-point impostata a 25°C. In Figura 7 si riportano i tipici profili di tale procedura estratti dal test eseguito sulla cella NEW1. Analoghi profili sono ottenuti per tutte e 4 le celle in esame. I risultati relativi a tutte le celle testate sono riportati in Tabella 3.

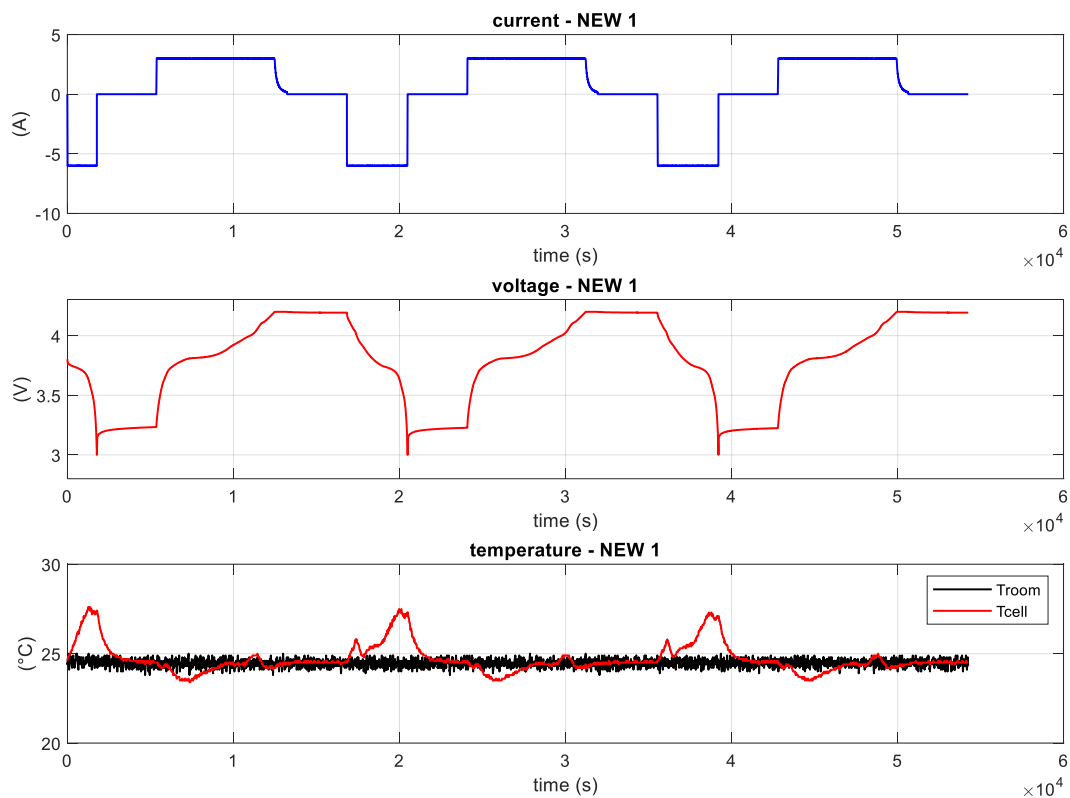


Figura 7: ripetizione della procedura di carica completa e scarica completa per la misura della capacità effettiva. Profili di corrente, tensione e temperatura di cella e ambiente relativi alla prova eseguita su cella NEW1.

Tabella 3: risultati dei test di caratterizzazione preliminare. Test eseguiti in camera climatica a 25°C.

cella	Modalità invecchiamento	Ricarica completa			Scarica completa			SOL	Rendimento coulombico η_c	Rendimento energetico η_E
		Max Tcell (°C)	Carica (Ah)	Energia (Wh)	Max Tcell (°C)	Carica (Ah)	Energia (Wh)			
LCO1	Ciclo in [1] a 25°C	25.1	5.74	22.35	29.4	5.77	21.79	0.96	1.00	0.97
#2	Ciclo in [1] a 42°C	25.1	4.95	19.65	28.3	4.93	18.33	0.82	1.00	0.93
NEW1	Nuova	25.0	6.06	23.49	27.3	6.10	23.14	1	1.00	0.99
NEW2	Nuova	25.1	6.10	23.65	27.9	6.07	23.04	1	1.00	0.97

Durante le fasi di ricarica completa e di scarica completa, sia i valori di carica immagazzinata ed erogata, che i relativi valori di energia sono calcolati e riportati in Tabella 3. È possibile quindi esprimere i rendimenti coulombici (basati sulla carica) ed energetici (basati sull'energia), per ogni cella testata, utilizzando le espressioni (4) e (5).

$$\eta_c = \frac{C_{disch}}{C_{charge}} \tag{4}$$

$$\eta_E = \frac{E_{disch}}{E_{charge}} \tag{5}$$

Si nota che in tutti i casi il rendimento coulombico è talmente prossimo all'unità che non si riesce, con le tecniche di valutazione adottate, ad apprezzare alcuna riduzione della capacità erogata dalla cella rispetto a quella assorbita (per questo si sono riportati rendimenti coulombici unitari in tutti i casi).

In Tabella 3 si esprime anche il livello di invecchiamento delle celle sotto studio calcolando il loro State-Of-Life (SOL). Sebbene non esista una definizione univoca per questa grandezza, in questa relazione utilizzeremo la definizione che maggiormente è utilizzata sia in letteratura, che dai costruttori di batterie. Il SOL di una cella è stato da noi definito nel paragrafo 3.1.

Dalla presente caratterizzazione iniziale, ed osservando i valori in Tabella 3, è noto che per le due celle nuove (NEW1 e NEW2), non avendo mai ciclato prima, il valore della capacità effettiva attuale coincide con il valore di inizio vita, per cui il SOL è uguale ad 1. Invece, per le celle già soggette ad attività di invecchiamento (LCO1 e #2) sono riscontrati rispettivi valori di SOL pari a 0.96 e 0.82². Da queste prime osservazioni si può desumere che fra le celle già invecchiate, la cella che presenta il livello di degradamento maggiore è la cella #2. Questo è concorde con le modalità di invecchiamento cui queste due celle sono state soggette (dati condivisi da ENEA in [1]). Infatti, è noto che uno dei principali fattori di

² Non avendo a disposizione l'informazione della capacità estratta ad inizio vita per le celle già invecchiate da ENEA, i valori di SOL per queste celle sono stati calcolati ipotizzando una capacità ad inizio vita pari alla capacità nominale di 6 Ah. Questo assunto è al momento valutato come coerente al valore di capacità iniziale misurato per le altre due celle nuove a disposizione (v. Tabella 3), assumendo che tutte e 4 le celle siano omogenee fra loro, provenienti da un unico lotto e prive di macroscopiche dissimmetrie.

degradazione per celle al litio è la temperatura di utilizzo: maggiore è e più velocemente le celle sono soggette ad invecchiare. La cella #2 ha eseguito lo stesso processo di ciclaggio della cella LCO1 ma ad una temperatura ambiente maggiore (42°C contro i 25°C della cella LCO1). Questo fatto ha portato la cella #2 a deperire più rapidamente della concorrente LCO1, ed i valori di SOL mostrati in Tabella 3 confermano e quantificano questo risultato.

4.3 Correlazione della forza elettromotrice con l'invecchiamento

Nel paragrafo 3.5 è stato definito un circuito equivalente semplificato ai fini dell'invecchiamento della nostra cella elettrochimica.

Tale circuito deriva dall'idea di poter determinare il SOL dalla misura della forza elettromotrice E , invertendo la relazione $E(SOC, SOL) = E^*$, partendo da E^* , valore misurato di E , e da R_{eq} , parametro ricavabile, secondo regole da definire, da Z_{eq} .

Un primo set di test è stato quindi orientato alla definizione del valore della forza elettromotrice della cella, al variare di SOC e SOL.

Per far ciò è stata determinata la tensione di circuito aperto delle tre celle in prova illustrate nel precedente paragrafo 4.1, attuando la seguente procedura:

1. Inizialmente si carica la cella completamente.
2. successivamente la si scarica di una quantità prefissata di Ah
3. quindi si attende un tempo tale da raggiungere la piena stabilizzazione della tensione (il tempo utilizzato per le prove della presente relazione è stato di un'ora), e poi si misura la tensione ai morsetti che sia assume pari alla OCV.

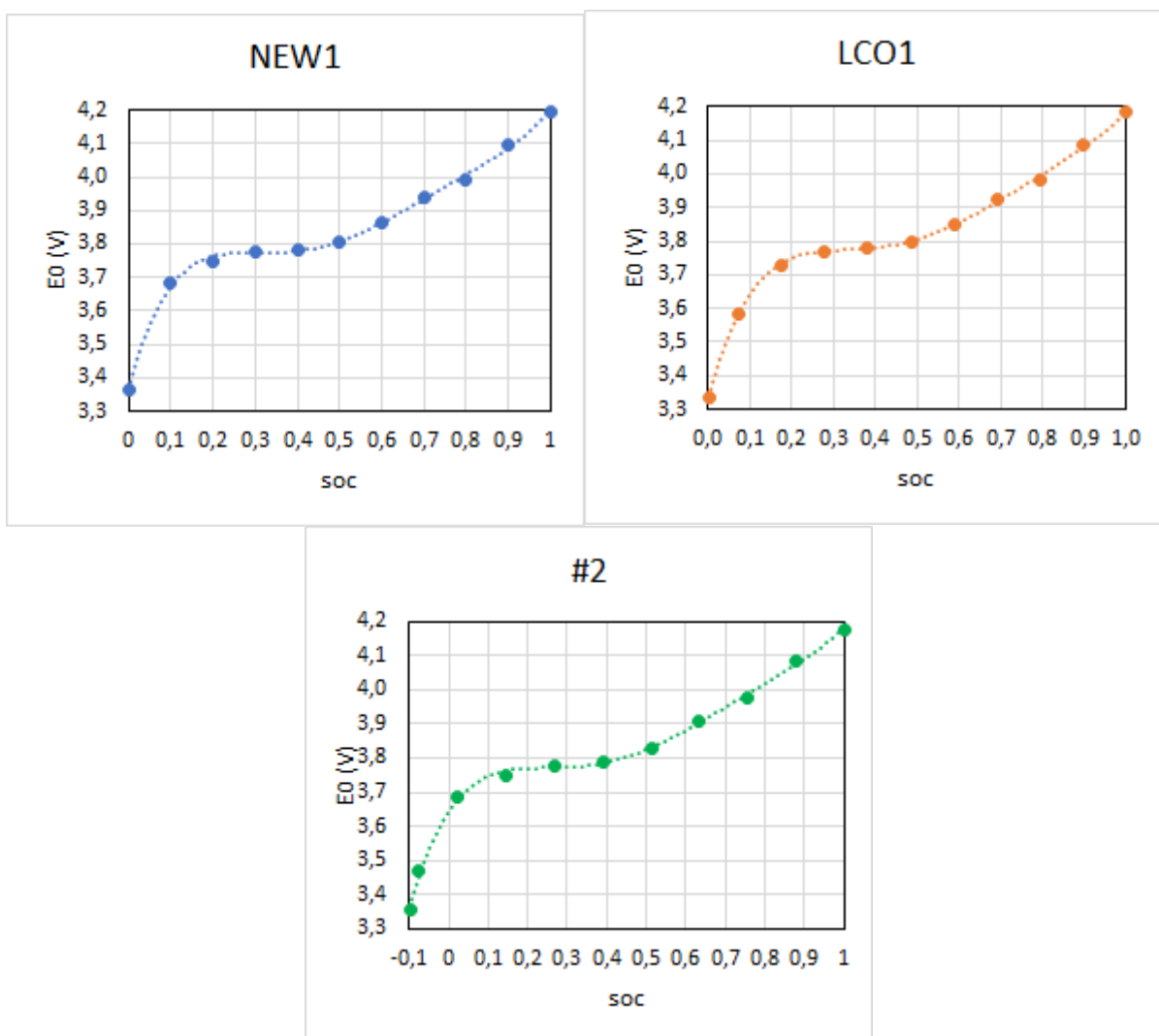


Figura 8. Andamento della tensione di circuito aperto in funzione di SOC per le tre celle considerate, aventi diversi livelli di invecchiamento

È da osservare come nella cella #2 il SOC vada in negativo.

Questo accade in quanto la cella, se provata con il ciclo di prova usato per la determinazione dei valori riportati nella figura (dettagli di tale ciclo, denominato MST, sono riportati al par. 4.6.2), è in grado di erogare una carica superiore complessivamente rispetto a quanto non possa erogare con una scarica continuativa effettuata con corrente di pari valore.

La circostanza appare sorprendente, soprattutto per il fatto che si verifica solo con la cella #2, quella maggiormente invecchiata.

Una considerazione importante che discende dai tre grafici sopra riportati è che la tensione di circuito aperto delle celle ha una dipendenza molto modesta, sostanzialmente trascurabile, dal livello di invecchiamento. **Essa non può quindi essere adottata come identificatore del SOL della cella.**

4.4 Ricerca di ulteriori indicatori di invecchiamento

Non essendo possibile, per quanto appena visto, utilizzare la tensione di circuito aperto come indicatore di invecchiamento, una ulteriore attività sperimentale svolta sulle celle in esame è stata quella di eseguire particolari test volti all'individuazione di ulteriori indicatori di invecchiamento. Tale analisi si basa su risultati ottenuti da pregresse attività sperimentali eseguite dal DESTEC che riguardano l'invecchiamento a cicli di batterie al litio [2]. Sebbene tale studio sia stato condotto su celle al litio di taglia, geometria e chimica differente rispetto alle LCO oggetto della presente relazione, si presume che la stessa metodologia possa essere applicata anche in questo caso, al fine di ottenere risultati simili. Questo test si compone come segue. Le celle in esame, preventivamente caricate completamente, sono soggette ad una scarica a potenza costante della durata di 15 minuti, con conseguente ricarica completa standard (CC-CV, v. Tabella 2). Per ogni cella, la prova è ripetuta per tre differenti livelli di potenza di scarica: 25 W (basso livello), 50 W (medio livello) e 75 W (alto livello). Un esempio di questo test con livello di potenza di scarica pari a 75 W condotto sulla cella NEW1 è riportato in Figura 9. È di interesse osservare come le curve di corrente, tensione e temperatura varino in funzione delle differenti celle, e quindi in funzioni di differenti livelli di invecchiamento. Il set completo delle prove eseguite su tutte le celle e per tutti i livelli di potenza è riportato in Figura 10, in cui sono mostrati i profili più significativi fino al momento di transizione fra fase di scarica e fase di carica.

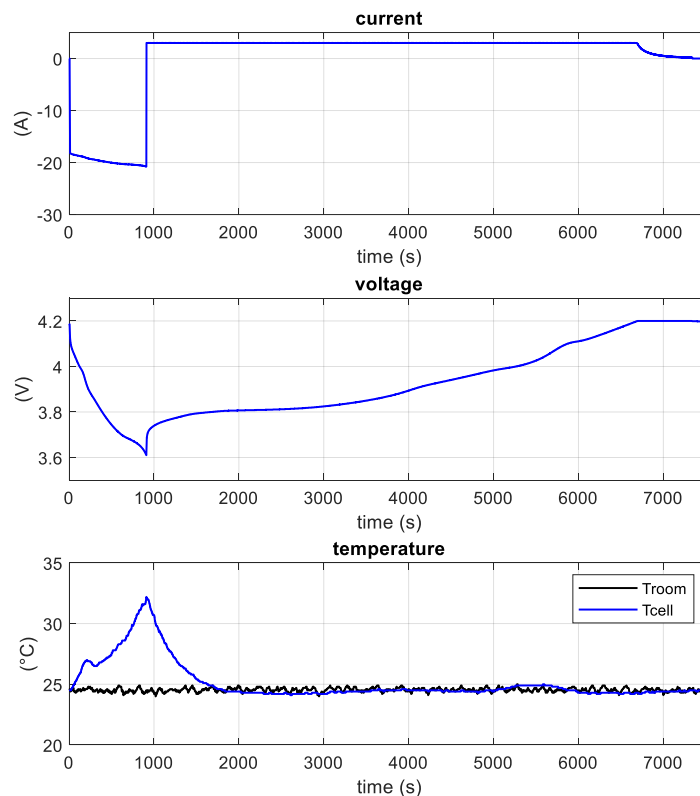


Figura 9: test per l'individuazione di indicatori di invecchiamento; caso test 75W condotto su cella NEW1.

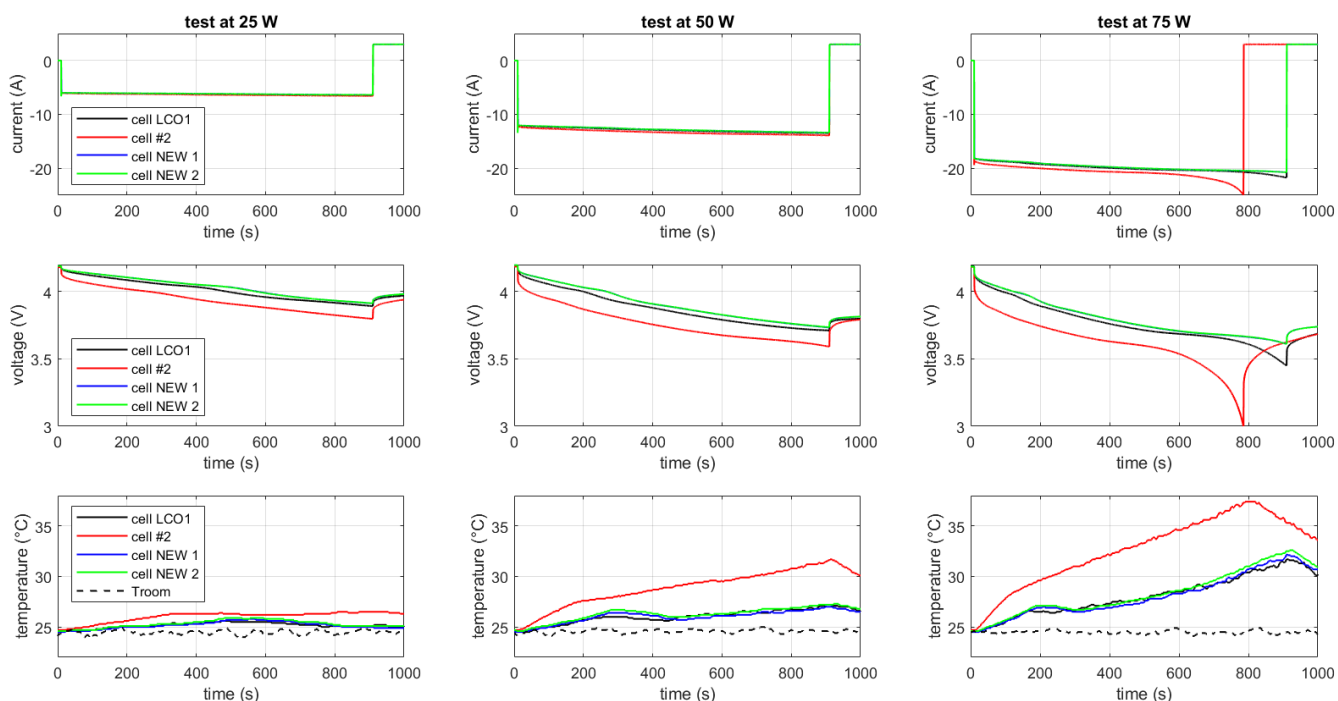


Figura 10: set completo dei test per l'individuazione di indicatori di invecchiamento.

Osservando la Figura 10 si possono trarre le seguenti considerazioni.

- Riguardo i risultati delle due celle nuove (NEW1 e NEW2), rispettivamente identificate dalle curve di colore blu e verde, le misure di tensione e corrente sono fra di loro completamente sovrapponibili. Comportamento analogo anche per le relative curve di temperatura, che presentano differenze trascurabili per tutti e tre i livelli di potenza di scarica testati.
- Riguardo le celle invecchiate, i grafici confermano le precedenti osservazioni circa il maggiore livello di degradazione della cella #2 (curve rosse) rispetto alla LCO1 (curve nere). In particolare, tale evidenza è osservabile dalle curve di tensione e di temperatura.
- Per la cella LCO1 si riscontrano differenze di tensione (rispetto alle celle nuove) apprezzabili specialmente nei test a 50 W e 75W. In quest'ultima prova, la cella LCO1 raggiunge una tensione di fine scarica di 3.449 V, a fronte dei 3.609 V misurati per le celle nuove. Dal punto di vista termico, invece, la cella LCO1 non presenta variazioni apprezzabili rispetto alle celle nuove; i profili di temperatura di cella sono infatti paragonabili a quelli riscontrati per le celle NEW1 e NEW2 per tutti i livelli di potenza di scarica testati.
- La cella #2 si comporta in modo nettamente differente rispetto a tutte le altre celle sia dal punto di vista elettrico che da quello termico. Per tutti e tre i test è possibile notare come la tensione della cella #2 sia nettamente inferiore alle altre; in particolare, la scarica a 75 W si conclude prima dei 15 minuti previsti a causa del raggiungimento del limite minimo di tensione posto uguale a 3 V. Anche i profili di temperatura sono marcatamente differenti dagli altri: già per la prova a basso livello di potenza (25 W, con corrente di scarica di circa 1C) la temperatura della cella #2 è più alta delle altre di circa 1°C. Tale differenza aumenta con l'aumentare del livello di potenza: 4°C per il test a 50 W e 4.2°C per il test a 75°C.

I risultati di questo test preliminare hanno evidenziato dei fenomeni precisi che caratterizzano il comportamento di celle invecchiate rispetto a celle nuove. Il primo fenomeno registrato è una diminuzione della tensione raggiunta (con il caso estremo di interrompere la prova per limite minimo di tensione, registrato per la cella #2, nel test a 75 W). Il secondo fenomeno osservato è l'aumento di temperatura di cella, direttamente correlabile ad una maggiore produzione di calore interno alla cella stessa. Entrambe queste osservazioni possono essere ricondotte a tipici fenomeni di deterioramento causati dall'invecchiamento, quali il *lithium plating* e alla formazione dello strato di elettrolita solido (*solid electrolyte interphase: SEI*), i quali sono a loro volta correlati ad un parametro tipico delle celle al litio: la resistenza interna. Maggiore è il livello di invecchiamento delle celle e maggiore è la loro resistenza interna. Dettagli sulla stima preliminare della resistenza interna sono riportati nel prossimo paragrafo.

4.5 Stima della resistenza interna (su cicli esplicitamente predisposti)

Uno dei parametri più comunemente utilizzati per la stima del livello di invecchiamento delle celle è la cosiddetta "resistenza interna" in quanto, come detto, i più significativi fenomeni di deterioramento sono direttamente correlati ad un incremento del comportamento puramente ohmico delle celle.

L'analisi svolta nel par. 3.3 mostra come in realtà, anche ipotizzando un comportamento lineare della cella, sia opportuno di parlare di impedenza interna (funzione di SOC, SOL e della frequenza della corrente transitante) più che di una vera e propria resistenza, in quanto la risposta a gradino di una cella non è algebrica, ma dinamica.

Nel par. 3.5 si è preannunciato che ai fini dell'invecchiamento si sarebbe determinato un *parametro misurabile* che possa caratterizzare il valore di $Z_{eq}(SOC, SOL)$, e che si differenzi in maniera significativa al variare di SOL, e che tale parametro misurabile può essere costituito da una misura della risposta della cella a gradino di corrente, misurata con un parametro che verrà definito nel seguito *resistenza interna equivalente* R_{eq} .

Il valore di questa resistenza può essere rigorosamente definito attraverso una procedura di misura, che viene ora descritta con riferimento alla Figura 11:

- Si parte da condizione di regime, con tensione di cella stabilizzata.
- Si applica un gradino di corrente ΔI .
- Si misura il corrispondente salto di tensione $\Delta V_{\Delta t}$ a distanza del tempo Δt dall'applicazione del gradino di corrente.

Nella pratica l'hardware di laboratorio non sarà in grado di applicare un gradino ideale, con fronte di corrente verticale. Per l'applicazione corretta di questa tecnica, è comunque sufficiente che il tempo di salita del gradino di corrente applicato sia molto inferiore, almeno di un ordine di grandezza, a Δt .

Definiamo resistenza interna equivalente della cella la grandezza

$$R_{ieq} = \frac{\Delta V_{\Delta t}}{\Delta I} \quad (6)$$

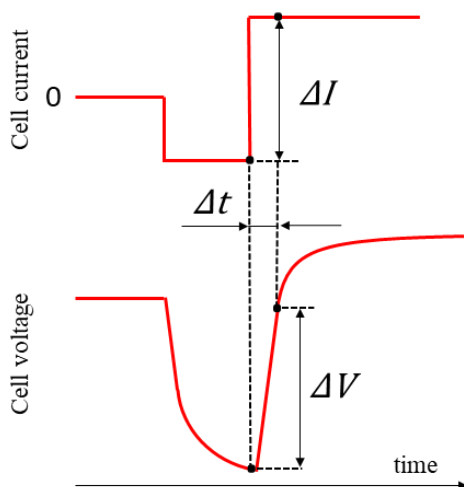


Figura 11. Schematizzazione di corrente e tensione in funzione del gradino di fine scarica del test in Figura 10.

Riguardo all'intervallo Δt si può dire [4] che usando intervalli di tempo brevi ($< 1s$) è possibile identificare la risposta puramente ohmica della cella, stimando la resistenza denominata nella Figura 1 R_0 . Scegliendo valori più grandi è invece possibile stimare una resistenza correlabile al trasferimento di carica fra gli elettrodi della cella, identificabile nel circuito di Figura 1 come R_0 , più un'aliquota di R_1 e R_2 .

Alcuni autori [6, 7, 8] associano un significato fisico alle varie resistenze interne della cella, discutendo di resistenza charge transfer e polarization; non sussiste però una correlazione evidente con le grandezze R_0 , R_1 e R_2 del nostro modello, che è conseguenza di un approccio black-box, e dà luogo alle descrizioni circuitali delle figure di questa relazione riportate nel par. 3.3.

Per avere un'idea di come varia il valore della resistenza interna così come descritto dalla Figura 11 e dall'equazione 6 in funzione del Δt adottato, si sceglie di ripetere la valutazione per tre valori di Δt : 0.1 s, 1 s e 10 s. Il set completo dei risultati, per ogni cella e per ogni test eseguito (test 25W, 50W e 75W), è riportato in Figura 12.

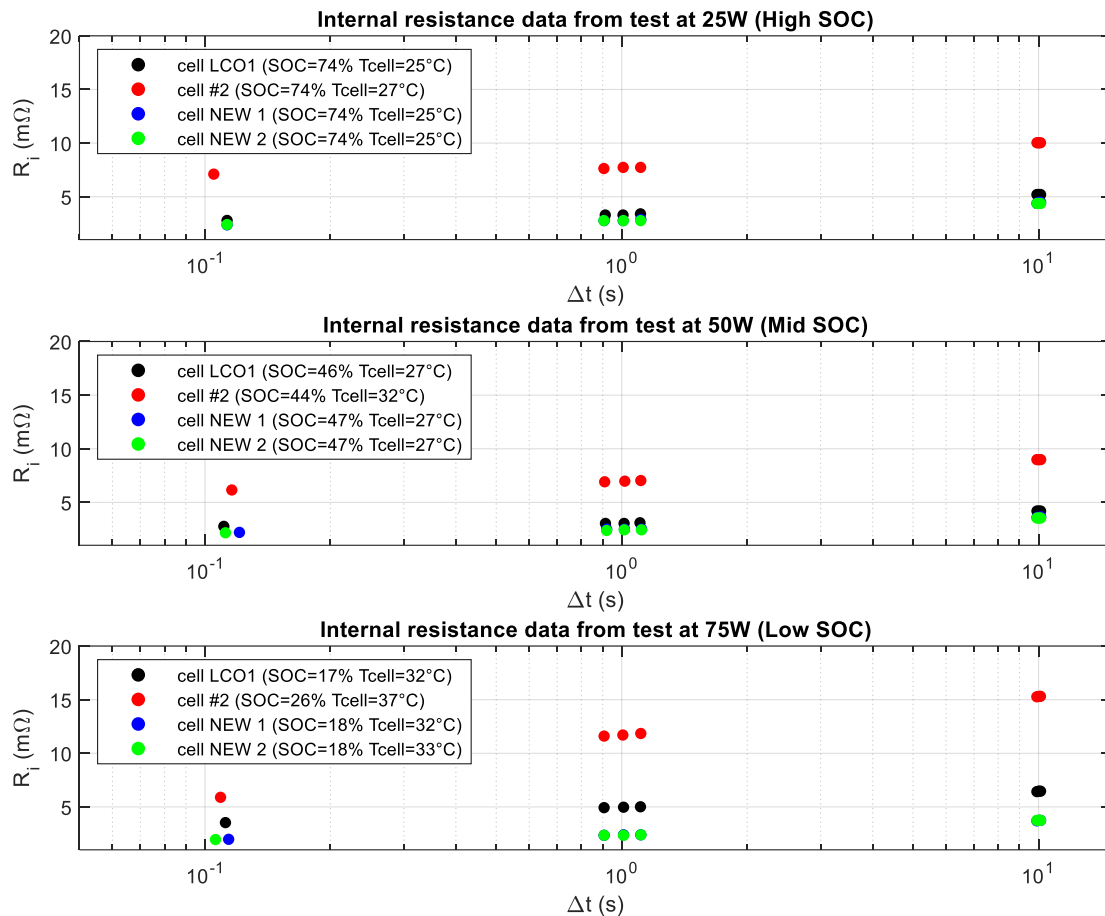


Figura 12: resistenza interna in funzione del Δt ed in funzione di tre livelli di SOC: alto (derivante dal test a 25 W), medio (derivante dal test a 50 W) e basso (derivante dal test a 75 W).

Dall'analisi della Figura 12 possiamo trarre le seguenti considerazioni.

- Le celle nuove NEW1 e NEW2 (identificate dai dati in blu ed in verde rispettivamente) mostrano risultati completamente sovrapponibili, presentando i valori di resistenza interna più bassi, per ogni Δt e per ogni livello di SOC testato.
- Le celle invecchiate LCO1 e #2 mostrano invece valori di resistenza interna più grandi. In particolare, si riscontra una coerenza fra il livello di invecchiamento stimato e l'incremento di resistenza interna misurato. Infatti, la cella #2 che maggiormente risulta invecchiata (presentando un valore di SOL pari a 0.82) è quella che qui mostra un significativo incremento di resistenza interna (punti rossi in Figura 12). La cella LCO1, invece, deteriorata in minor misura (SOL = 0.96), presenta un leggero incremento di resistenza interna in confronto alle misure relative alle celle nuove.

Come detto, e come marcatamente evidenziato dagli studi in [2], il valore della resistenza interna così calcolato può essere fortemente influenzato dalla temperatura di cella, così come dallo stato di carica. Comunque, per l'analisi condotta, si considera che, per ogni test effettuato, i confronti di resistenza interna sono fatti a medesime condizioni di temperatura di cella e di SOC. Tali informazioni sono riportate nelle legende di Figura 12,

in cui, per ogni grafico, sono noti i valori di temperatura di cella e di SOC relativi alle misure di resistenza interna. Unica eccezione risiede nel caso del test a 75 W per la cella #2, la quale interrompe la prova prima del previsto a causa del raggiungimento di tensione minima. Questo comporta una carica estratta minore, con un conseguente valore di SOC (26%) più alto rispetto alle altre celle, che invece hanno eseguito con successo tutta la durata della scarica prevista, arrivando a valori di SOC intorno al 18%. A questo riguardo, si sottolinea che il valore di SOC è sempre calcolato come rapporto fra la capacità estratta e la capacità nominale di cella, così come in equazione (7).

$$SOC = \frac{\int i dt}{C_n} \quad (7)$$

Per le analisi che si svolgeranno nei capitoli seguenti, è opportuno evidenziare che la procedura appena descritta è il risultato dell'applicazione di profili di potenza esplicitamente predisposti ed eseguiti in laboratorio. Comunque si sottolinea che, ai fini dell'ottenimento dei valori della resistenza interna, eseguiti tramite l'equazione (4), le informazioni che sono state necessarie sono soltanto i profili di tensione e corrente di cella a cavallo di un gradino di corrente, ottenibili durante le tipiche operazioni della batteria. Nelle applicazioni più comuni, la batteria è sempre dotata di un sistema di monitoraggio e misura delle variabili più importanti, come appunto tensione e corrente, ed anche temperatura delle celle. Questo comporta che tale metodologia può potenzialmente essere applicata anche durante l'esercizio tipico della batteria, senza necessitare l'esecuzione di test specifici, per i quali, l'applicazione in questione sarebbe obbligata ad interrompere le proprie attività. Tale approccio sarà quello seguito per le attività di calibrazione denominate "online", nelle quali lo stesso calcolo di resistenza interna è eseguito su profili realistici, oggetto del capitolo 6.

4.6 Modello di cella e calibrazione dei componenti

In questo capitolo si descrivono le attività volte all'ottenimento di modelli equivalenti di cella capaci di simulare il comportamento elettrico delle celle in LCO in oggetto. In particolare, l'obiettivo finale è ottenere differenti modelli di cella in funzione del differente grado di invecchiamento delle stesse. Tale procedura è intesa come una parametrizzazione di laboratorio, in cui i valori dei singoli componenti che comporranno i modelli di cella sono calcolati solo grazie a procedure appositamente predisposte ed eseguite in ambiente controllato. Questa procedura per l'ottenimento di tali modelli equivalenti si compone di tre fasi.

1. La prima fase è la definizione di un modello equivalente di cella, i cui parametri saranno opportunamente calibrati per mezzo di test sperimentali.
2. La seconda fase prevede l'esecuzione vera e propria dei test sperimentali specifici volti ad ottenere le informazioni necessarie alla calibrazione dei parametri del modello di cella definito in fase 1.
3. La terza fase prevede l'elaborazione dei dati sperimentali ottenuti in fase 2, tramite l'esecuzione di algoritmi di tuning dei parametri, al fine di allineare gli output del modello con i dati sperimentali. Successivamente a ciò, i risultati della parametrizzazione del modello di cella calibrato offline saranno confrontati con i risultati preliminari della stima sulla resistenza interna online fatta nel paragrafo 4.5. Questa comparazione fornirà un primo riscontro su quanto la metodologia che riguarda il calcolo della resistenza interna online (i cui risultati sono riportati in Figura 12) possa avvicinarsi ai risultati ottenuti dalla procedura di parametrizzazione offline.

4.6.1 Definizione del modello circuitale equivalente di cella

Il modello circuitale di cella adottato è illustrato in Figura 13. Tale modello si compone dei seguenti elementi: un generatore di tensione ideale denominato V_{OC} che rappresenta la tensione di circuito aperto della cella in oggetto (*open circuit voltage*); una resistenza longitudinale R_0 che identifica il comportamento puramente ohmico della cella, simulando la relazione algebrica fra tensione e corrente; un blocco R_1 - C_1 parallelo responsabile dei transitori elettrici, che sintetizza i fenomeni dinamici fra tensione e corrente. Generalmente, ogni parametro del circuito di Figura 13 è funzione di molteplici variabili, le più significative delle quali sono: temperatura di cella, stato di carica e stato di salute. Per le analisi qui condotte, tali elementi saranno espressi in funzione dello stato di carica (SOC) e dello stato di salute (SOL). Dal punto di vista termico, le prove sperimentali che saranno eseguite per l'ottenimento dei parametri del circuito equivalente sono tutte eseguite all'interno di camera climatica ad ambiente controllato, con temperatura di set-point uguale a 25°C. Durante tali test, la temperatura delle celle resterà limitata in un intorno di 25°C, di conseguenza, anche i valori dei parametri ottenuti da questi test, sia in funzione del SOC che in funzione del SOL, sono da considerarsi validi solo all'interno di un range ristretto di temperatura, attorno a 25°C.

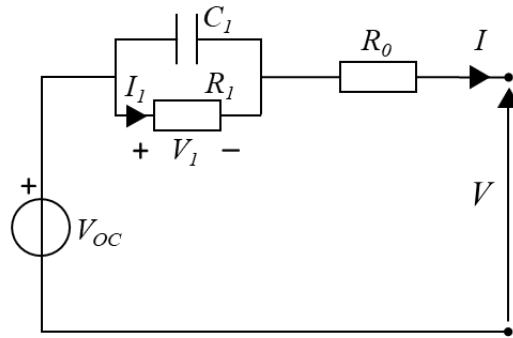


Figura 13: modello circuitale equivalente di cella.

4.6.2 Test sperimentali per l'ottenimento dei parametri del modello di cella

Il test sperimentale che sarà utilizzato per la calibrazione del modello di cella si chiama *Multiple Step Test* (MST). Tale test si compone di una serie di gradini di scarica simmetrici, intervallati da fasi di pausa. Il profilo di questo test rende possibile l'osservazione dei fenomeni elettrici più significativi, quali la risposta istantanea della tensione di cella in funzione di una variazione rapida della corrente (simulata dalla R_0), così come i transitori di tensione, simulati dal parallelo R_1 - C_1 . Il test in questione, eseguito sulla cella NEW1, è riportato in Figura 14. Come è possibile notare, la ripetizione dei gradini di corrente di scarica consente una misurazione del comportamento della cella a differenti stati di carica (man mano decrescenti, con il susseguirsi della prova). Dalla Figura 14 è infatti osservabile come, in funzione della medesima sollecitazione di corrente, la risposta della cella sia differente, a seconda del livello di SOC in cui siamo. Questo fenomeno è osservabile sia dalla risposta in tensione (gradini di corrente a cui corrispondono variazioni di tensione più o meno ampie, o transitori esponenziali di tensione più o meno pronunciati), sia dalla temperatura di cella misurata. Infatti, i picchi di temperatura di cella raggiunta negli ultimi 4 step (SOC inferiori al 40%) sono molto più marcati rispetto al trascurabile incremento di temperatura raggiunto nei primi step. La prova MST è svolta su tutte e 4 le celle a disposizione ed i risultati sono riportati nei grafici in appendice (Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39). Invece, per quanto riguarda la modellazione delle celle, si decide di escludere la cella NEW2 perché, sia dai risultati ottenuti dal test preliminare per la misura di capacità (v. Tabella 3) che dai test di scarica a differenti potenze (v. Figura 10 e Figura 12), essa può essere ragionevolmente considerata identica alla cella NEW1.

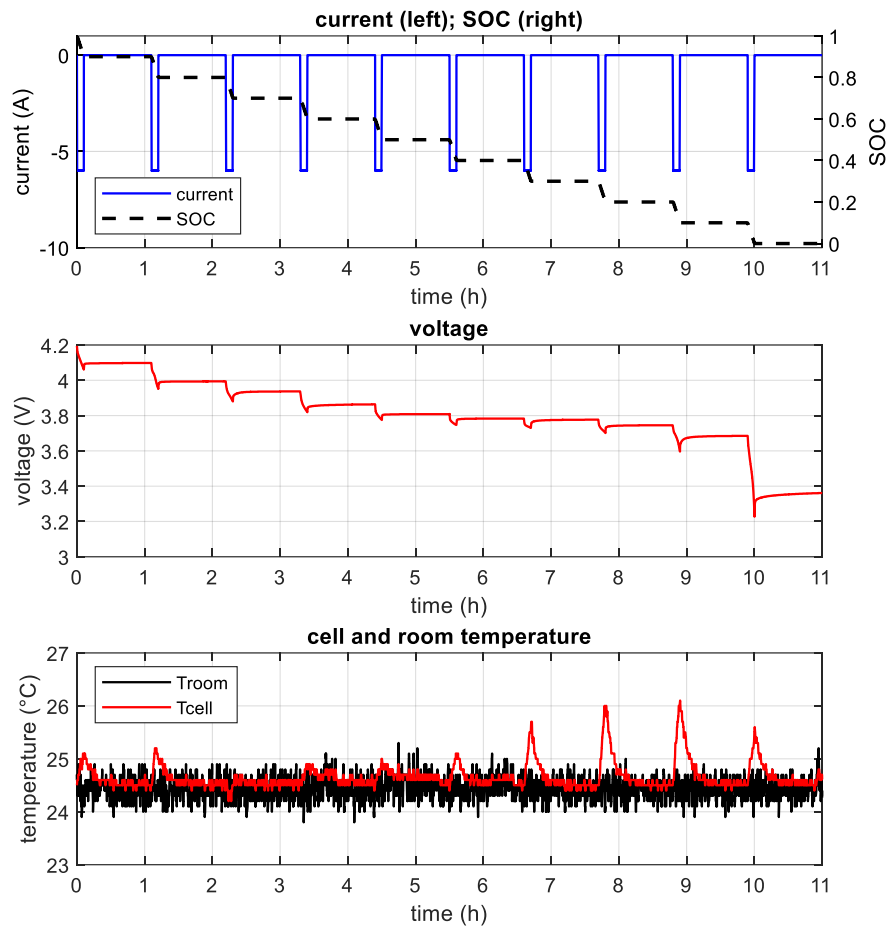


Figura 14: Multiple Step Test eseguito sulla cella NEW1.

4.6.3 Calibrazione dei modelli equivalenti di cella

I profili sperimentali di corrente e tensione risultanti dai test MST eseguiti sulle celle NEW1, LCO1 e #2 sono utilizzati come input di un processo di calibrazione parametrica volto a determinare i valori dei singoli elementi del circuito equivalente di cella di Figura 13. La procedura di calibrazione è schematizzata in Figura 15. Il profilo sperimentale di corrente I_{exp} viene dato in input sia alla cella reale che al modello di cella. Di conseguenza, la procedura di calibrazione agisce sui parametri del modello con l'obiettivo di minimizzare l'errore fra la tensione sperimentale misurata V_{exp} e la tensione simulata V_{mod} .

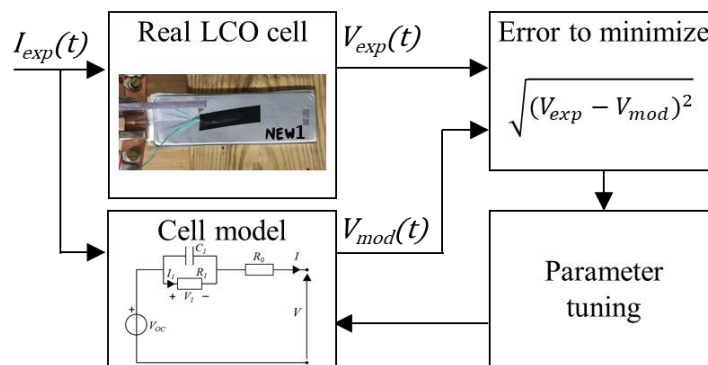


Figura 15: schema del processo di calibrazione dei parametri del modello di cella.

Per ogni cella testata, i parametri del modello sono espressi come look-up tables in funzione dello stato di carica, discretizzati in relazione al numero di gradini di scarica svolti durante il MST. Nel caso studio, il MST si compone di 10 gradini di scarica, ognuno dei quali è volto a scaricare la cella di un 10%. Questo comporta che anche ogni elemento del modello sarà caratterizzato da 10 valori, uno relativo ad ogni differente valore di SOC testato (100%, 90%, 80% ...). Per ognuno di questi valori di SOC il processo di calibrazione rende in uscita un valore di V_{oc} , un valore di R_0 , così come un solo valore di R_1 e C_1 . Ripetendo tale processo per le tre celle a tre livelli di degradamento differenti (cella NEW1, LCO1 e #2), è possibile ottenere una parametrizzazione del modello di cella non solo in funzione del SOC ma anche in funzione del SOL. Il set completo dei parametri così ottenuti è riportato in Figura 16. La figura mostra come variano i valori dei singoli elementi del circuito equivalente di cella, per le tre celle modellate (quindi a tre differenti livelli di SOL), in funzione del SOC, valido per un range di temperatura compreso fra 25 e 28°C.

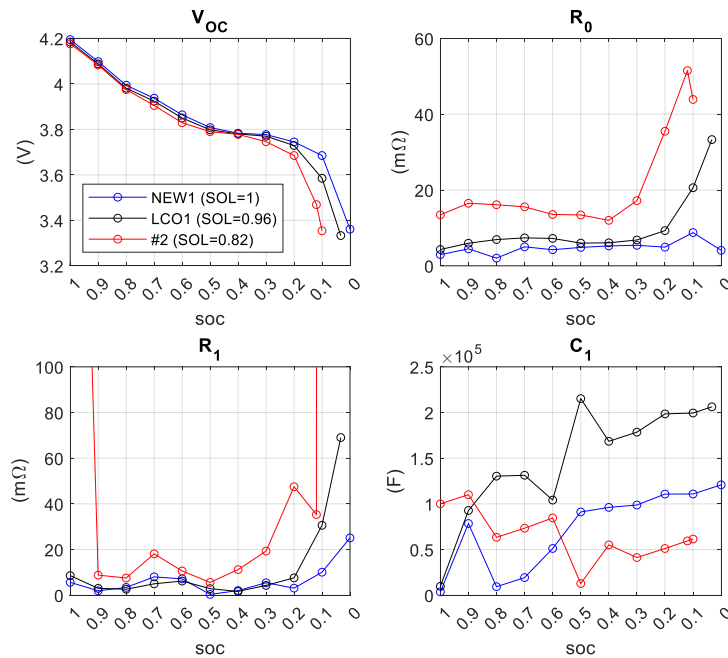


Figura 16: risultati del processo di calibrazione parametrica per le tre celle testate; visualizzazione del valore degli elementi del modello di cella circuitale equivalente in funzione del SOC e dei tre livelli di SOL disponibili. Valori dei parametri validi per un range di temperatura compreso fra 25 e 28°C

4.6.4 Validazione dei modelli di cella

In questo capitolo si confrontano i risultati dei modelli di cella, calibrati con i valori mostrati in Figura 16, con i profili sperimentali. La validazione dei modelli delle tre celle (NEW1, LCO1 e #2) è eseguita per mezzo di un confronto fra la tensione sperimentale e quella simulata, per i test MST svolti.

La bontà dei modelli di cella è espressa secondo la definizione dei seguenti due parametri. Il primo è un errore di deviazione di tensione “ eV ” definito come la differenza istantanea fra la tensione sperimentale e quella simulata (v. equazione (1)). Questa prima variabile fornisce sia informazioni sui massimi errori di tensione compiuti, sia informazioni circa i valori di SOC nei quali questi errori sono riscontrati. Il secondo parametro è definito dal confronto delle tensioni simulate e misurate per mezzo del RMSE (Root Mean Square Error), definito dall’espressione (2).

$$eV(t) = V_{exp}(t) - V_{mod}(t) \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (V_{exp,k} - V_{mod,k})^2}{N}} \quad (2)$$

Le validazioni per le tre celle modellate NEW1, LCO1 e #2 sono riportate rispettivamente in Figura 17, Figura 18 e Figura 19. Ogni figura riporta, nel primo grafico, gli andamenti della tensione misurata (in grigio) e la tensione modellata (in rosso). Nel secondo grafico, invece, si riporta l'andamento dell'errore di tensione eV (cioè la differenza fra la tensione misurata e quella simulata). Gli errori RMSE, per le tre celle analizzate, sono riportati in Tabella 4.

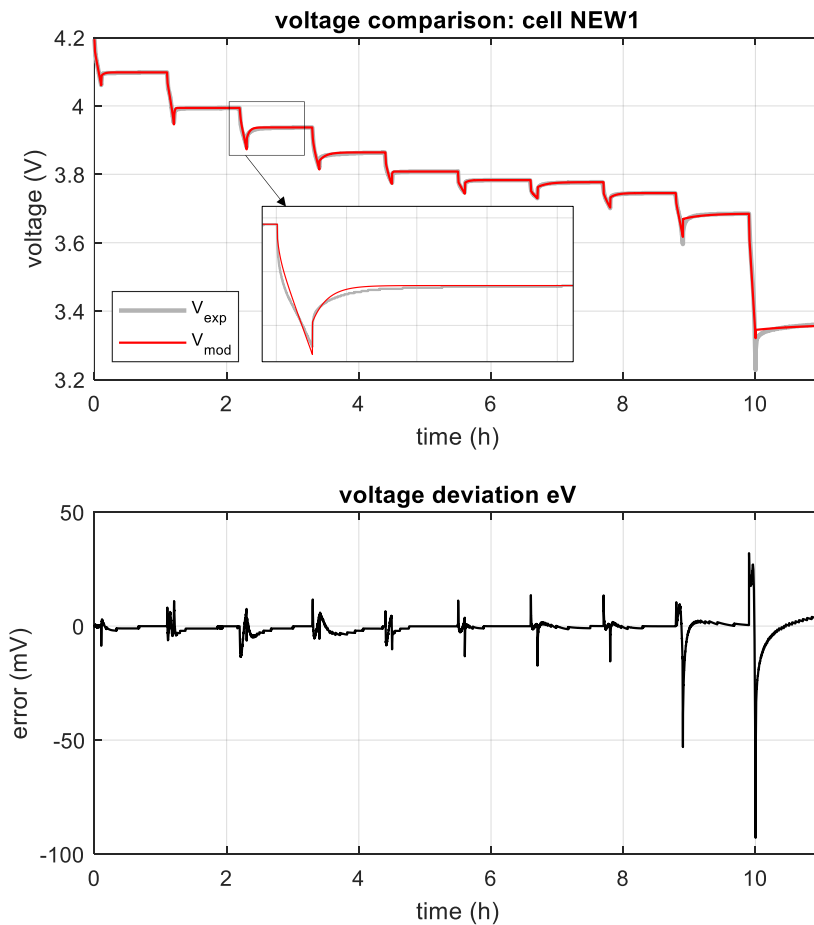


Figura 17: confronto fra tensione misurata e sperimentale per cella NEW1.

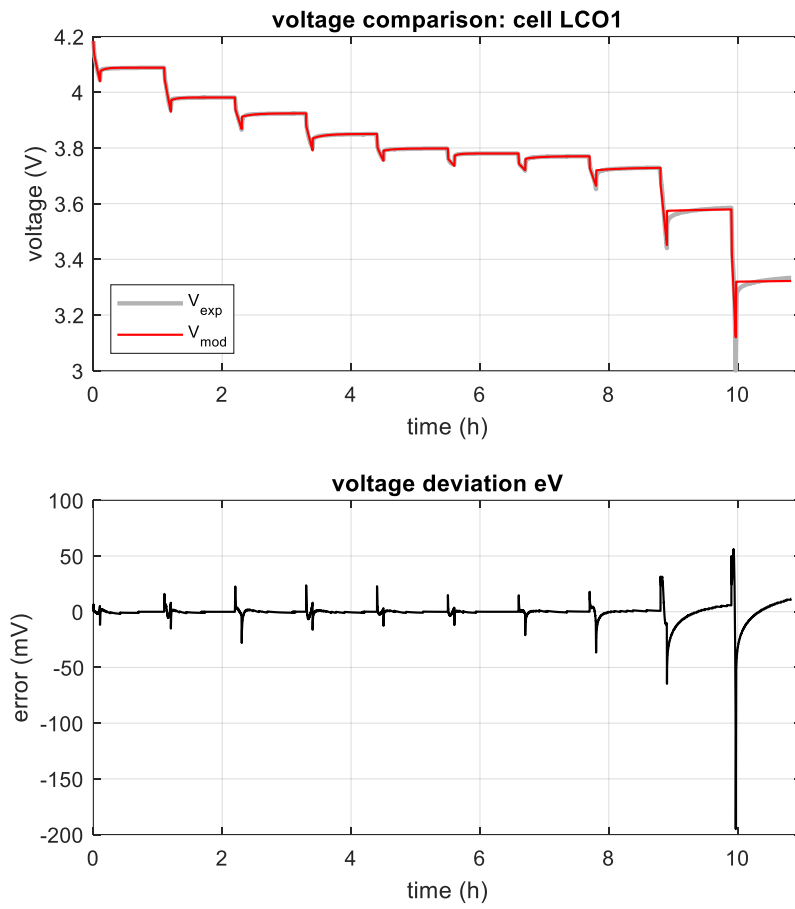


Figura 18: confronto fra tensione misurata e sperimentale per cella LCO1.

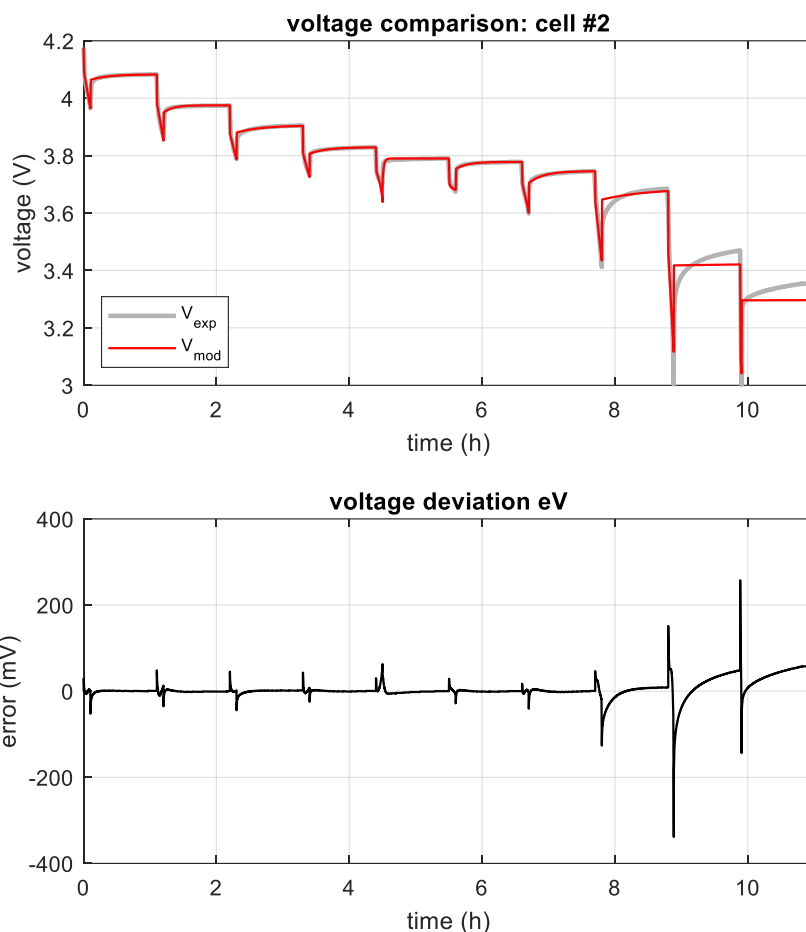


Figura 19: confronto fra tensione misurata e sperimentale per cella #2.

Tabella 4: RMSE fra tensione misurata e simulata per le tre celle analizzate.

Cella	Errore RMSE fra tensione sperimentale e simulata (mV)
NEW1	4
LCO1	7
#2	21

Sia dai confronti grafici, sia dai risultati in Tabella 4, si evidenzia che i modelli di cella riescono a simulare le tensioni delle celle con un alto grado di accuratezza. La cella modellata con il minore errore complessivo è la cella nuova NEW1. Simile accuratezza è riscontrata anche per la cella invecchiata LCO1, mentre un errore più alto si osserva per la cella invecchiata maggiormente #2. Ad ogni modo, come constatabile dai grafici e dagli andamenti dell'errore eV , le più grandi deviazioni di tensione dei modelli, rispetto alle misure sperimentali, sono riscontrate nella parte finale delle prove: dall'istante $t = 8$ h in poi. Questo significa che gli errori di tutti e tre i modelli di cella sono principalmente concentrati in zone a basso SOC: sotto il 20%. Queste zone sono ragionevolmente da considerarsi aree in cui raramente le celle al litio si troveranno a lavorare, operando

tipicamente in range di SOC compresi fra il 90 ed il 20%. In questi range, quindi, i modelli equivalenti ottenuti dimostrano un maggiore grado di accuratezza, con deviazioni di tensione molto limitate.

4.6.5 Confronto preliminare fra stima preliminare di resistenza interna stimata su cicli esplicitamente predisposti e calibrazione offline.

Ottenuti i valori dei parametri dei vari modelli di cella come output del processo di calibrazione offline eseguito e descritto in paragrafo 4.6.3, questi vengono qui confrontati con le stime preliminari di resistenza interna eseguita su cicli esplicitamente predisposti, ottenute nel paragrafo 4.5. In particolare, il parametro dei modelli di cella che verrà confrontato con le stime di resistenza interna online è la resistenza R_0 . Questo perché la stima della resistenza interna che eseguita nel paragrafo 4.5 è il risultato del rapporto fra variazione di tensione e variazione di corrente in corrispondenza di un gradino di corrente (v. equazione (4)). Tale definizione, applicata al modello circuitale di cella da noi scelto, corrisponde proprio alla stima del parametro R_0 : che è il componente responsabile della relazione algebrica fra corrente e tensione. Per questo motivo, i tre grafici di Figura 20 riportano i valori di R_0 risultati dalla calibrazione offline, confrontati con le stime preliminari di resistenza interna effettuate sui cicli appositamente predisposti (cicli di Figura 6), in funzione del SOC, della temperatura e per ogni livello di invecchiamento testato. Per quanto riguarda i valori di resistenza interna stimata, il grafici di Figura 20 riportano anche la variazione della R_{int} in funzione del tempo di campionamento Δt con il quale si esegue il rapporto $\Delta V/\Delta I$ di equazione (4): questa variazione è visualizzata dal cambio di simbolo nei grafici: cerchio per $\Delta t=0.1s$, quadrato per $\Delta t=1s$ e rombo per $\Delta t=10s$. Circa la temperatura di cella è opportuno fare una precisazione: i valori di R_0 riportati in curva nera nei grafici (" R_0 OFFLINE" in Figura 20) sono i risultati della procedura di calibrazione offline del modello di cella, che -come discusso in paragrafo 4.6.1- sono ritenuti validi per un range di temperatura compreso fra 25 e 28°C (nel grafico di Figura 20 questa osservazione viene ripresa in legenda con "*from model calibration at 25°C*"). Invece, per quanto riguarda i valori di resistenza interna stimata online (" R_{int} " in Figura 20), tali valori non sempre sono riferiti ad una temperatura di 25°C, ma presentano delle variazioni dovute ai test con i quali sono stati calcolati (v. Figura 10 e Figura 12). I test di scarica a potenza più bassa (quindi a SOC finale più alto) hanno un effetto di riscaldamento delle celle minore dei test di scarica a potenza più alta (quindi a SOC finale più basso).

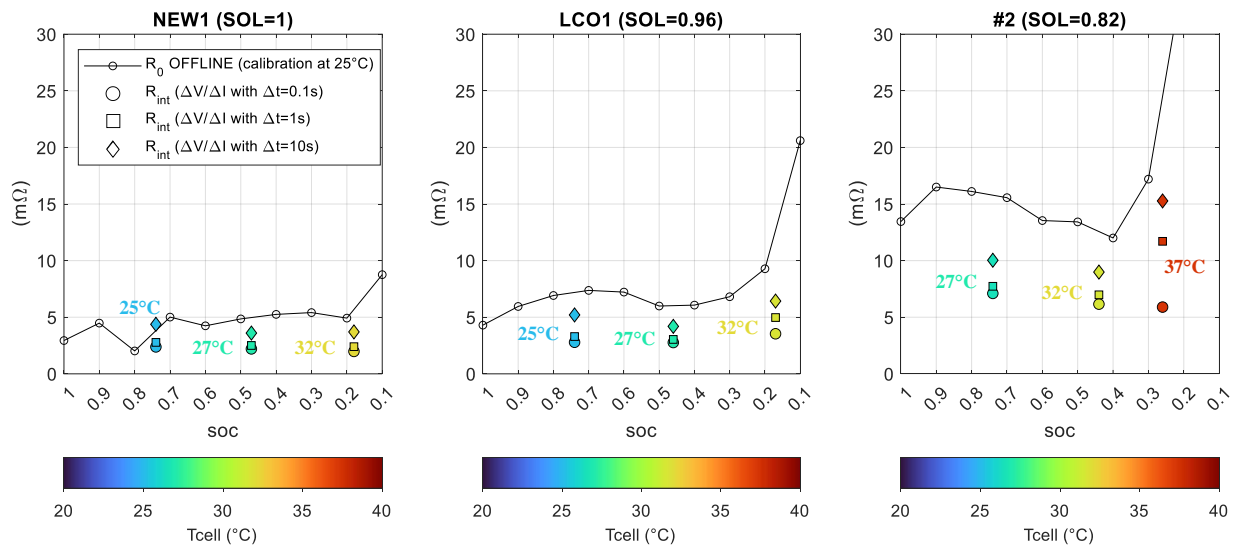


Figura 20: confronto fra la resistenza interna di cella stimata con procedura online e valori di R_0 ottenuti con calibrazione offline. Risultati mostrati per i tre livelli di invecchiamento testati (NEW1, LCO1 e #2).

5 Stima dello stato di invecchiamento usando cicli realistici e possibilità di calibrazione on-line

5.1 Introduzione

Queste attività sono state effettuate a valle di quelle del precedente punto, che ha consentito di individuare come indicatore di invecchiamento la resistenza interna della batteria, misurata sul transitorio conseguente a gradini di corrente, con intervallo di misura di 10s (nel seguito *resistenza interna ai 10s*).

Nella precedente sezione, però, i cicli di prova sono appositamente predisposti in laboratorio, e quindi per la loro applicazione risulta necessario portare un veicolo in officina, per assoggettarlo a questo tipo di cicli.

In questa parte, invece, si vuole valutare come possa essere possibile misurare questo indicatore durante il normale funzionamento del veicolo; quindi, quando il veicolo esegue le sue normali attività.

Per svolgere questa attività è stato scelto di procedere come segue:

1. Modello di simulazione del veicolo. Si tratta di individuare un modello di simulazione del veicolo tramite il quale a partire da un ciclo cinematico si potesse determinare l'andamento di corrente nel tempo della batteria;
2. Algoritmo di stima. Si utilizza il profilo di corrente ottenuto al precedente punto per determinare algoritmi di valutazione della resistenza interna ai 10s, mediante simulazioni numeriche con modelli in linguaggio Modelica;
3. Stime off-line e valutazione possibilità di calibrazione on-line In questa sezione si valuta l'efficacia dell'algoritmo di stima mediante analisi simulative, quindi off-line, e se ne deduce la riutilizzabilità on-line, ovvero durante il normale funzionamento del veicolo .

Nel successivo paragrafo 6 si procederà poi con l'analisi delle possibilità della determinazione online del SOL.

5.2 Modello di simulazione del veicolo

Gli studi eseguiti nel corso del presente contratto, e descritti nella precedente parte della presente reazione, hanno mostrato possibili indicatori di invecchiamento delle celle in prova.

Uno degli indicatori più interessanti è la valutazione della resistenza interna, con i seguenti accorgimenti:

- Correlazione della misura effettuata con la misura della temperatura di cella;
- Scelta congruente dell'intervallo di tempo in cui considerare i due campioni che poi determinano la resistenza interna secondo una logica $\frac{\Delta U}{\Delta I}$.

Gli studi svolti in laboratorio hanno però portato alla determinazione della resistenza interna su cicli appositamente predisposti. Nel caso di stima online, si auspica di poterla determinare mediante misure nel corso del funzionamento ordinario del veicolo.

Nella presente sezione si mostrano esperienze volte a determinare logiche di calcolo per la determinazione della resistenza interna sulla base di cicli automobilistici, mediante simulazioni numeriche del funzionamento del veicolo, batteria inclusa. Nella sezione successiva si discuterà invece di un simulazioni in cui la batteria, invece di essere simulata, è un oggetto fisico, mentre il veicolo continuerà ad essere simulato.

Il modello di simulazione adottato è realizzato in linguaggio Modelica e ha il seguente aspetto:

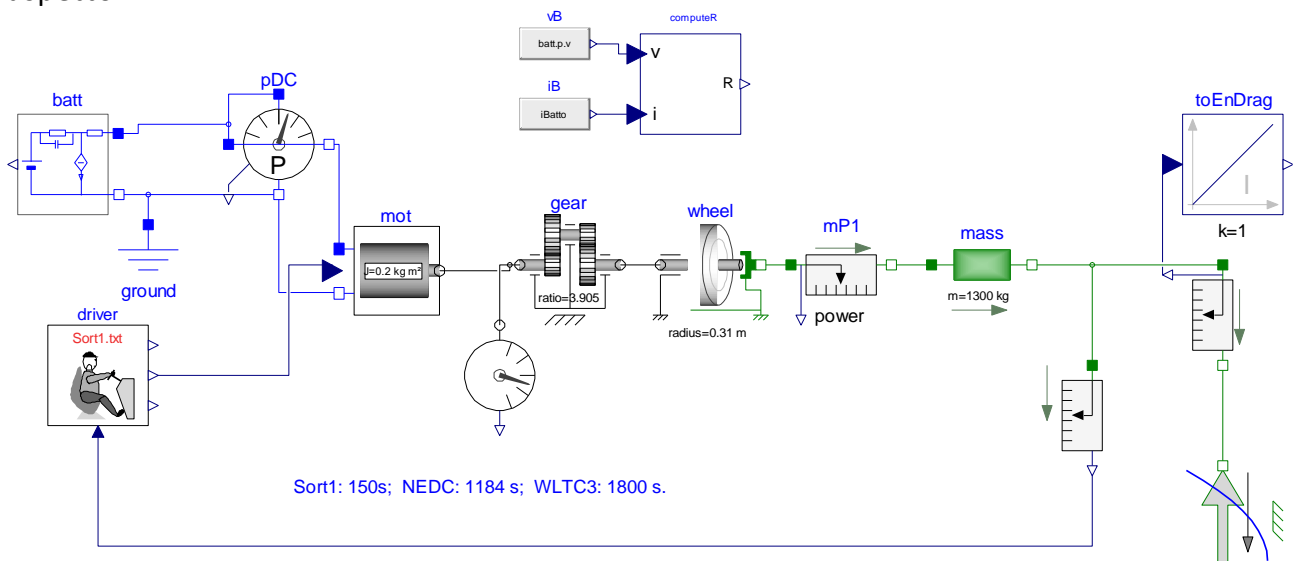


Figura 21: Modello di simulazione del veicolo per la determinazione del profilo di corrente

Nello schema si osservano i seguenti elementi:

- Il pilota “driver”. È lui il *master controller* del sistema veicolo. In un veicolo non a guida autonoma, infatti, il sistema dei controlli automatici di bordo è asservito agli input che provengono dal guidatore. Quest’ultimo, nei simulatori, nonché nelle prove di omologazione, opera al fine di inseguire un profilo tensione-tempo predefinito. Nella simulazione usata per la presente attività si è usato il ciclo Sort1. La scelta di questo ciclo, pensato per autobus urbani, e non quindi per autovetture, deriva dal fatto che da una parte si vogliono valutare gli algoritmi proposti nel caso di circolazione urbana, dall’altra che il ciclo è particolarmente semplice, e si adatta quindi per questo a valutare l’efficacia di nuove soluzioni algoritmiche.
- La batteria “batt” è costituita da un modello matematico dell’accumulatore elettrochimico del veicolo considerato. Nelle prove successive, del tipo Hardware-in-the-loop essa verrà sostituita dalla batteria fisica controllata on-line dal simulatore. Per la scelta del dimensionamento della batteria si è pensato a una batteria da 400 V nominali che richiedono, per le caratteristiche della cella su cui si sono effettuate sperimentazioni di laboratorio, 108 celle in serie. Si è pensato inoltre a una vettuercina cittadina, così da poterla provare anche con il ciclo di prova

Sort1 (altrimenti sarebbe inadeguato), e quindi si è ipotizzato di mettere in parallelo 10 celle per ottenere 24 kWh nominali (6x400x10) In sostanza la batteria che si simula è costituita da 108 “mattoni” in serie, ognuno dei quali contenenti 10 celle in parallelo. I risultati però dipendono pochissimo da queste scelte: la cosa importante è ottenere una sollecitazione in corrente ragionevole per la cella presa in considerazione.

- L’azionamento elettrico “mot” è costituito dall’insieme inverter-motore di propulsione. Esso è simulato mediante una mappa di funzionamento realistico, che applica alla flangia meccanica la coppia richiesta dal pilota, e preleva dalla batteria la corrispondente potenza, tenendo conto dell’efficienza dell’azionamento stesso, valutata sulla base di una mappa di efficienza. Comprende anche l’implementazione di limiti di potenza e coppia massima che però nella simulazione attuale non intervengono mai.
- Il riduttore “gear” è un riduttore a rapporto fisso come presente nella stragrande maggioranza dei veicoli presenti sul mercato. Nell’implementazione usata non sono considerate le piccole perdite di energia dovute agli attriti interni
- Il componente “wheel”, che converte la meccanica da rotazionale a traslazionale. A sinistra di essa i collegamenti, di colore grigio, trasportano la potenza secondo i parametri degli alberi rotanti: tramite il prodotto di coppia e velocità angolare. A destra della ruota, invece, i collegamenti, di colore verde, trasportano potenza secondo i parametri degli oggetti traslanti: tramite il prodotto di forza per velocità di traslazione.
- Il componente “mass” contiene la massa del veicolo. La forza applicata alla sua flangia sinistra è la forza di contatto ruota-strada, la forza all’altra flangia è la resistenza al moto. Le due differiscono per il termine della forza d’inerzia pari a ma .
- Il componente “dragF” rappresenta la *drag force* la resistenza al moto, tutta dissipativa. Si compone di un termine proporzionale al peso del veicolo, indipendente dalla velocità, ed un altro proporzionale alla sezione frontale, al coefficiente di penetrazione, alla densità dell’aria e dipendente dal quadrato della velocità.

I parametri numerici scelti per il veicolo sono tipici di una vetturessa di uso cittadino. E’ da notare che valori differenti dei parametri portano a diverse intensità della corrente di batterie, ma inducono modifiche marginali sulla sua forma, e non inficiano quindi l’efficacia dell’algoritmo di stima della resistenza interna.

Pertanto, si omette qui di rammentare i valori numerici dei parametri del veicolo (massa, sezione frontale, C_x , raggio ruote ecc.) data la loro scarsa influenza sugli obiettivi che si vogliono perseguire.

Per quanto riguarda la scelta della batteria, essa si immagina realizzata a partire dalle celle usate in prova come discusso nella sezione 4, in particolare la cella denominata “new1”.

Con la vettoretta così definita si ottiene, il seguente profilo di corrente (grafico in basso), mostrato in associazione con l'andamento della velocità del veicolo (grafico in alto) e alla forza di trazione (Grafico centrale):

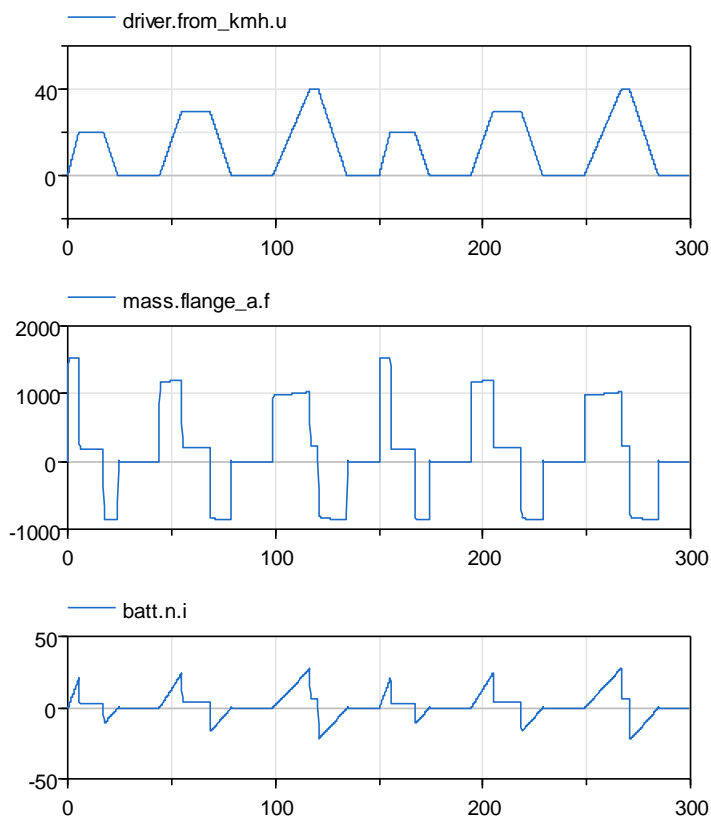


Figura 21: Alcuni risultati della simulazione del comportamento di una vettoretta cittadina operante nel ciclo Sort1.

La figura mostra i risultati di due cicli Sort1 consecutivi. Ognuno dei cicli contiene tre trapezi della velocità, ognuno con diversa velocità finale e accelerazione. Come già osservato si tratta di un ciclo che riproduce in maniera molto idealizzata il comportamento della vettura in ambito urbano, ed è infatti spesso utilizzato per la prova di autobus.

È molto interessante la presenza di accelerate abbastanza improvvise, all'inizio di ognuna delle rampe di velocità, che comportano incrementi e decrementi quasi a gradino della coppia motrice, cui corrisponde un andamento lineare della potenza. Essendo la batteria un componente a tensione quasi costante, gradini di potenza comportano gradini di corrente, molto utili ai fini della valutazione della resistenza interna.

Pertanto, cicli urbani che abbiano una affinità al ciclo Sort1, sono dei candidati ottimali per una valutazione online della resistenza interna, senza dover richiedere cicli appositamente predisposti, e quindi la necessità di ricoverare l'auto in officina per effettuare la verifica dello stato di invecchiamento.

Un caso di controllo, molto più realistico, è costituito dal ciclo WLTC classe 3, utilizzato correntemente per l'omologazione dei veicoli. Nella seguente figura sono mostrati gli andamenti di velocità, forza di trazione e corrente anche in questo caso, questa volta per un periodo più lungo

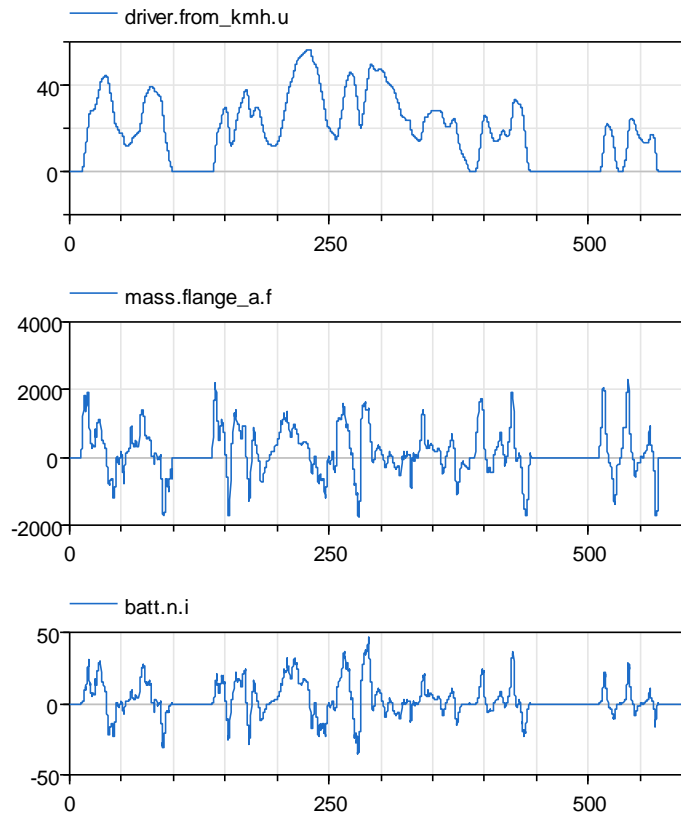


Figura 22. Alcuni risultati della simulazione del comportamento di una vettoretta cittadina operante nel ciclo WLTC3

5.3 Algoritmo di stima

Nelle attività di prove di laboratorio, la resistenza interna è stata determinata come $\frac{\Delta U}{\Delta I}$ prelevando il primo campione degli incrementi di tensione all'inizio di un fronte di variazione della corrente, e il secondo dopo 10 secondi.

Occorre pertanto disporre di andamenti di corrente con improvvisi fronti di salita o di discesa. Sono state effettuate varie prove con algoritmi differenti e si è riusciti con tecniche adattate euristicamente ai vari casi a ottenere il risultato desiderato. Sono però necessari ulteriori studi per individuare un algoritmo generale che possa funzionare in maniera sicura, senza dover manualmente intervenire sul codice per aggiustamenti.

Alcuni risultati della simulazione del veicolo su ciclo Sort1, e la contemporanea valutazione della resistenza interna sulla base degli andamenti determinati dalla simulazione, sono riportati nella seguente figura.

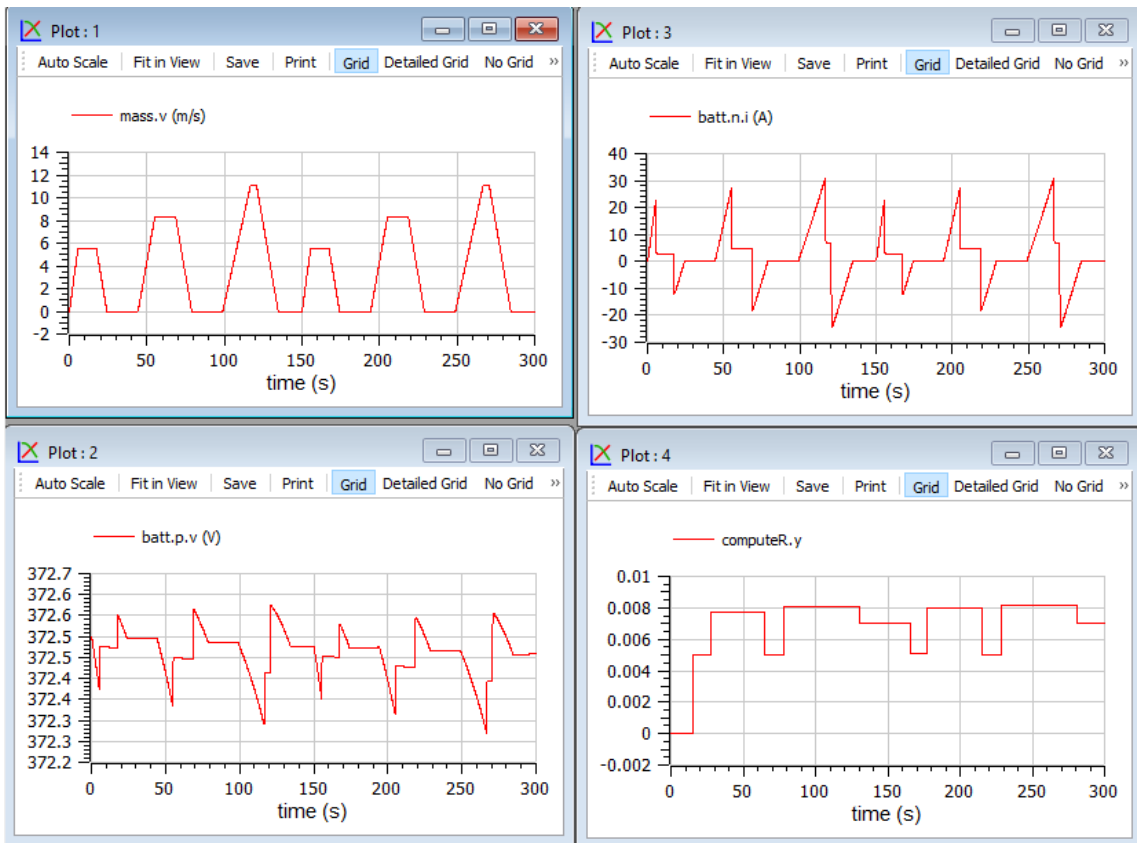


Figura 23 Alcuni risultati della simulazione su Sort1, con stima della resistenza interna

Nel grafico in alto a sinistra è mostrato l’andamento della velocità, che è quello del ciclo imposto Sort1.

In quello in basso a sinistra la tensione misurata considerando il nostro modello di batteria basato su cella new1. Nel diagramma in alto a destra è mostrato il corrispondente andamento della corrente in batteria già osservato in precedenza.

Infine, nel grafico in basso a destra è mostrata la stima della resistenza interna della batteria mediante l’algoritmo sopra discusso.

Osserviamo che il valore della resistenza R_0 presente nel modello di batteria, e stimabile con valutazione della logica $\frac{\Delta U}{\Delta I}$, valutato a distanze temporali fra i due campioni usati a numeratore e a denominatore molto piccole (dell’ordine del millisecondo) è pari a 5.18 mΩ. I risultati delle valutazioni numeriche sono coerentemente tutti superiori a questo valore, in quanto lo scarto di tensione include anche una parte della dinamica successiva al fronte di corrente, visto l’uso dell’intervallo di 10 s fra i due campioni utilizzati nell’applicazione della formula.

Si riporta per completezza l’efficacia dell’algoritmo proposto anche nel caso di uso del ciclo WLTC3, usando una soglia di derivata di corrente di 80 A/s. Nel resto della presente relazione il WLTC non verrà più usato preferendosi, per la sua semplicità e nel contesto di uno studio di base come il presente, il ciclo Sort1.

Si vede come, dopo un primo intervallo di stabilizzazione, l’algoritmo è in grado di determinare con una sufficiente regolarità la resistenza interna.

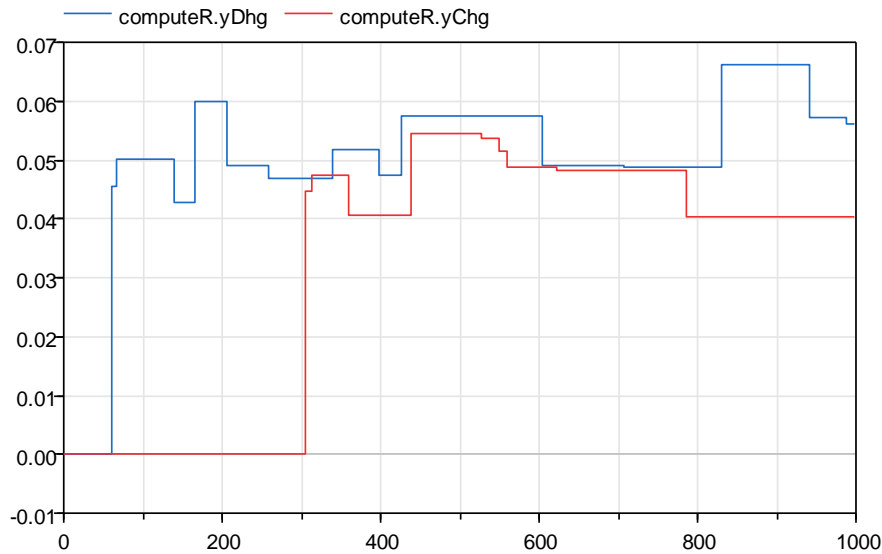


Figura 24. Andamento della resistenza interna misurata nel caso di ciclo WLTC3 (cf. Figura 22).

5.4 Risultati e possibilità di stima online

Le simulazioni mostrate nei precedenti due paragrafi mostrano come sia possibile provvedere alla stima online del parametro resistenza interna ai 10s, in condizioni di normale funzionamento del veicolo.

Fondamentale è che il ciclo abbia dei fronti di corrente ripidi, e questo accade all'inizio e alla fine di accelerate e decelerate. Quanto sopra mostra che questo accade frequentemente in ambito urbano. È ovviamente possibile anche in ambito extraurbano, qualora ci siano accelerazioni intense (ad esempio all'inizio di un sorpasso) e frenate intense (ad es. in prossimità di un ostacolo).

L'algoritmo proposto è in grado di effettuare la stima automaticamente e continuamente, senza che sia necessario qualsivoglia input che indichi il tipo di ciclo che si sta percorrendo. La valutazione dell'efficacia dell'algoritmo è però effettuata sopra considerando un *modello* del funzionamento della batteria e non la batteria reale con il suo comportamento. Per ottenere una migliore dimostrazione dell'efficacia dell'algoritmo proposto, è invece opportuno provare tale algoritmo sul comportamento reale della batteria, predeterminato in laboratorio sulla base del profilo di corrente di interesse, oppure determinato in tempo reale attraverso una tecnica di tipo Hardware-in-the-loop.

Il prossimo paragrafo descrive questo secondo approccio.

5.5 Stima off-line su risultati di laboratorio

In questo paragrafo si fa la stima sempre off-line, ma su risultati di laboratorio sulla cella reale New1 e non un suo modello.

La cella è sottoposta alla corrente derivante dall'applicazione del ciclo Sort1 al nostro veicolo, cioè la corrente già usata nelle precedenti simulazioni. Di seguito si riportano corrente e tensione. La temperatura di cella e ambiente è rimasta stabile a 25°C (nell'ambito della precisione dello strumento, due decimi di grado), il SOC a cui (iniziale) a cui si è svolta la prova è del 55%.

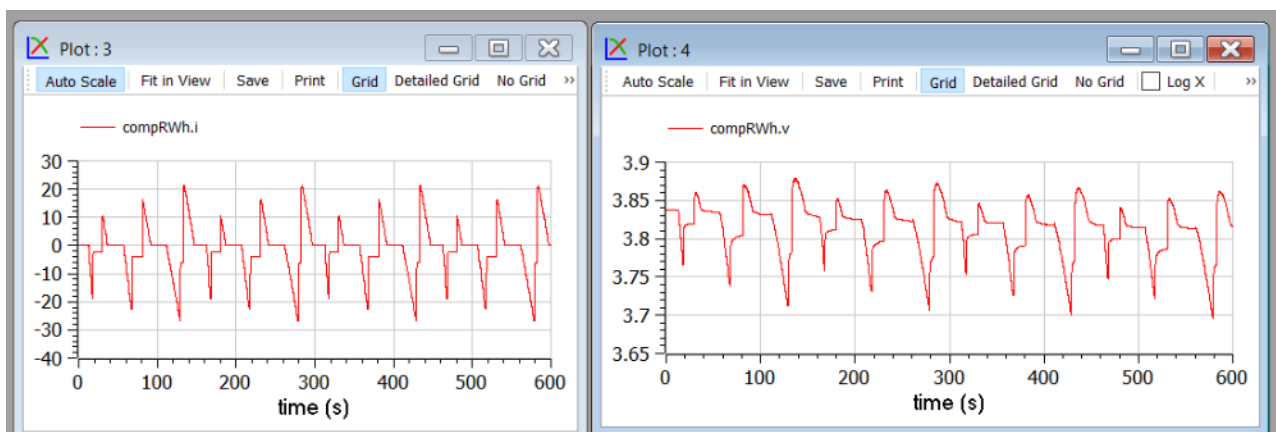


Figura 25. Tensione e corrente applicando il profilo di corrente da simulazione a modello matematico accurato della cella.

L’algoritmo per il calcolo della resistenza in carica e in scarica è quasi identico a quello usato in precedente. Soltanto, è stato osservato che, per ragioni particolari su cui non è il caso di soffermarsi, il precedente algoritmo può implicare la determinazione di resistenze negative. Quei campioni, quando questo accade, sono stati automaticamente scartati dal nuovo algoritmo.

I risultati del calcolo delle resistenze interne in carica e scarica della nostra cella New1 sono riportati nelle seguenti curve:

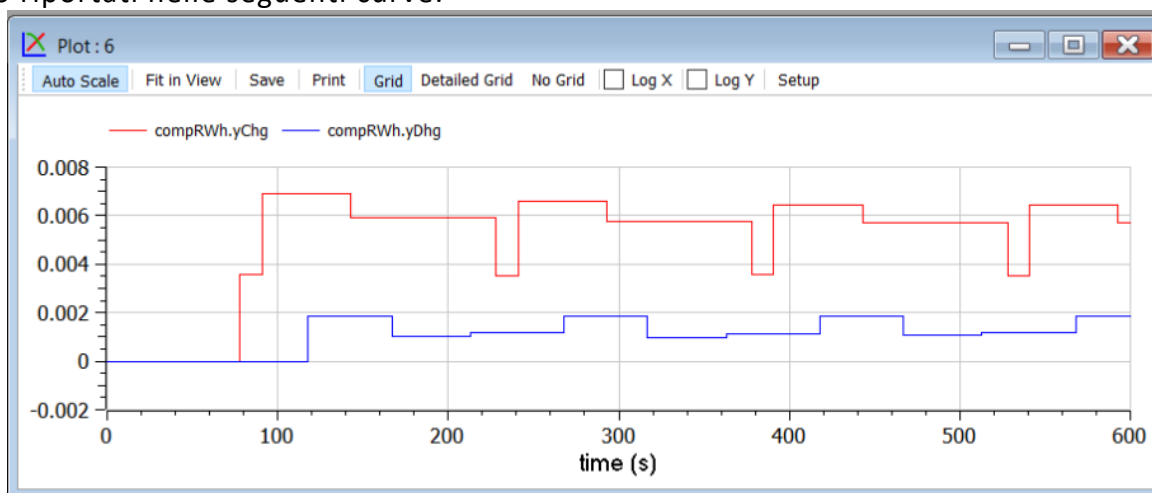


Figura 26. Resistenze interne misurate su ciclo Sort1 e modello accurato della cella.

Si ottengono misure in po’ meno regolari del caso precedente. Questi andamenti possono essere comunque ulteriormente elaborati, ad esempio utilizzando una media mobile dei risultati ottenuti, o scartando valori fuori di una banda di confidenza intorno al valor medio del risultato.

6 Determinazione online e “Hardware In the Loop”

6.1 Introduzione

A valle e a completamento delle analisi simulate discusse nella precedente sezione 5, si è deciso di procedere ad una sperimentazione dell'utilizzabilità dell'algoritmo di stima in esso valutato, durante il funzionamento del veicolo, parzialmente con simulazione ibrida del tipo Hardware-In-the-loop, in cui la parte hardware è la batteria del veicolo.

6.2 Schema logico di riferimento

Per procedere alla simulazione Hardware in the loop (HIL), si intende realizzare il seguente schema logico.

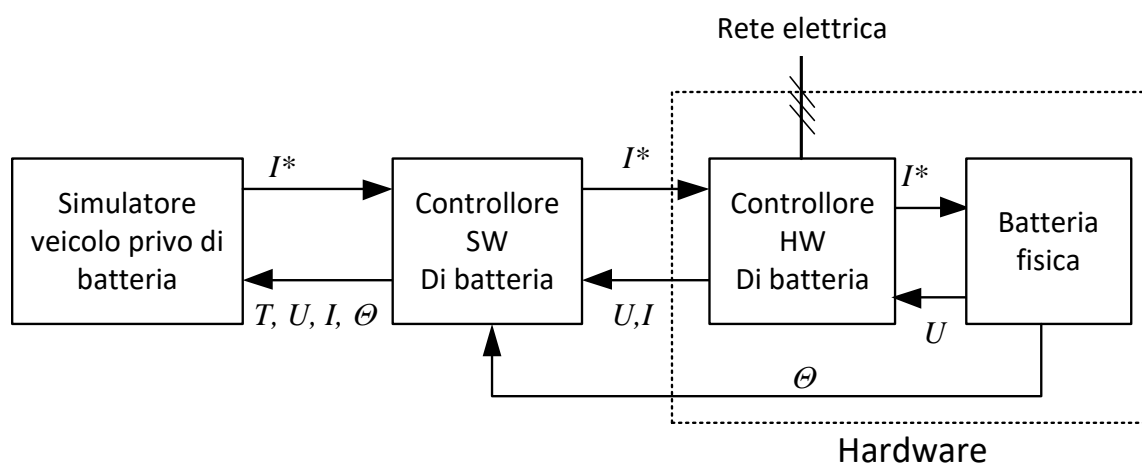


Figura 27. Schema logico per la determinazione sperimentale on-line della resistenza.

È evidente che con questo schema si realizza uno schema simile a quello analizzato in precedenza e mostrato nella Figura 4, ma nella quale la batteria, invece di essere modellizzata con un modello numerico, è analizzata attraverso una catena di controllo che mette in gioco la batteria reale, con il suo comportamento effettivo.

In estrema sintesi il *simulatore veicolo privo di batteria* richiede una certa corrente I^* alla batteria e ne riceve di ritorno il valore di tensione U . In aggiunta riceve anche il valore effettivamente realizzato I , presumibilmente molto prossimo a I^* , la temperatura misurata di batteria Θ , e il tempo T a cui sono associate le misure di U , I , Q . Il tempo consente una associazione delle misure al tempo di misura più accurata rispetto al tempo in cui è stata richiesta I^* . La misura della temperatura serve al simulatore per determinare il SOL della batteria associando al calcolo della resistenza anche la temperatura misurata (questa integrazione della temperatura nel calcolo della resistenza non è stata però implementata nel simulatore realizzato)

L'implementazione è di principio, e quindi non sono state attuate particolari strategie atte a migliorare la precisione numerica e la velocità di trasmissione dei dati, ma una volta effettuata la dimostrazione di principio miglioramenti possono essere agevolmente ottenuti, anche utilizzando alcuni dei suggerimenti di seguito riportati.

Nel seguito si descrive il ruolo di ciascun blocco nell'implementazione realizzata; successivamente, per maggior concretezza, si riporteranno anche fotografie degli oggetti realizzati in laboratorio.

6.3 *Simulatore veicolo privo di batteria.*

Tale simulatore è stato realizzato, per omogeneità con quanto fatto nel caso del modello per la determinazione offline degli algoritmi, in linguaggio Modelica.

La prima difficoltà da risolvere nell'utilizzo di tale linguaggio è che esso è stato concepito per simulazioni pure, quindi con il sistema da simulare tutto descritto in un modello numerico. Occorre pertanto risolvere i seguenti due problemi:

- Il tempo di simulazione non dev'essere il minimo possibile, come accade per le simulazioni pure, ma dev'essere invece di tipo real-time, in quanto le prove che si effettuano sono condizionate dalla dinamica reale della batteria in prova. Questo a sua volta richiede da una parte che l'entità dei calcoli da effettuare, tenuto conto dell'hardware di simulazione, sia adeguata al real time, in modo che per ottenere il real time si possa operare *in rallentamento* (in accelerazione sarebbe possibile solo cambiando hardware di simulazione).
- Occorre che il simulatore Modelica sia in grado di accedere all'HW del computer non solo per effettuare i calcoli e visualizzare i risultati, ma anche per trasmettere e ricevere informazioni dal sistema che pilota la batteria reale.

Dopo attenta valutazione delle opzioni a disposizione, si è visto che i due problemi di cui sopra potevano essere efficacemente risolti utilizzando la libreria Modelica_DeviceDrivers, in quanto tale libreria:

- Contiene un blocco SynchronizeRealTime, che condente di affrontare il primo dei due punti di cui sopra;
- Riesce ad accedere all'Hardware di comunicazione sfruttando la caratteristica intrinseca di Modelica di poter includere nel codice Modelica programmi scritti in linguaggio C, i quali, a loro volta, hanno l'accesso pieno al computer.

Purtroppo, però, la libreria Modelica_DeviceDrivers non ha una base di utenza molto estesa e, essendo OpenSource, non ha beneficiato dei vantaggi che i ritorni da parte dell'utenza consentono di apportare.

Nel corso del progetto sono stati rilevate alcune problematicità di tale libreria che sono state segnalate e discusse nei seguenti tickets (il nickname dell'utente che ha fatto le segnalazioni corrisponde al responsabile del progetto per il DESTEC):

#348 Serial porta data unknown

#349 Serial communication result depends on COM ports

#350 Allow to send and receive data from the same COM port

#351 Communication troubles after severa seconds

Questi problemi non sono stati interamente risolti, e quindi i ticket rimangono aperti, ma è stato possibile, anche grazie alla discussione che ne è scaturita dal forum che li accoglie, generare dei *workarounds* che hanno permesso alle attività di proseguire.

La libreria Modelica_DeviceDrivers consente di trasmettere dati attraverso molteplici canali, in particolare la porta seriale, il protocollo TCP/UDP e TCP/IP.

Nel corso del progetto è stata scelta la porta seriale, in quanto erano agevolmente disponibili anche nel programma LabView, che opera nel *ControlloreSW di batteria* i relativi driver. Inoltre la libreria Modelica_DeviceDrivers è risultata di più agevole tramite la porta seriale che con le altre opzioni a disposizione.

Le limitazioni tipiche della comunicazione seriale non impattano significativamente sui risultati della simulazione:

- La limitata velocità di comunicazione non crea problemi in quanto risultava noto a priori che la resistenza viene calcolata con campioni distanziati fra loro di 10s, e quindi un eventuale ritardo di una frazione di secondo induce errori trascurabili;
- Eventuali errori sporadici di comunicazione possono essere compensati dal software Modelica.

6.4 Controllore SW di batteria

Si tratta di un Personal Computer (PC) interfacciato via IEEE 488 con in controllore HW di batteria.

Il PC è dotato di software di acquisizione dati a controllo LabView.

Esso è stato esplicitamente esteso per interfacciarsi alla porta seriale e, attraverso di essa al Simulatore veicolo. Il protocollo di comunicazione fra i due dispositivi prevede l'invio continuo da parte del simulatore del riferimento di corrente, e da parte del controllore di tempo, corrente, tensione, temperatura.

Ognuno dei numeri è trasmesso mediante un valore intero privo di segno a 16 bit, secondo la seguente convenzione, ovviamente implementata su entrambi i dispositivi connessi da seriale (il pedice "i" sta ad indicare l'intero senza segno trasmesso in corrispondenza della relativa variabile misurata o calcolata):

$$t = \frac{t_i}{100} \quad U = \frac{U_i}{1000} \quad I = \frac{I_i}{100} - 300 \quad \Theta = \frac{\Theta_i}{100}$$

Dove t , U , I sono nelle unità SI, Θ è in gradi centigradi.

In tal modo si ha una risoluzione temporale di 10 ms, e un tempo massimo di 6553 s, una risoluzione sulla tensione del mV e una tensione massima di 65 V, una risoluzione sulla corrente massima di 10 mA e un intervallo di possibili correnti fra -300 A e 355 A, infine la risoluzione sulla misura di temperatura è pari ad un centesimo di grado.

La risoluzione di tensione e corrente è al di sotto della precisione degli strumenti adottati, la risoluzione temporale è adeguata alla misura di resistenze effettuate sulla base di intervalli di 10s.

Il massimo valore (positivo e negativo) della corrente è all'interno della potenzialità dell'hardware di laboratorio, così come la massima tensione di batteria, essendo l'hardware di laboratorio in grado di operare al massimo a 60 V e a 250 A in carica o scarica. Nella seguente figura è mostrata un'immagine del controllore SW di batteria, con il programma LabView in funzione, mostrandone la risposta in tensione (curva verde) a gradino

di corrente da 50° in scarica a 0 (curva gialla), mentre la temperatura è sostanzialmente costante (le fluttuazioni della curva rossa sono di ampiezza trascurabile, circa un decimo di grado).

In basso si osservano i due cavi di comunicazione che realizzano due canali di comunicazione via porta seriale con il PC nel quale sta operando il simulatore Modelica del veicolo.

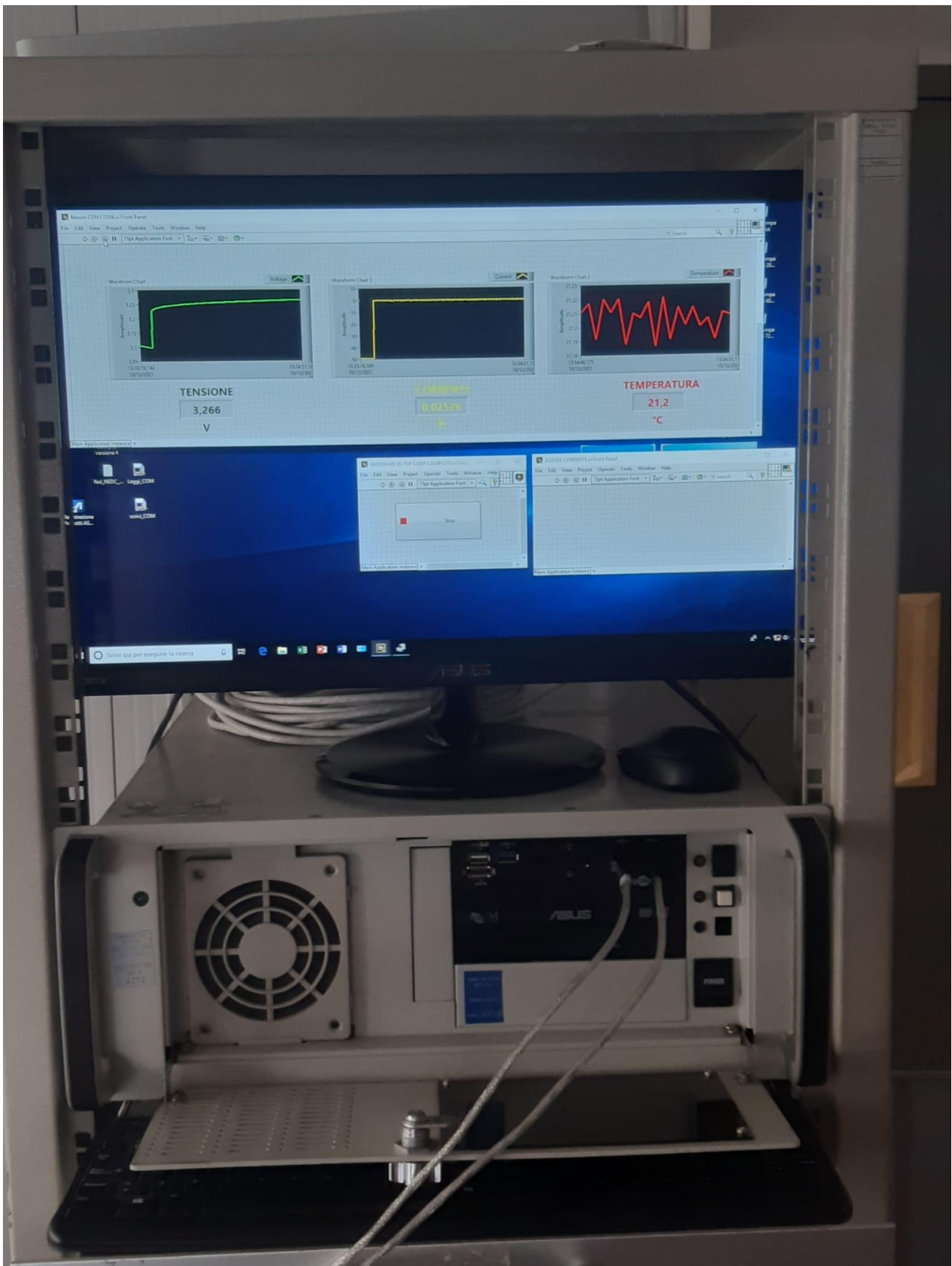


Figura 28. Fotografia del controllore SW di batteria.

6.5 Controllore HW di batteria

Idealmente il controllore HW di batteria dovrebbe essere costituito da un Voltage Sourced Converter (VSC) interfacciato con la rete elettrica, in grado di scambiare con la batteria potenza bidirezionalmente.

Il setup sperimentale messo in campo è invece differente, dovendo far uso delle apparecchiature esistenti in laboratorio, e non volendosi cimentare nella predisposizione di un'interfaccia verso la rete di tipo attivo (capace di erogare verso la rete).

Lo schema realizzato è quindi il seguente:

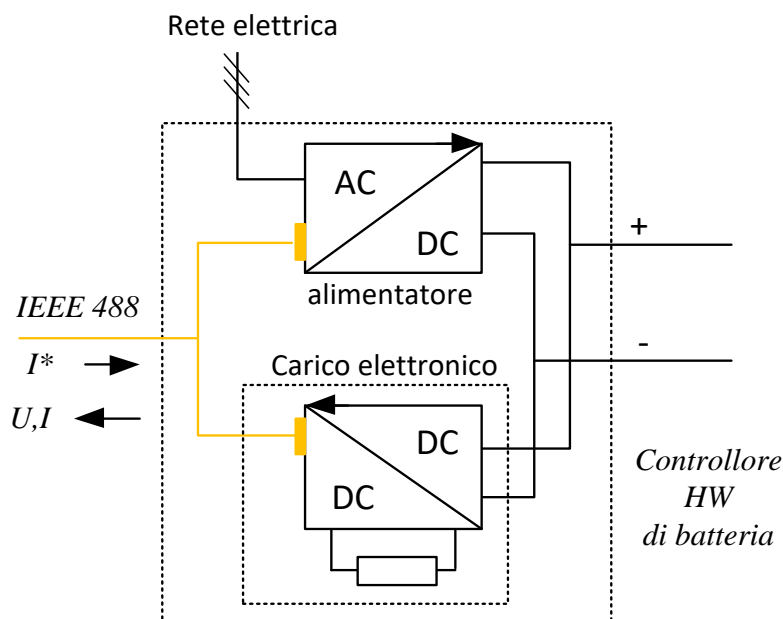


Figura 29. Schema del controllore HW di batteria.

L'Alimentatore Ametek modello SPS60X250-K02D è un alimentatore programmabile per batterie con range di tensione di 0÷60 V, corrente massima di 250 A e potenza massima di 15 kW, alimentazione trifase da rete.

Il carico elettronico programmabile Zentro-Elektrik modello EL6000 ha un range di tensione di 2,5÷60 V, corrente massima di 500 A e potenza massima di 6 kW. La potenza di batteria è dissipata su resistore interno.

Nonostante la potenzialità di 500 A del carico elettronico, l'insieme di alimentatore, carico elettronico, cablaggio e *balance-of-plant* è attualmente concepito per correnti fino a 250 A sia in carica che in scarica.

Nella seguente immagine è mostrata una foto dei due dispositivi: in alto, con il display a fosfori azzurri, l'alimentatore, in basso con display a fosfori rossi il carico elettronico. Si osservano nella parte bassa del carico elettronico le feritoie per la ventilazione della parte resistiva di dissipazione della potenza prelevata dalla batteria. Al momento della foto entrambi erano a vuoto (corrente nulla)



Figura 30. Fotografia del controllore HW di batteria.

6.6 Batteria fisica

Negli esperimenti del seguente contratto si è preferito utilizzare come batteria fisica un'unica cella elettrochimica. Questo per avere una buona confrontabilità con le altre prove, e per concentrarci sulle problematiche della sperimentazione HIL, mantenendo l'HW semplice, omettendo quindi dalla sperimentazione le problematiche connesse a eventuale disomogeneità fra più celle in serie (o anche in parallelo).

Poiché l'hardware usato per le prove su cicli realistici è adatto a correnti di elevata intensità, e mal si sposa con correnti dell'ordine delle frazioni di ampere, invece di usare per le seguenti prove una delle celle menzionate nel paragrafo 4.1 e nella Figura 5, da 6 Ah (per cui sarebbe stata necessaria connessione in parallelo di 10 unità), è stata usata invece un'unica cella al litio da 60 Ah. Questo cambiamento di cella non ha alcun impatto significativo sulla qualità e significatività dei risultati ottenuti.

6.7 Implementazione effettuata dello schema logico di riferimento

Rispetto allo schema concettuale della Figura 27 nel corso del progetto è stata cautelativamente implementata una versione semplificata, mostrata nella Figura 31. Infatti, non si aveva all'atto della sperimentazione garanzia della prontezza di risposta del sistema HW.

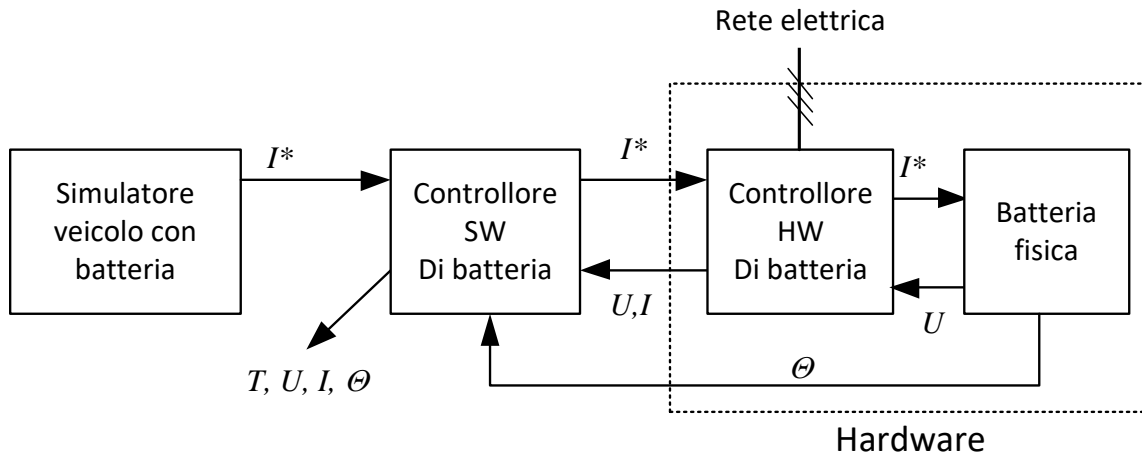


Figura 31. Implementazione effettuata per la determinazione on-line della resistenza.

La valutazione della resistenza interna viene quindi effettuata come post-processing dei risultati sperimentali, in particolare delle grandezze ricevute dal simulatore Modelica, ma derivanti dal sistema fisico, T, U, I, Θ .

È evidente che i risultati che si otterranno saranno utilizzabili anche da un sistema realmente HIL, una volta che il sistema HW sia in grado di garantire ritardi nella risposta modesti, dell'ordine di una frazione di secondo.

6.8 Risultati e analisi

Sono stati effettuati svariati test di esecuzione di ciclo Sort1, in maniera sostanzialmente identica a quanto effettuato nei calcoli off-line, come descritti nel paragrafo 5.

Le grandezze sono mostrate, per la massima precisione, rispetto al tempo delle misure riportato dal programma LabView, (variabile toT.y). Infatti è stato visto che le misure arrivano con un certo ritardo al simulatore Modelica, il che conferma l'opportunità di una implementazione cautelativa (v. par. 6.7).

Nelle seguenti figure si riportano rispettivamente la corrente e la tensione di batteria (I_{batt} e v_{Batt}), entrambe così come sono ricevute dal Simulatore veicolo privo di batteria, attraverso la catena di misure e comunicazioni descritte nello schema di Figura 31, nonché le resistenze interne ai 10s così come calcolate in carica e in scarica.

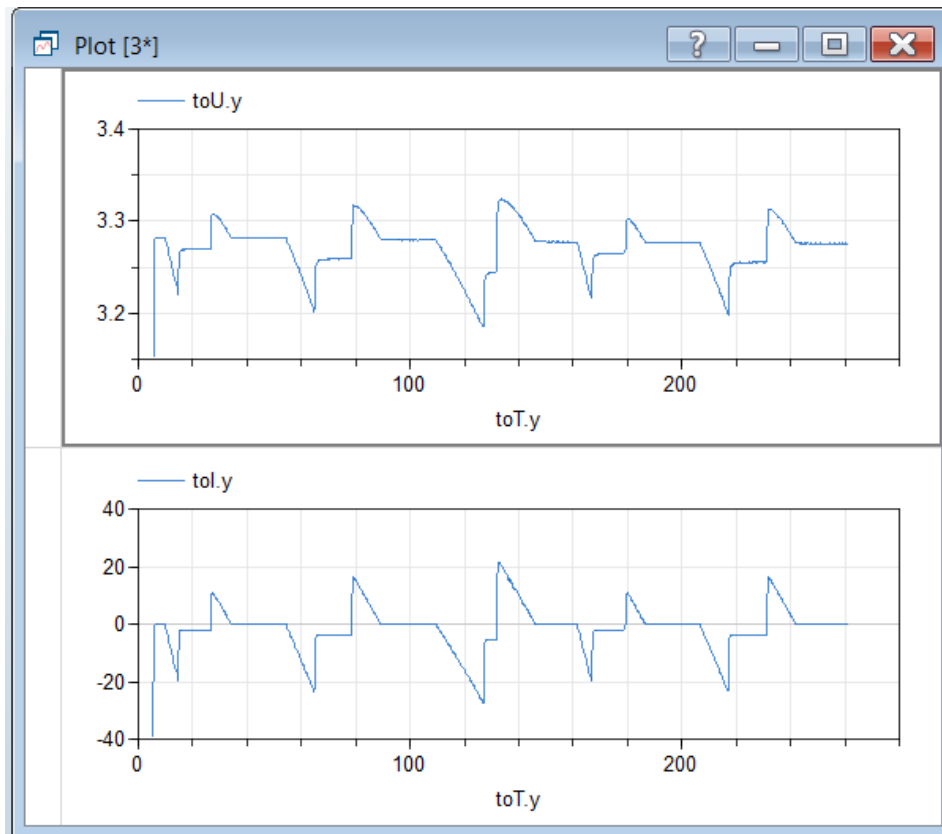


Figura 32. Tensione (sopra) e corrente (sotto) come derivanti da prova sperimentale effettuata secondo lo schema di Figura 31.

E' stato riscontrato che tale corrente comporta una derivata, come ricavabile della funzione $der()$ di Modelica, costantemente nulla, con il che appaiono inapplicabili, salvo modificazioni, gli algoritmi discussi al par 5.3, che si basavano su tale operatore.

Per comprendere la ragione di questo comportamento occorre effettuare uno zoom spinto della corrente, come nella seguente figura:

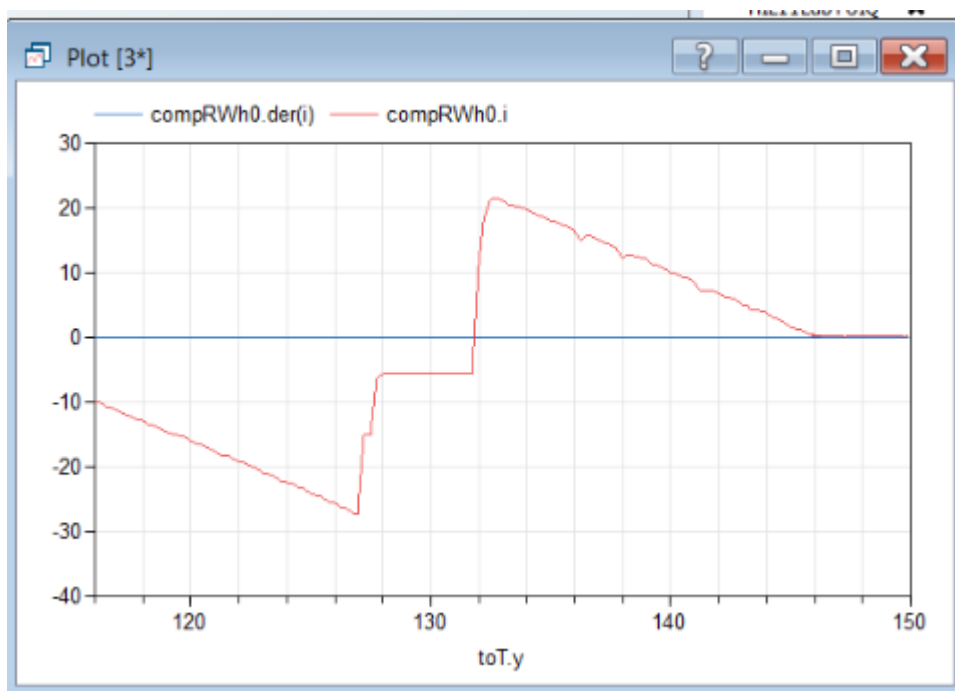


Figura 33. Diagramma illustrante il permanere di derivata nulla nell'applicazione semplice dell'algoritmo determinato off-line

Si osserva come la corrente proceda “per plateaux”. Questo è in effetti dovuto alla realizzazione fisica della variazione della corrente nel *Controllore HW di batteria* di cui alla Figura 27. Il controllore riceve periodicamente dei riferimenti corrente e li applica, con dinamica rapidissima alla batteria. La comunicazione è molto più lenta della applicazione dei valori di corrente. In conseguenza di questo la corrente ha l'andamento *per step* osservato nella precedente.

Per ragioni non comprese l'operatore $der(i)$ di Modelica cattura continuamente i soli plateaux dell'andamento della corrente riportato, e non cattura invece i salti praticamente verticali fra un plateau e il successivo. Nonostante la ragione di questo comportamento non sia stata del tutto chiarita, quest'analisi consente di individuare un semplice *workaround* rispetto al problema della mancanza di determinazione corretta della derivata della corrente. Si può infatti far attraversare il profilo di corrente dotato di plateaux, prima di inviarlo all'algoritmo di calcolo delle resistenze interne, in un blocco del primo ordine con costante di tempo sufficiente a far scomparire o fortemente attenuare i plateaux, comunque sufficientemente piccola da non alterare significativamente la sostanza dell'andamento della corrente, in modo che l'algoritmo possa individuare la *derivata media* (con media sufficientemente rapida) del profilo sperimentale.

È stato scelto per il filtro del primo ordine una costante di tempo di 100ms, che implica il comportamento riportato nella seguente figura:

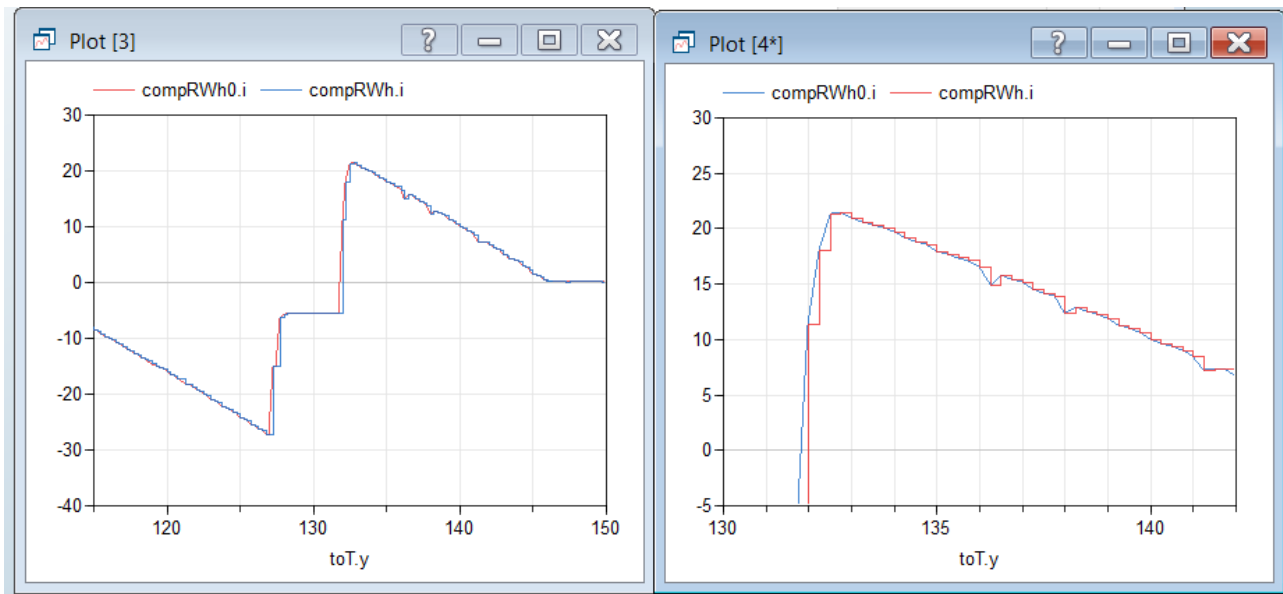


Figura 34. Effetto dell'introduzione di un filtro del primo ordine sull'andamento sperimentale della corrente per facilitare l'identificazione della resistenza interna.

Con l'applicazione preventiva di questo filtro del primo ordine, e l'utilizzo per la rilevazione dei fronti di corrente di una soglia di derivata della corrente di 30 A/s, si ottengono le stime di resistenza interna in carica e scarica, ai 10 secondi, riportata nella seguente figura:

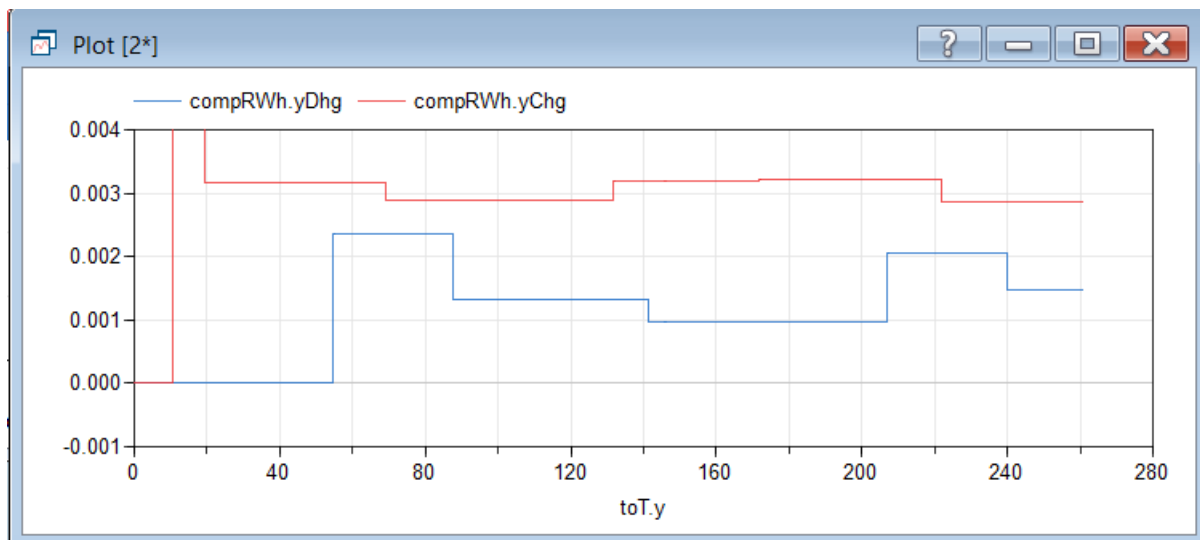


Figura 35. Misure della resistenza interna nel caso di batteria reale dopo l'applicazione del filtro del primo ordine.

Si possono fare le seguenti osservazioni.

- Nonostante l'andamento risulti rallentato rispetto a quando ottenuto con le simulazioni riportate ai paragrafi precedenti, gli andamenti sono molto simili a quelli di quei casi e consentono di applicare l'algoritmo discusso al par. 5.3 per il calcolo della resistenza interna.

- I risultati ottenuti come resistenze non sono estremamente regolari, ma presentano una regolarità sufficiente a consentirne, attraverso media mobile ad es. con tempo di media di alcuni minuti, di identificare dei valori da monitorare nel tempo al fine di identificare lo SOL.

6.9 Ulteriori osservazioni e conclusioni

Le esperienze svolte di determinazione off—line e on-line della resistenza interna hanno portato a risultati soddisfacenti, e mostrano come sia possibile determinare la resistenza interna ai 10 secondi, carica e scarica, e confrontare poi i valori ottenuti con i valori ricavati da prove di invecchiamento per far corrispondere alle misure effettuate una stima del SOL della cella considerata. Si possono richiamare le seguenti osservazioni, proposte nel corso della relazione:

1. La velocità di comunicazione necessaria alla stima ai 10 s non è elevata, e quindi compatibile con canali di comunicazione lenti, ad esempio una porta seriale.
2. Se si effettuano valutazioni HIL con software Modelica, la resistenza interna si può stimare con algoritmi del tipo discusso al par. 5.3, opportunamente migliorati e resi generali.
3. L'esperienza della realizzazione della simulazione Hardware-in-the loop basata su simulatori in linguaggio Modelica mostra una buona applicabilità di questa tecnica, che, secondo quanto a conoscenza degli scriventi, non è stata mai realizzata prima; questa tecnica apre un enorme ventaglio di possibilità applicative in più del linguaggio Modelica e dei relativi tool di simulazione.
4. Resta da comprendere come risolvere il problema della presenza di un significativo ritardo nel ritorno delle misure al PC con simulatore del veicolo, che deve essere sensibilmente inferiore a 1s (non oltre 5s) per consentire il passaggio dall'implementazione semplificata di Figura 31 a quella di Figura 27.

7 Conclusioni

La presente ricerca si è posta come obiettivo di individuare tecniche per valutare lo stato di invecchiamento delle celle, utilizzando a tal fine le grandezze presenti sul veicolo (in particolare sulla batteria: tensione, corrente, temperatura) durante il suo normale funzionamento.

Le valutazioni attuate sono state innanzitutto volte a individuare indicatori di invecchiamento da misurare online. A tal fine si è visto che:

- La tensione di circuito aperto non aiuta a indentificare il livello di invecchiamento;
- La misura della *resistenza equivalente ai 10s* (rapporto fra salto di tensione e salto di corrente a seguito di un gradino valutata dopo 10s del fronte) è invece un indicatore interessante;

- La misura di tale resistenza equivalente ai 10s può essere fatta abbastanza agevolmente con un algoritmo che è stato elaborato, a cui si dà in pasto la corrente, misurata o simulata durante il funzionamento. Non è quindi necessario imporre speciali profili di corrente; sono state effettuate varie prove con algoritmi differenti e si è riusciti con tecniche adattate euristicamente ai vari casi a ottenere il risultato desiderato. Sono però necessari ulteriori studi per individuare un algoritmo generale che possa funzionare in maniera sicura, senza dover manualmente intervenire sul codice per aggiustamenti.

A conferma di quanto sopra si è anche applicata una sollecitazione ottenibile da un modello simulante di veicolo una batteria fisica interfacciata con un simulatore sperimentale (logica Hardware in the loop) che pur con le inevitabili problematiche connesse con la sperimentazione, non del tutto risolte, ha confermato la validità dell'algoritmo e del metodo.

Riferimenti

- [1] Format_Rap tecn ENEA PTR 2 anno v02.docx.
- [2] Ceraolo, M.; Lutzemberger, G.; Poli, D.; Scarpelli, C. “Experimental Evaluation of Aging Indicators for Lithium–Iron–Phosphate Cells”. *Energies* 2021, 14, 4813.
- [3] Ruiz, V. “Standard for the Performance and Durability Assessment of Electric Vehicles Batteries”; JRC Technical Reports, [Standards for the performance and durability assessment of electric vehicle batteries - Publications Office of the EU \(europa.eu\)](https://publications.jrc.ec.europa.eu/publication/?type=technical-report&id=JRC112421)
- [4] Barai, A.; Uddin, K.; Widanage, W.D.; McGordon, A.; Jennings, P. A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells. *Sci. Rep.* 2018, 8, 21.
- [5] M. Ceraolo: “New Dinamical models of lead-acid batteries”, *IEEE Transactions on Power Systems*, 2000, 15(4) pp. 1184-1190.
- [6] M. Mathew, S. Janhunen, M. Rashid, F. Long, M. Fowler, “Comparative Analysis of Lithium-Ion Battery Resistance Estimation Techniques for Battery Management Systems”, *Energies*, 11, 2018.
- [7] A. Barai, K, Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon, P. Jennings, “A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells”, *Sci Rep* 8, 21 (2018).
- [8] J. H. Kim, S. J. Lee, J. M. Lee, B. H. Cho, “A New Direct Current Internal Resistance and State of Charge Relationship for the Li-Ion Battery Pulse Power Estimation”, *IEEE International Conference on Power Electronics*, 1173, 2007.

Appendice

Grafici dei Multiple Step Test eseguiti su tutte le celle

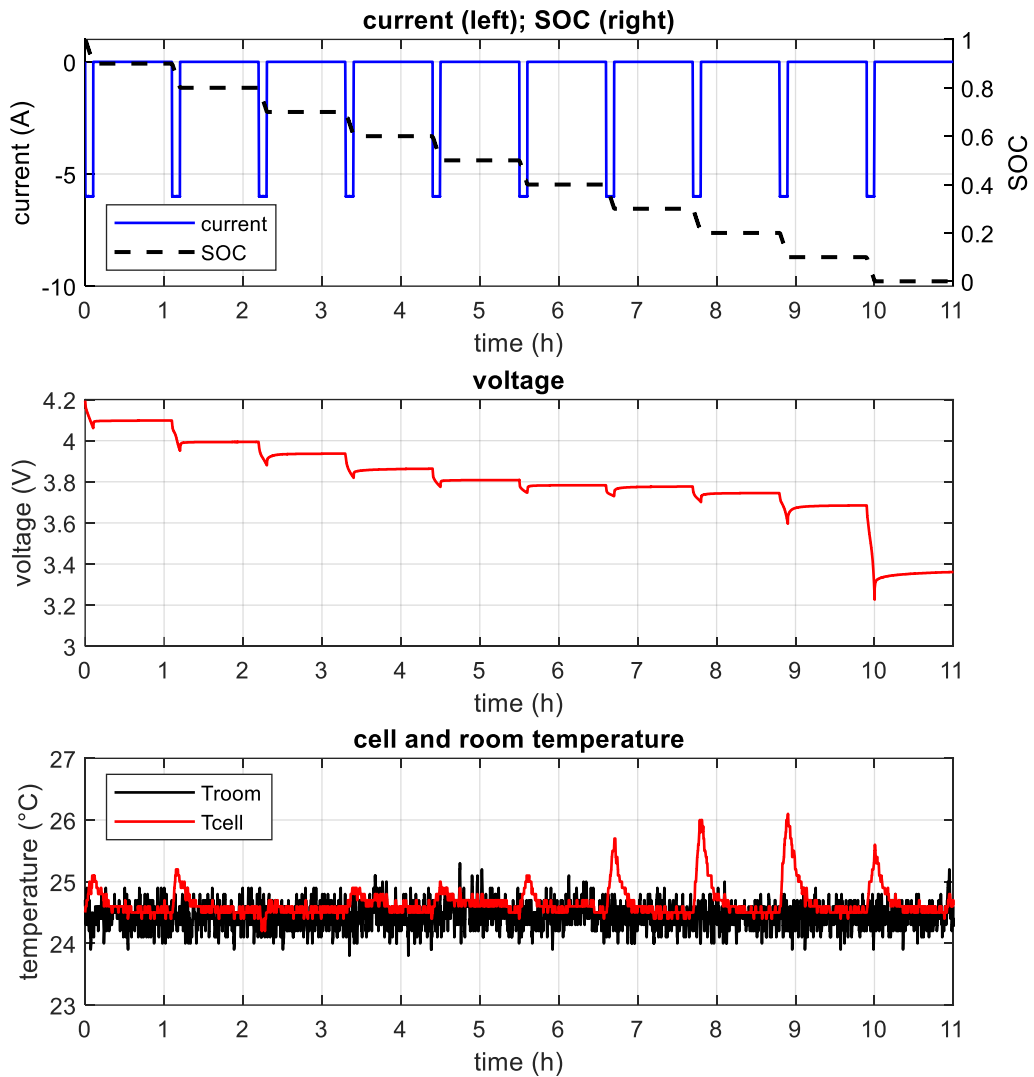


Figura 36: MST eseguito su cella NEW1.

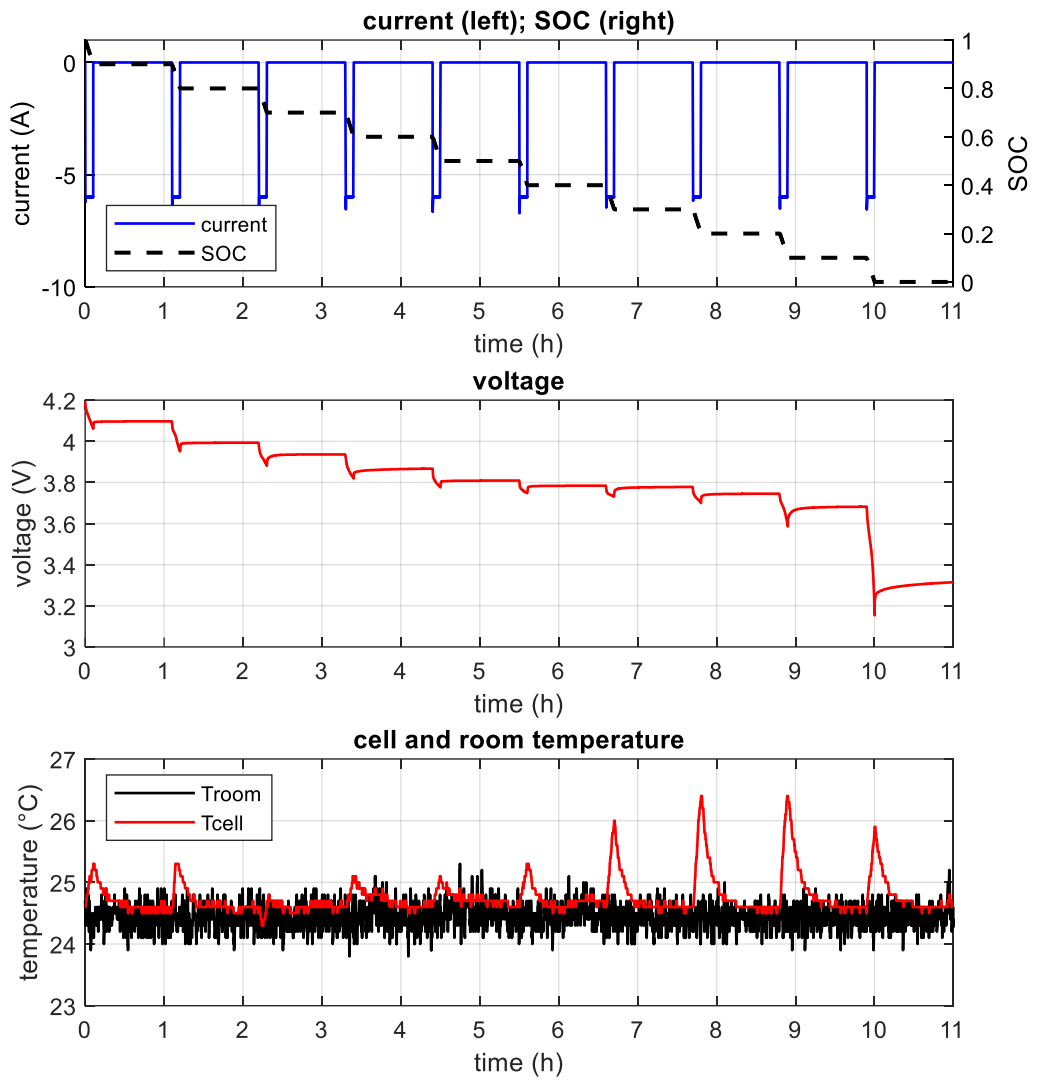


Figura 37: MST eseguito su cella NEW1.

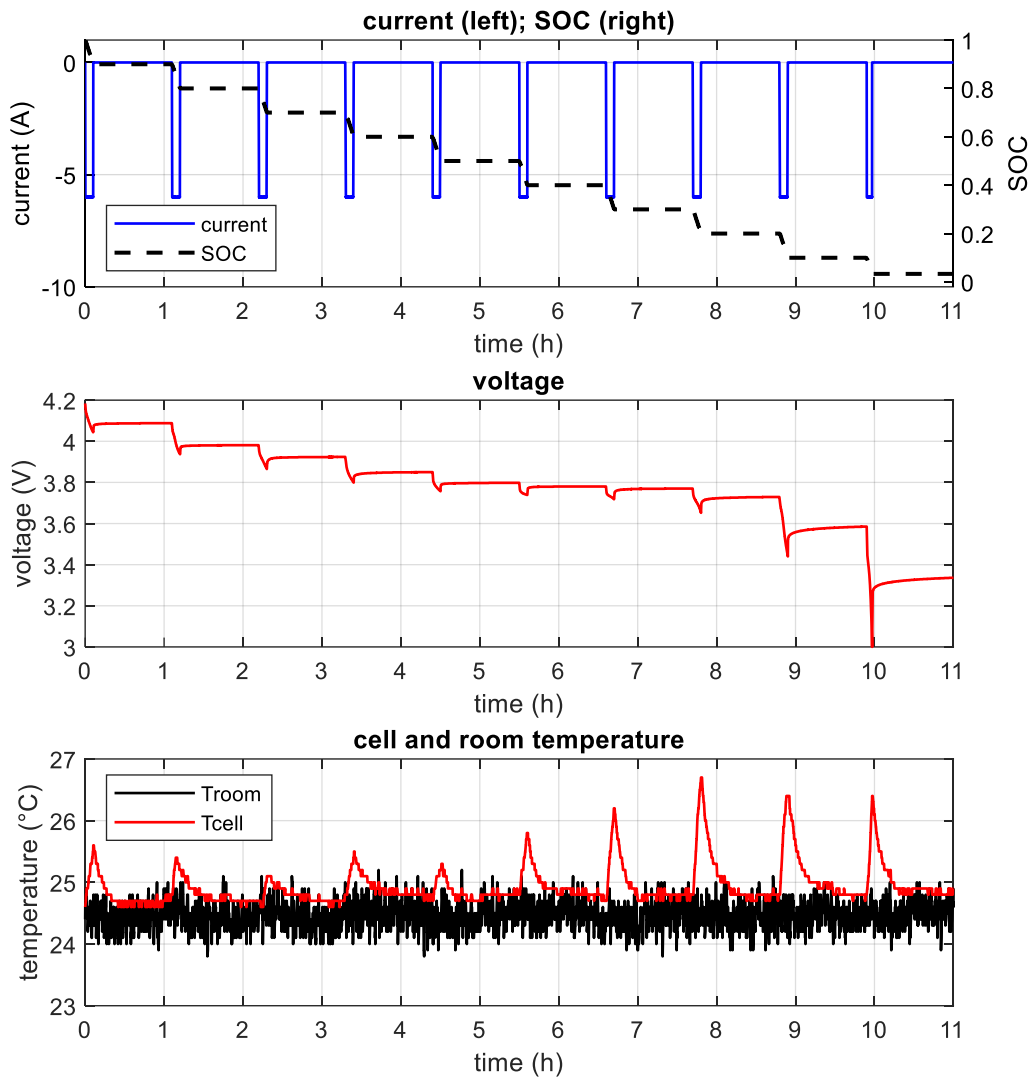


Figura 38: MST eseguito su cella NEW1.

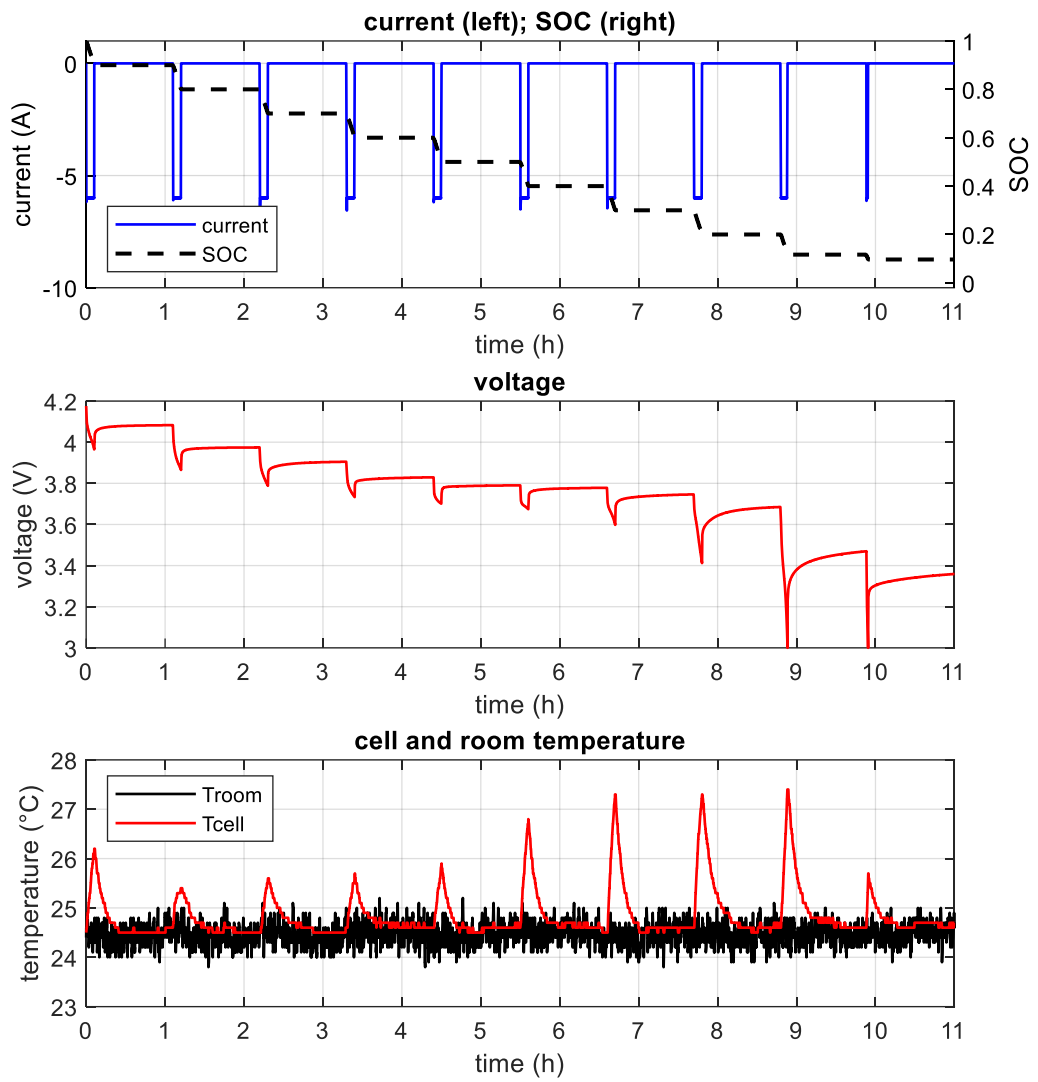


Figura 39: MST eseguito su cella NEW1.