



Ricerca di Sistema elettrico

Modello di invecchiamento per le celle litio-ione applicato a celle NMC invecchiate in ENEA

N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci

MODELLO DI INVECCHIAMENTO PER LE CELLE LITIO-IONE APPLICATO A CELLE NMC INVECCHiate IN ENEA

N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Studio dei fenomeni di degrado, sicurezza e second-life –Studio dell'invecchiamento e riuso delle batterie

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE (STILE TITOLO 1).....	5
2 ANALISI DI SENSITIVITÀ DEI MODELLI PROPOSTI.....	5
2.1 ANALISI DELLA SENSITIVITÀ PREDITTIVA DEL MODELLO DI MARKOV.....	5
2.1.1 Batteria 1 (C-rate=1C, SOC=80-20%).....	6
2.1.2 Batteria 3(C-rate 3C, SOC 80-20%) e Batteria 4 (C-rate 5C, SOC 80-20%)	7
2.2 RISULTATI ANALISI SENSIBILITÀ DEL MODELLO “KBM ADATTATO”	9
3 MODELLO DI MARKOV CON PROBABILITÀ DI TRANSIZIONE DIPENDENTE DAL NUMERO DI CICLI	10
3.1 BATTERIA 6.....	10
3.2 BATTERIA 7.....	12
3.3 BATTERIA 8.....	14
<i>Interpretazione dei dati con modelli stocastici</i>	<i>17</i>
3.4 MODELLO DI MARKOV MODIFICATO	19
3.4.1 <i>Stress multipli.....</i>	<i>28</i>
4 CELLE LTO-NMC.....	32
5 CONCLUSIONI.....	36
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	37

Sommario

Nel lavoro svolto durante la presente annualità si sono fatte ulteriori indagini sul modello descrittivo per il degrado della capacità delle batterie Li-ione NMC basato sulle catene di Markov, introdotto nella precedente annualità. In particolare, sono state svolte della analisi di sensitività per valutare la stabilità predittiva del modello rispetto alla stima della durata di vita di una batteria a partire da un numero limitato di prove. Il modello si è mostrato in grado di predire l'andamento finale con un buon grado di approssimazione già quando si prendano in considerazione i dati per la prima metà della durata di vita, nei casi analizzati. Il modello si è dimostrato quindi sufficientemente robusto per descrivere il degrado delle batterie sottoposte a differenti stress e per fare predizioni sulla durata di vita affidabili già da fasi di utilizzo ragionevolmente precoci.

La stessa tipologia di analisi è stata applicata al Kinetic Battery Model (KBM) modificato. I risultati mostrano che la convergenza di questo modello appare più lenta rispetto a quella del modello di Markov. Questo può essere attribuito ad una maggiore sensibilità del modello KBM modificato agli errori di misura.

A valle dell'analisi di sensitività, lo studio si è concentrato sull'approccio stocastico. Gli ulteriori risultati ottenuti da prove vita con differenti stress applicati hanno mostrato che il modello proposto non riusciva a descrivere propriamente l'andamento della capacità quando gli stress applicati sono più importanti. Il modello basato sulle catene di Markov è stato quindi modificato, ottenendo un modello più complesso che però riesce a cogliere il brusco calo di capacità che avviene in prossimità della condizione di fine vita (80% del valore nominale della capacità). È stata valutata la capacità di questo modello di predire l'andamento della capacità per una cella sottoposta ad un ciclo di vita composto da differenti stress a partire dai risultati ottenuti per i singoli stress, ottenendo dei risultati incoraggianti.

Sono state inoltre riportati i risultati preliminari su delle celle Li-ione con tecnologia al titanato di litio per l'anodo. Le celle sono state costruite su commissione, ma hanno mostrato una eccessiva variabilità nelle prestazioni dopo la formazione che ha portato a riconsiderare il protocollo sperimentale per le prove vita su queste celle.

1 Introduzione

Il presente lavoro si inquadra nell'ambito del progetto "SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO" che rientra nel tema di ricerca "MATERIALI E TECNOLOGIE PER L'ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO" dell'area "TRASMISSIONE E DISTRIBUZIONE DELL'ENERGIA ELETTRICA". In particolare, le attività riguardano la definizione di procedure di prova elettriche e loro applicazione per la caratterizzazione dei sistemi di accumulo per il sistema elettrico.

Le batterie al litio trovano applicazioni nei più svariati campi, che vanno dall'alimentazione di un cellulare a quella dei veicoli elettrici. Oltre a queste applicazioni, esse possono essere utilizzate come sistema di accumulo nelle reti elettriche, in particolare in quelle dove è rilevante la presenza di generatori alimentati da fonti rinnovabili. La presenza di batterie nella rete elettrica permette di assorbire l'eccesso di potenza/energia prodotta dalle fonti rinnovabili caricando le batterie, per poi restituirla al momento del bisogno.

I costi delle batterie sia nei grandi sistemi di accumulo per le reti elettriche che per quelli utilizzati in autotrazione rappresenta una limitazione alla loro diffusione su larga scala. In particolare, occorre disporre di strumenti che permettano di predire la durata di vita delle stesse nelle particolari applicazioni considerate per permettere di dimensionare correttamente il sistema di batterie. Tuttavia, per la natura complessa delle batterie questa previsione è affetta da una grande incertezza.

Sono state pertanto sviluppate delle procedure di test su batterie, strutturandole in modo da poter evidenziare, per la chimica in esame, l'effetto dei singoli fattori di stress sulla vita delle batterie. Lo scopo finale di queste attività è di giungere ad avere a disposizione gli strumenti di previsione della vita della batteria su una determinata applicazione, per poter stabilire un dimensionamento del pacco batterie che ottimizzi i costi in funzione della vita prevista e quello di verificare sul campo lo stato di salute di tutto il sistema di accumulo, per esempio per poterne sostituire una parte degradata e permetterne il prolungamento della vita operativa e la gestione in sicurezza.

Nel presente lavoro, abbiamo analizzato alcuni dei modelli proposti nel PAR2016, con un'analisi di sensitività volta a verificarne la capacità predittiva, in particolare rispetto al numero di dati necessari per prevedere la condizione di fine vita stabilita (Capitolo 2).

Sono stati inoltre analizzati ulteriori risultati relativi alle prove vita su celle Litio-ione NMC-grafite ottenuti durante questa annualità. L'analisi ha portato ad una generalizzazione del modello stocastico utilizzato per l'interpretazione dei dati in precedenza. Si è quindi proceduto ad una verifica preliminare della possibilità di predire l'andamento della capacità nel caso di prove vita che combinino cicli con differenti intensità di stress (Capitolo 3).

Le procedure di prove vita sono state estese anche a celle con tecnologia del tipo titanato di litio all'elettrodo negativo. Le celle, costruite su commissione, sono state sottoposte alla caratterizzazione iniziale che ha evidenziato una forte variabilità nelle prestazioni. I risultati sono analizzati nel capitolo 4.

2 Analisi di sensitività dei modelli proposti

L'analisi di sensitività è un processo volto a determinare come variano i risultati forniti da un modello al variare di qualcuno dei suoi dati di input. Lo scopo è quello di capire quali siano i fattori influenti, quelli non influenti e determinare eventualmente il grado di influenza. In questo capitolo vogliamo determinare la sensitività predittiva dei modelli analizzati nella scorsa annualità, per cui considereremo come input del processo il numero di cicli effettuati rispetto al numero di cicli per arrivare alla condizione di fine vita e come output lo scarto percentuale fra il valore ottenuto dal modello valutato su dati parziali e il valore sperimentale.

2.1 *Analisi della sensitività predittiva del modello di Markov*

Vogliamo analizzare la sensitività predittiva del modello di Markov proposto nella scorsa annualità [1] per descrivere il processo di degrado della capacità delle batterie. Il modello è un adattamento di quello proposto in Risse et al. [2] e consiste in tre stati: dormiente, attivo, morto; e tre fasi: dormiente, attiva, morta. Lo stato generico del sistema dopo un numero n di cicli è dato da:

$$\vec{f}_n = \{f_l(n), f_s(n), f_d(n)\}^T \quad (1)$$

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

$$T = \begin{pmatrix} 1 - k_{l \rightarrow d} & k_{s \rightarrow l} & 0 \\ 0 & 1 - k_{s \rightarrow l} & 0 \\ k_{l \rightarrow d} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

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

$$\vec{f}_n = T \vec{f}_{n-1} = T^n \vec{f}_0. \quad (3)$$

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

$$P_{\text{live}}(n) = f_{l,0}(1 - k_{l \rightarrow d})^n + f_{s,0}k_{s \rightarrow l} \left(\frac{(1 - k_{l \rightarrow d})^n - (1 - k_{s \rightarrow l})^n}{k_{s \rightarrow l} - k_{l \rightarrow d}} \right) \quad (4)$$

Consideriamo le batterie 1, 3 e 4 che sono state invecchiate durante le precedenti annualità secondo gli schemi riportati in [3]. Per verificare la capacità predittiva del modello, abbiamo calcolato i parametri della formula (4) considerando un numero di cicli inferiore a quelli del fine vita. I risultati ottenuti sono illustrati qui di seguito.

2.1.1 Batteria 1 (C-rate=1C, SOC=80-20%)

In questo caso, sono stati stimati i parametri della formula (4) considerando i primi 1000, i primi 2000, i primi 2200 cicli e i valori a fine vita¹ (3400 cicli). Nella Tabella 1 sono riportati gli scostamenti percentuali tra il valore sperimentale a dati numeri di cicli (prima colonna) e quello ottenuto applicando la formula (4), quando i parametri della stessa siano valutati ad un numero di cicli riportati nella prima riga.

¹ Nel presente contesto, il fine vita si intende raggiunto quando la capacità raggiunge l'80% del valore iniziale.

Tabella 1: Errore percentuale tra il valore sperimentale e il valore teorico, con parametri stimati al numero di cicli di riferimento per la batteria 1

Errore %	@1000	@2000	@2200	@EOL
0	-0.17	0.30	0.40	-0.33
1000	0.16	0.05	0.01	0.48
2000	-2.98	-0.61	-0.37	-0.52
2800	-6.66	-1.15	-0.54	-1.86
3200	-6.81	0.41	1.22	-0.79

Come è possibile osservare, a parte la stima effettuata considerando solo i primi 1000 cicli, che si attesta intorno ad un massimo del 7% circa quando si considera la previsione di fine vita, l'errore è contenuto al di sotto del 2% già quando si considerano i primi 2000 cicli. Occorre inoltre tenere in considerazione che dopo 1000 cicli la batteria considerata era ancora nella fase crescente della capacità, ed è quindi un risultato comunque confortante per le capacità predittive del modello.

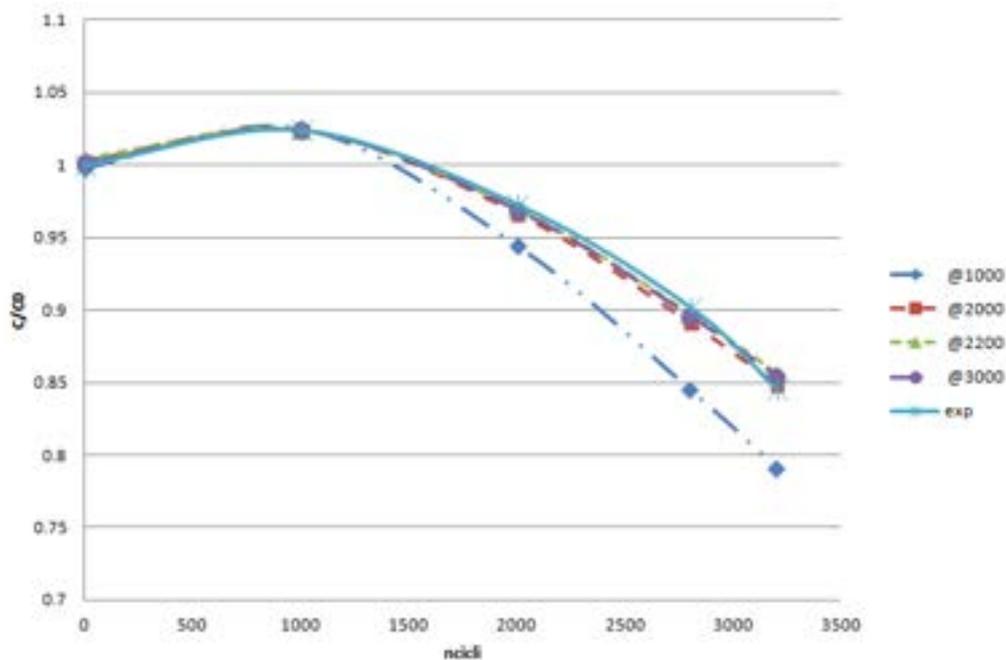


Figura 1: Confronto fra i dati sperimentali e le curve teoriche ottenute con i parametri stimati a differenti fasi di invecchiamento (batteria 1)

2.1.2 Batteria 3 (C-rate 3C, SOC 80-20%) e Batteria 4 (C-rate 5C, SOC 80-20%)

Lo stesso procedimento illustrato per la batteria 1 è stato applicato anche alle batterie 3 e 4, che sono state sottoposte a cicli vita con stress più pesanti rispetto alla batteria 1. I risultati sono riportati nella Tabella 2 e nella Figura 2, per la batteria 3, e nella Tabella 3 e nella Figura 3, per la batteria 4. I parametri sono stati calcolati utilizzando il primo terzo, i primi due terzi e l'intero campione e i risultati sono confrontati per i valori iniziali, centrali e di fine vita della batteria.

Tabella 2: Errore percentuale tra il valore sperimentale e il valore teorico, con parametri stimati al numero di cicli di riferimento per la batteria 3

Errore %	@850	@1750	@EOL
0	-0.1402	-0.210442	-0.56315
1250	1.151943	-1.127535	-0.7794
2550	12.34148	4.051647	4.219132

Tabella 3: Errore percentuale tra il valore sperimentale e il valore teorico, con parametri stimati al numero di cicli di riferimento per la batteria 4

Errore %	@600	@1300	@EOL
0	0.0999	1.477833	1.574803
1000	-8.49663	0.04065	0.606252
2000	-33.2684	6.831039	10.05146

Per entrambe le batterie si nota un errore percentuale più elevato rispetto al caso della batteria 1, e più elevato nel caso della batteria 4 rispetto alla batteria 3. Questo significa che all'aumentare dello stress la stima dei parametri diventa meno affidabile.

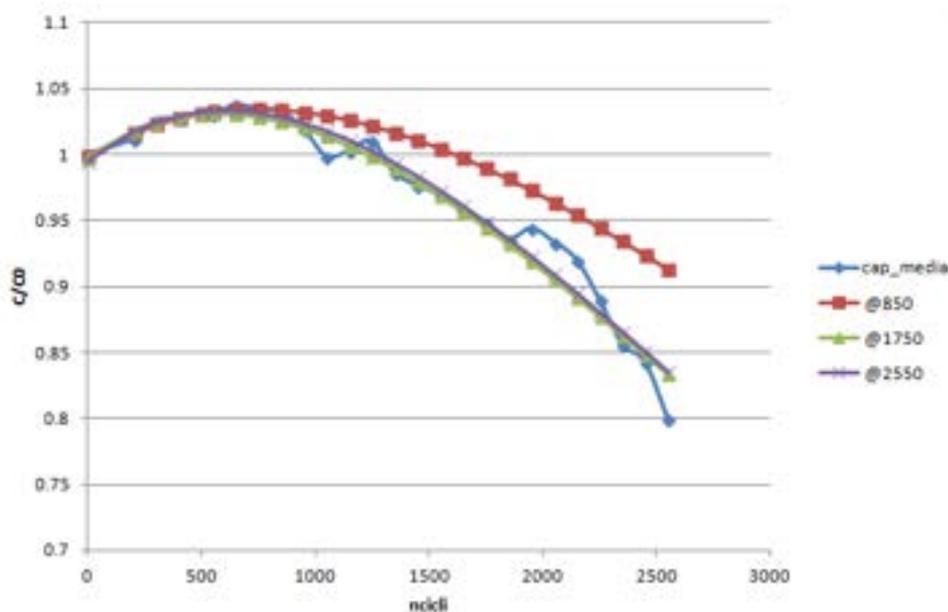


Figura 2: Confronto fra i dati sperimentali e le curve teoriche ottenute con i parametri stimati a differenti fasi di invecchiamento per la batteria 3

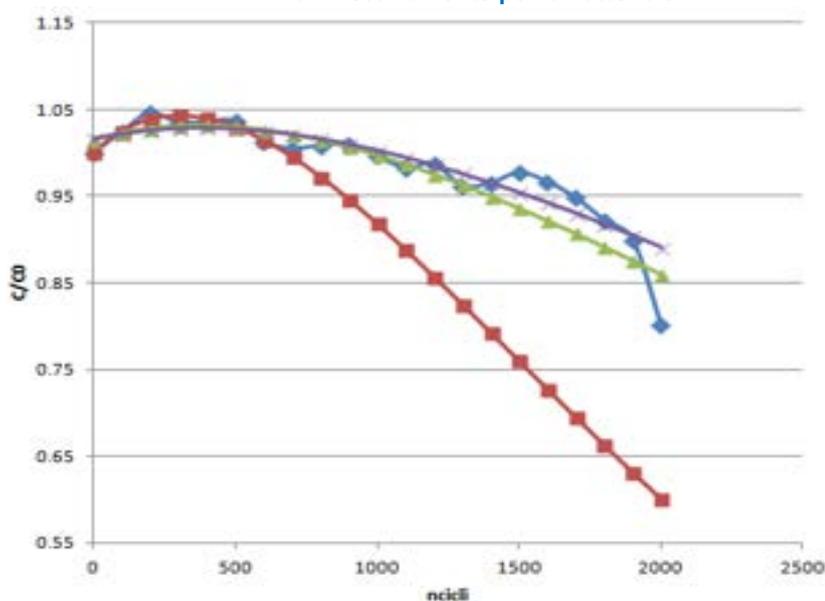


Figura 3: Confronto fra i dati sperimentali e le curve teoriche ottenute con i parametri stimati a differenti fasi di invecchiamento per la batteria 4

Osservando la Figura 2, si nota come anche in questo caso, la curva ottenuta utilizzando solo 2/3 del campione dia risultati paragonabili all'utilizzo dell'intero campione, analogamente a quanto ottenuto nel caso della batteria 1.

La bontà della predizione dipende, come ovvio, dalla bontà dei dati sperimentali. Nel caso della batteria 4, l'elevata rumorosità dei dati porta ad un errore percentuale della stima molto maggiore anche quando si considerino tutti i cicli effettuati. Tuttavia, un errore che si mantiene sotto il 10% per le previsioni fatte a circa metà vita (a 1300 cicli) è un risultato da ritenersi positivo.

2.2 Risultati analisi sensibilità del modello "KBM adattato"

Questo modello, presentato nella precedente annualità, deriva da un adattamento del modello detto KBM (Kinetic Battery Model) [4], ed è rappresentato da un sistema di equazioni differenziali che descrivono la durata di vita della batteria:

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

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

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

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

Dove:

$$\begin{aligned} a &= -ck_2(1-c) - k; \\ b &= c^2k_2k(1-c) \end{aligned}$$

e f_1 è la seconda condizione al contorno necessaria per la soluzione del sistema di equazioni differenziali. Anche in questo caso, abbiamo esaminato la sensibilità del modello rispetto al numero di cicli considerato per stimare i parametri delle equazioni e ci siamo limitati ad analizzare i dati della batteria 1. I risultati per gli scarti percentuali fra i valori sperimentali e quelli ottenuti dal modello con i parametri considerando campioni di differente grandezza sono riportati nella Tabella 4. I risultati mostrano un andamento simile a quello ottenuto per il modello di Markov (cfr. Tabella 1). Questo è un risultato atteso, in quanto il sistema di equazioni differenziali che descrive il modello KBM adattato sono state ottenute proprio facendo l'analogia con i risultati ottenuti per il modello di Markov. Tuttavia, è possibile verificare che la convergenza del modello KBM modificato appare più lenta rispetto a quella del modello di Markov, come risulta evidente anche dalla Figura 4. Questo può essere attribuito ad una maggiore sensibilità del modello KBM modificato agli errori di misura.

Tabella 4: Errore percentuale tra il valore sperimentale e il valore teorico del modello KBM adattato.

Errore %	@1000	@2000	@2200	@3400
0	0	0	0	0
1000	0,296993	0,034181	-0,132	0,529446
2000	1,509743	-0,62958	-0,31829	-0,58796
2800	4,876552	-0,78961	1,917845	-1,83665
3200	8,906794	1,118592	5,474503	-0,65913

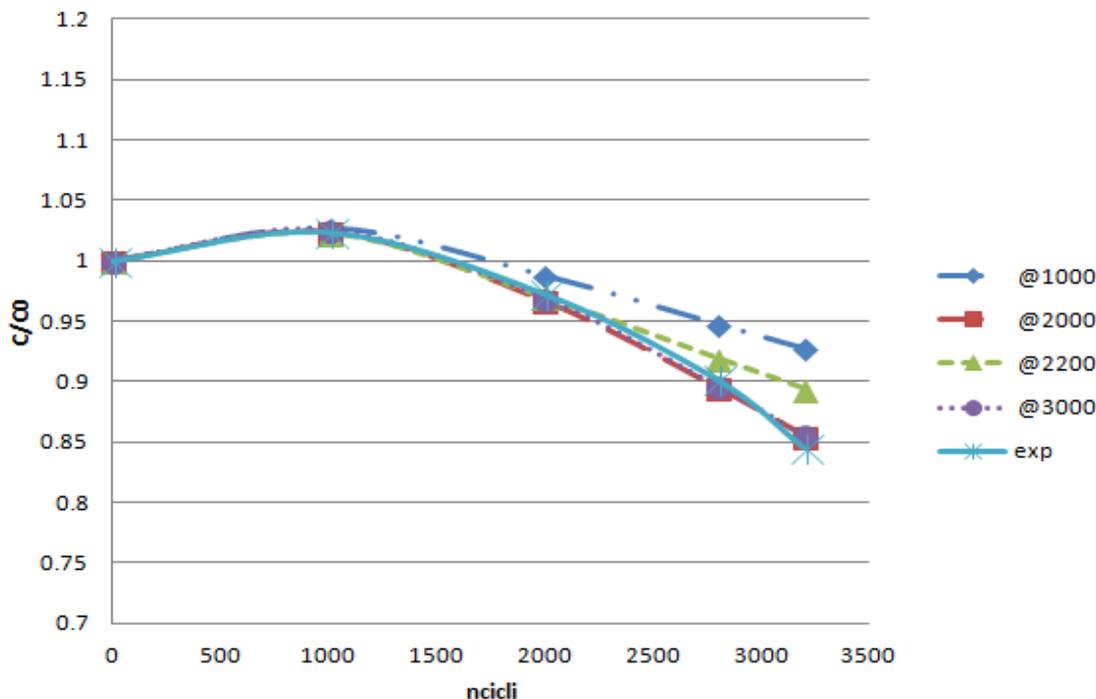


Figura 4: Confronto fra i dati sperimentali e le curve teoriche ottenute con i parametri stimati a differenti fasi di invecchiamento per il modello KBM modificato.

Poiché il modello KBM modificato ha mostrato una minore robustezza nella predizione rispetto al modello di Markov, nel seguito ci concentreremo su quest’ultimo per l’analisi dei dati raccolti.

3 Modello di Markov con probabilità di transizione dipendente dal numero di cicli

Durante questa annualità, abbiamo testato altre 3 celle NMC EIG20. In particolare, le batterie 7 e 8 sono arrivate al valore di fine vita (80% della capacità iniziale). Inoltre, la batteria 6 ha raggiunto lo stato di fine vita.

Nel seguito presentiamo i risultati sperimentali per la durata di vita di queste batterie, quindi illustreremo i risultati relativi alla interpretazione dei dati con il modello di Markov introdotto nella scorsa annualità. Infine, introdurremo un nuovo modello di Markov per spiegare i risultati ottenuti.

3.1 Batteria 6

Nelle scorse annualità [1], abbiamo presentato i dati relativi alle batterie scaricate con differenti profondità di scarica (DOD) e stato di carica (SOC) medio pari al 50%. Tuttavia, la batteria 6, che veniva invecchiata con cicli di DOD=40% e correnti di scarica pari ad 1C, non aveva ancora raggiunto la condizione di fine vita. Riportiamo quindi qui per completezza i risultati finali relativi a questo studio. Analogamente a quanto fatto per le batterie sottoposte a differenti correnti di scarica, riportiamo in Figura 5 gli andamenti della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica (celle 1, 5 e 6).

Come già notato nello scorso report, è evidente la tendenza ad un più veloce degrado delle prestazioni per la cella con profondità di scarica maggiore (SOC 90-10%).

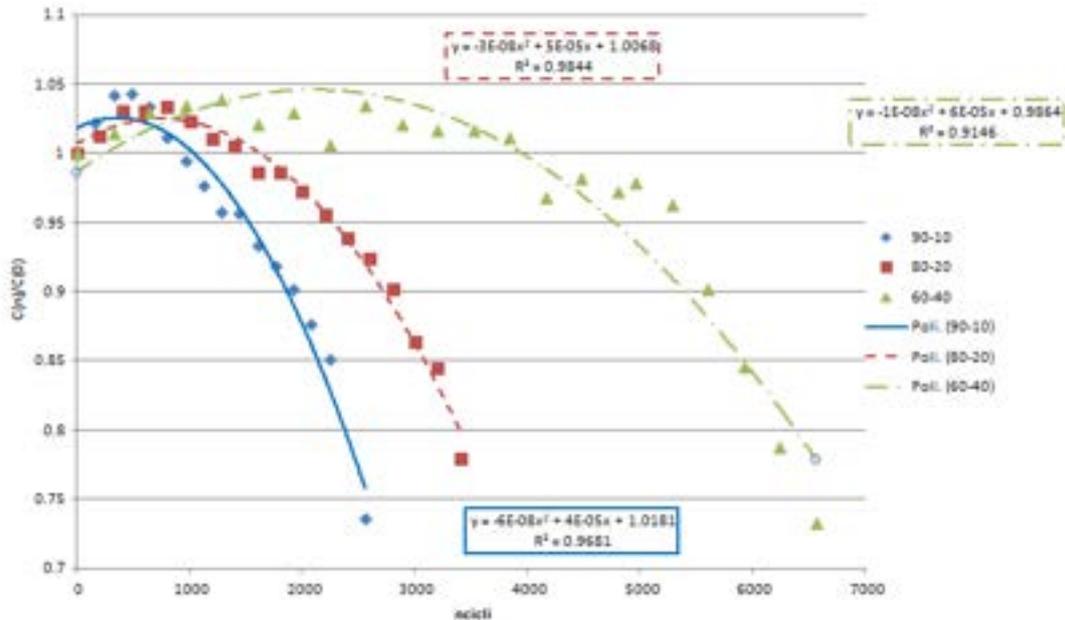


Figura 5: Andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica.

I parametri delle curve polinomiali di grado 2 interpolanti sono riportati in Figura 6. L'andamento dei parametri in funzione dell'intensità della sollecitazione a cui sono state sottoposte le batterie durante le prove vita seguono in questo caso un andamento monotono, a differenza di quanto ottenuto per le prove con differenti intensità di scarica C_{rate} [3] e anche contrariamente ai risultati parziali ottenuti in precedenza per le stesse batterie.

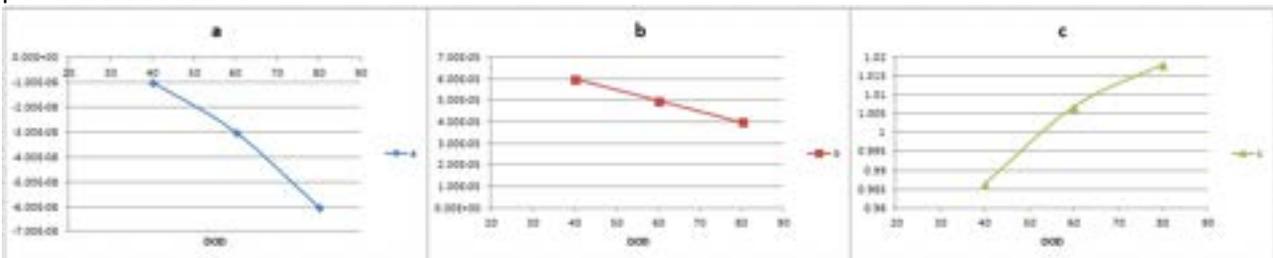


Figura 6: Andamento dei parametri della curva di interpolazione polinomiale di secondo grado in funzione della profondità di scarica

È interessante analizzare l'andamento della capacità in funzione della carica cumulativa:

$$Ah_t = \int_0^t |I(t')| dt' \quad (5)$$

dove $I(t')$ è la corrente istantanea che attraversa la cella. In Figura 7 è riportato l'andamento della capacità per la prova a differenti capacità di scarica in funzione della carica cumulativa. Dal confronto fra i due grafici della capacità in funzione dei numero di cicli e della carica cumulativa, si nota un appiattimento delle curve in quest'ultimo caso, dovuto al fatto che, a parità di capacità cumulativa, il numero di cicli è maggiore quando la profondità di scarica è minore. Si può notare inoltre che le le curve di degrado per le profondità di scarica pari a DOD=80% e DOD =60% sono molto vicine fra loro, mentre la curva per il DOD=40% è decisamente meno ripida, il che potrebbe far pensare ad una sorta di non-linearità nella risposta della batteria all'intensità di questo stress. Mentre in questo caso il risultato non è estremamente evidente, analizzando le batterie testate in questa annualità verificheremo che anche queste presentano andamenti che possono far pensare a fenomeni non lineari.

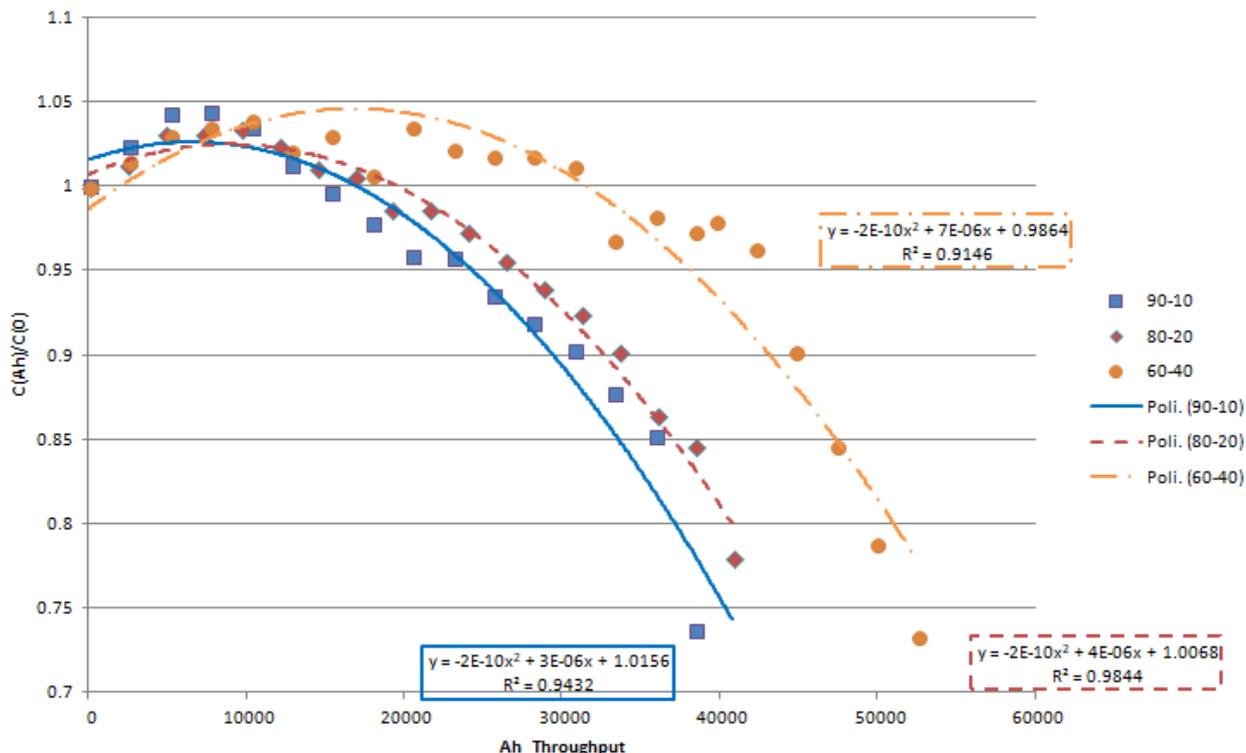


Figura 7: Andamento della capacità in funzione della carica cumulativa per le prove a differenti profondità di scarica.

In Figura 8 sono riportati i valori dei parametri del polinomio di secondo grado usato per interpolare i dati, in funzione dei diversi valori di profondità di scarica. L'andamento dei parametri in un funzione del valore del DOD è, anche in questo caso, monotono. Sebbene la monotonicità delle funzioni rende le stesse potenziali strumenti per possibili usi descrittivi/predittivi del comportamento della batteria in funzione della profondità di scarica, nel presente lavoro si è ritenuto opportuno seguire un diverso approccio, che sarà discusso nel seguito del report.

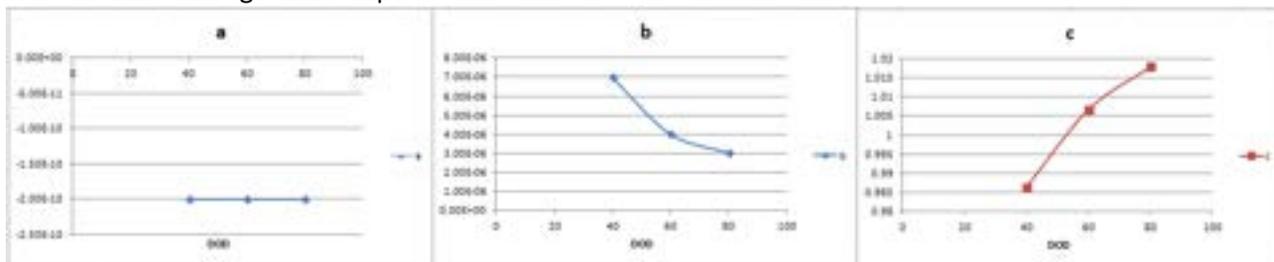


Figura 8: Andamento dei parametri della curva di interpolazione espressa in carica cumulativa in funzione della profondità di scarica

3.2 Batteria 7

La batteria 7 è stata invecchiata seguendo cicli con profondità di scarica pari DOD=40% ($30\% \leq SOC \leq 70\%$) e una corrente di scarica pari a $C_{rate}=5C$. Abbiamo quindi combinato in questo caso due differenti stress (corrente e profondità di scarica) per verificare gli effetti dello stress multiplo. Abbiamo quindi confrontato i risultati ottenuti per la batteria 7 con quelli ottenuti per la batteria 6 (DOD =40%, $C_{rate}=1C$) e quelli ottenuti per la batteria 4 (DOD =60%, $C_{rate}=5C$). I risultati sono stati illustrati sia in funzione del numero di cicli (Figura 9) e della carica cumulativa (Figura 10).

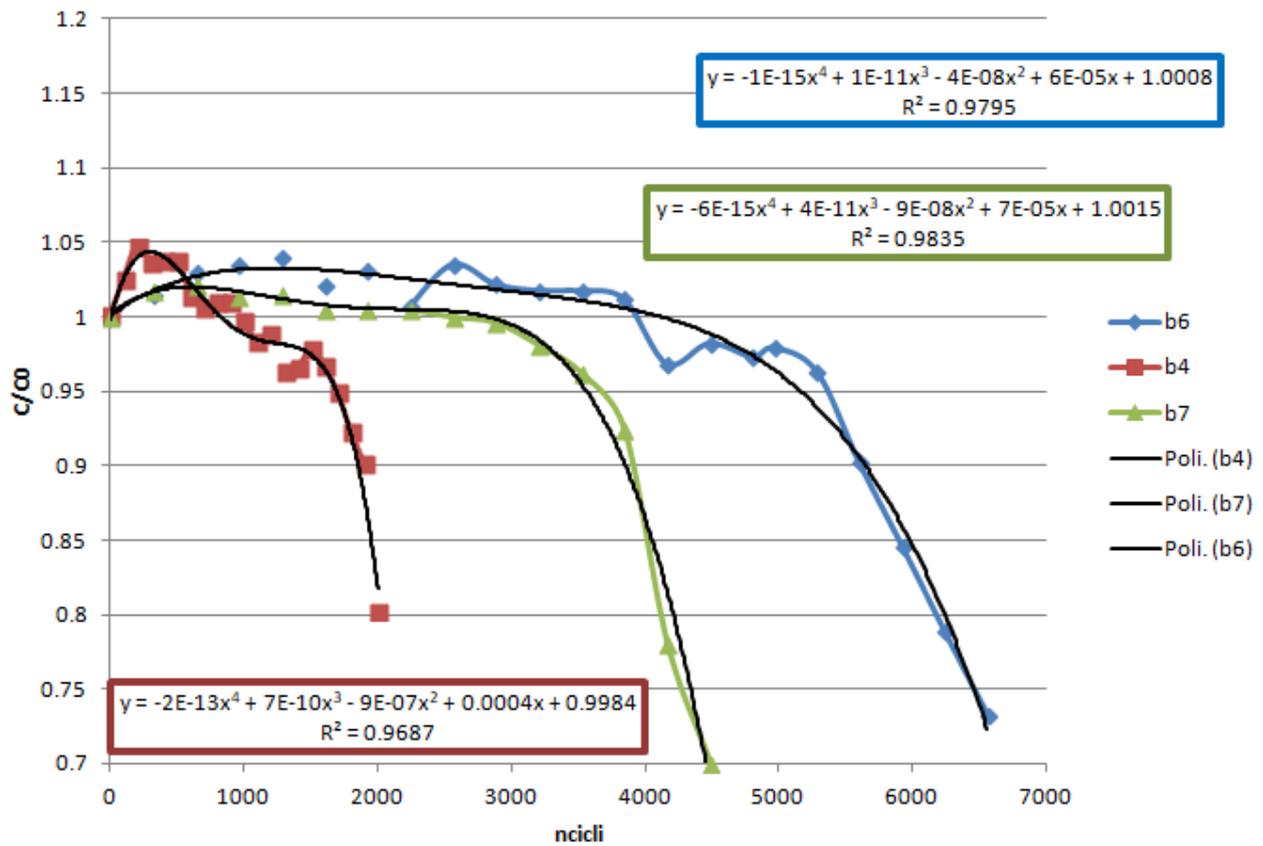


Figura 9: Andamento delle capacità in funzione del numero di cicli per differenti tipi di stress.

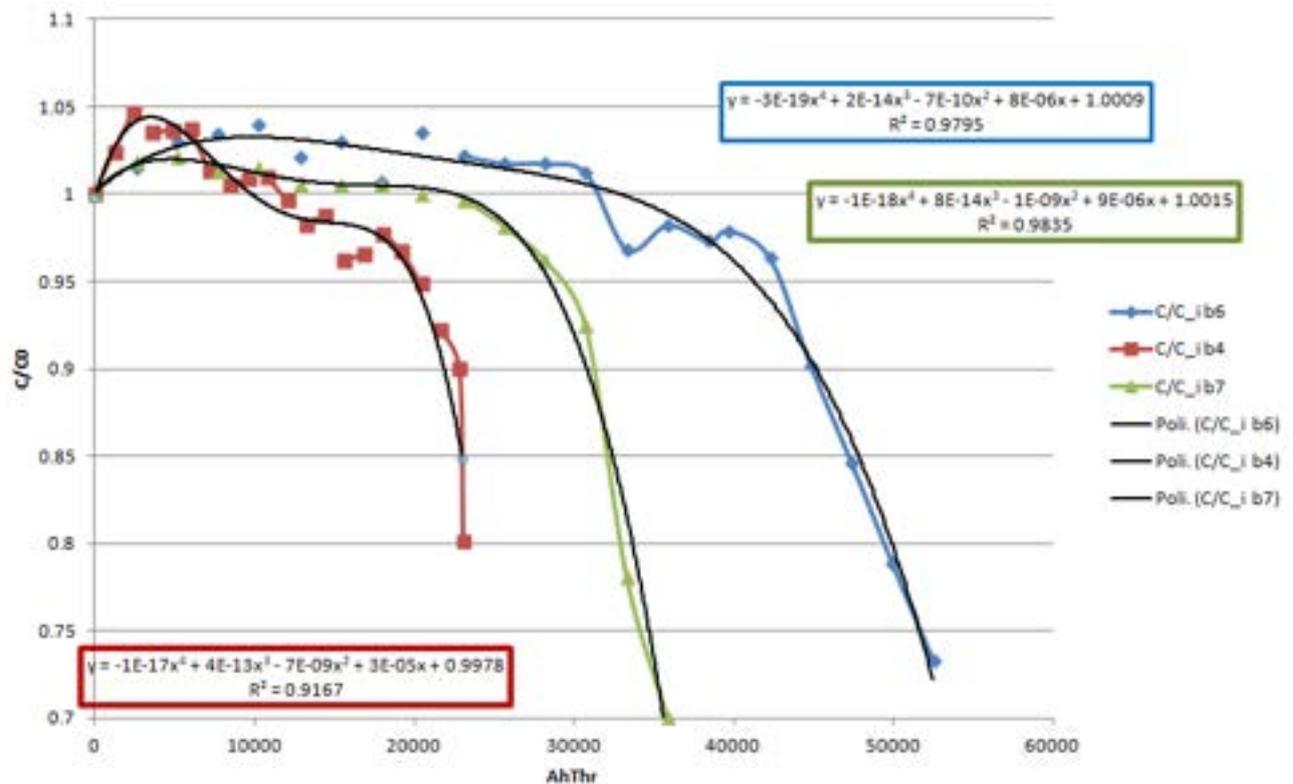


Figura 10: Andamento delle capacità in funzione della carica cumulativa per differenti tipi di stress.

Come si può vedere dalle espressioni nei box delle figure, le curve polinomiali interpolanti sono state scelte in questo caso di ordine 4 e, per confronto, di ordine 3 per la batteria b4 rispetto al numero di cicli (i risultati non variano sostanzialmente per quel che riguarda la carica cumulativa). Confrontando con i risultati riportati nel report della scorsa annualità [3], dove la curva di degrado della batteria 4 era stata interpolata con un polinomio di secondo grado, ottenendo un fitting piuttosto scarso ($R^2 = 0.8575$), si vede che aumentando il grado a 4 il risultato risulta soddisfacente per tutte le curve. Tuttavia, almeno per quel che riguarda la batteria 4, l'andamento del polinomio di quarto grado risulta insoddisfacente per quel che riguarda il risultato atteso dell'andamento di una curva di degrado. Questa conclusione deriva da considerazioni di carattere generale sugli andamenti medi delle curve di degrado, dato che considerazioni puntuali possono essere fatte solo con una statistica maggiore di prove. Per questo motivo, in questo caso non approfondiremo l'analisi dei parametri delle funzioni interpolanti.

3.3 Batteria 8

Come per la batteria 7, anche per la batteria 8 sono stati combinati i due fattori di stress: la batteria è stata invecchiata seguendo cicli con profondità di scarica pari $DOD=80\%$ ($90\% \leq SOC \leq 10\%$) e una corrente di scarica pari a $C_{rate}=3C$. I risultati ottenuti per la batteria 8 sono stati confrontati con quelli ottenuti per la batteria 5 ($DOD = 80\%$, $C_{rate}=1C$) e quelli ottenuti per la batteria 3 ($DOD = 60\%$, $C_{rate}=3C$). I risultati sono stati riportati nella Figura 9 e nella Figura 10 in funzione del numero di cicli effettuati e della carica cumulativa, rispettivamente.

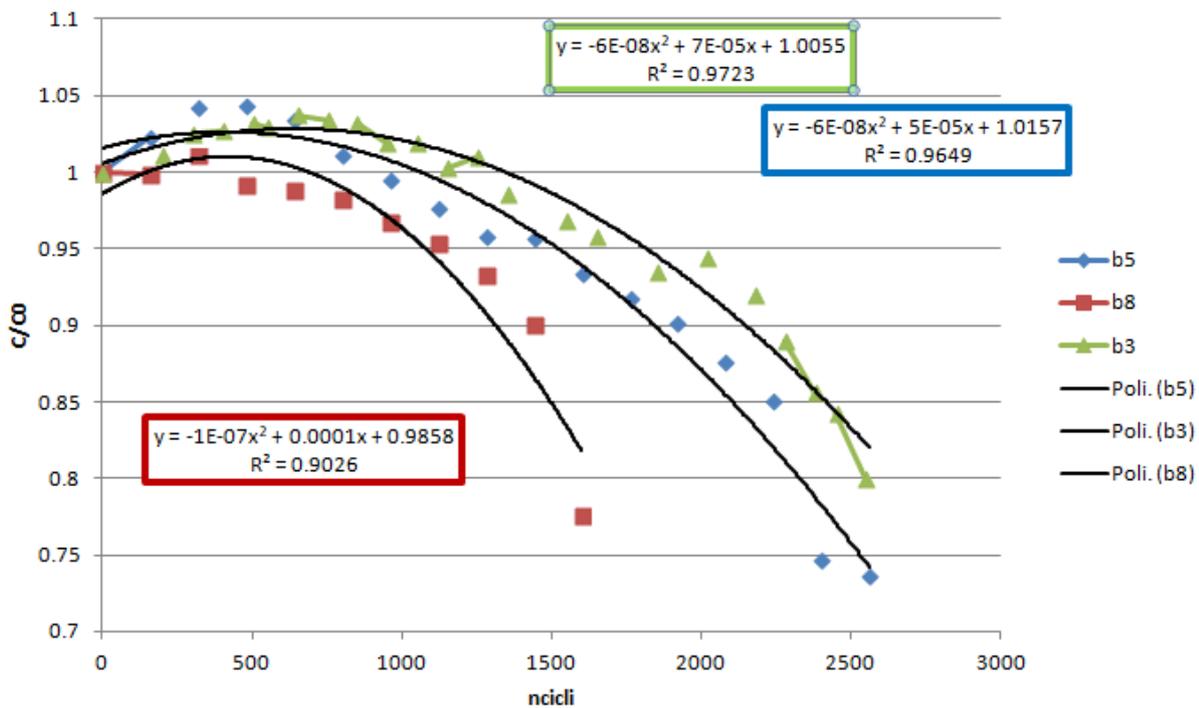


Figura 11: Andamento delle capacità in funzione del numero di cicli per differenti tipi di stress.

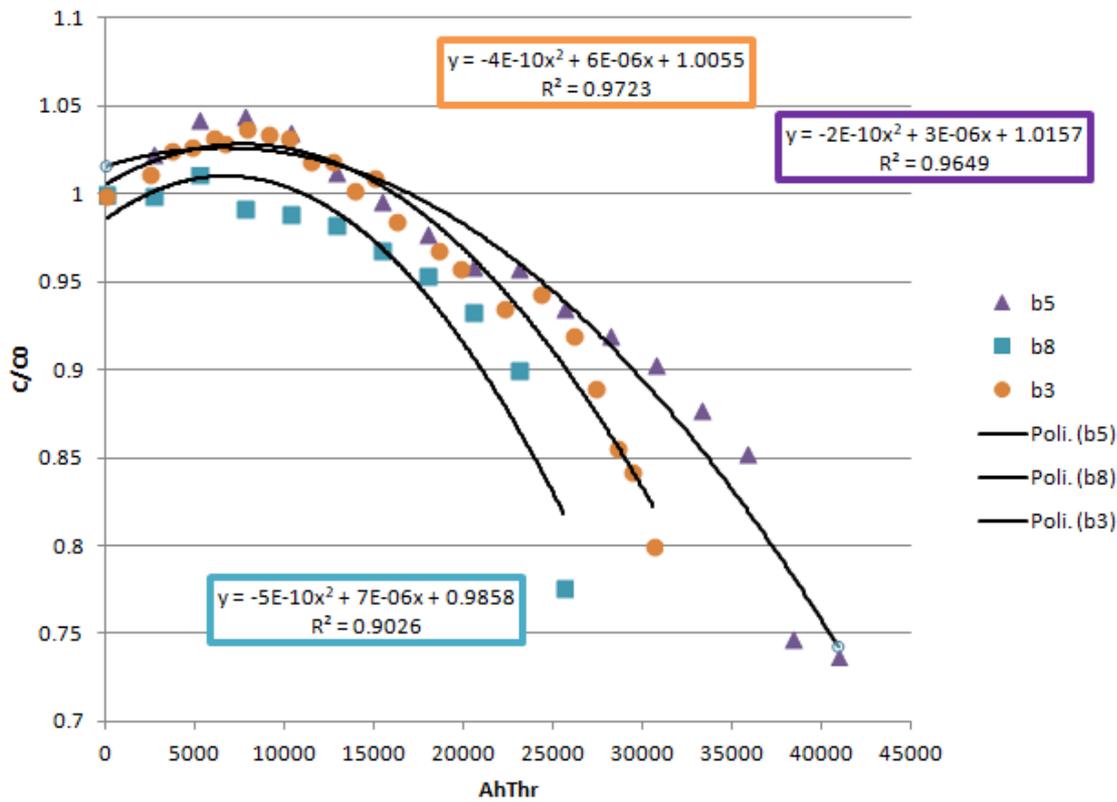


Figura 12: Andamento delle capacità in funzione della carica cumulativa per differenti tipi di stress

Si può notare che, passando dal numero di cicli alla carica cumulativa, c'è stata una inversione fra le curve relative alla batteria 5 e alle 3, il cui degrado risulta più rapido rispetto alla 5 quando si consideri la capacità cumulativa.

Nelle due figure precedenti, le curve interpolanti scelte sono polinomiali di secondo grado. Tuttavia, per la batteria 8 il valore di R^2 è piuttosto insoddisfacente. Per confronto con il caso della batteria 7, in Figura 13 riportiamo l'andamento, le espressioni e il valore di R^2 quando si utilizzino curve polinomiali di quarto grado per interpolare i dati (Figura 13).

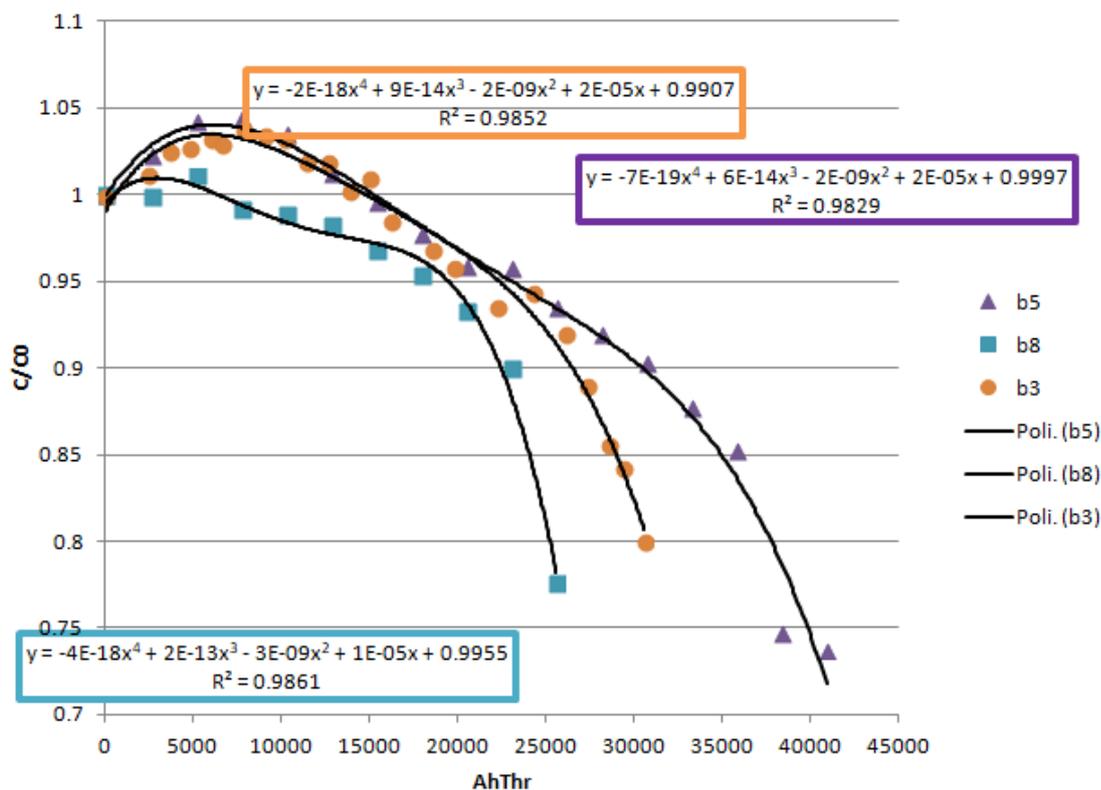


Figura 13: Fitting dei dati sperimentali con polinomi del quarto grado.

Anche in questo caso, sebbene il fitting risulti molto soddisfacente, l'andamento delle curve di degrado risulta invece poco aderente a quanto ci si attende.

Dai grafici precedenti è possibile notare che le batterie 7 e 8 degradano con un andamento molto piatto nella prima parte della vita e molto più rapido nella seconda, rispetto ad altre batterie analizzate, come evidenziato nella Figura 14 (analogo andamento si ottiene utilizzando il numero di cicli invece della capacità cumulativa).

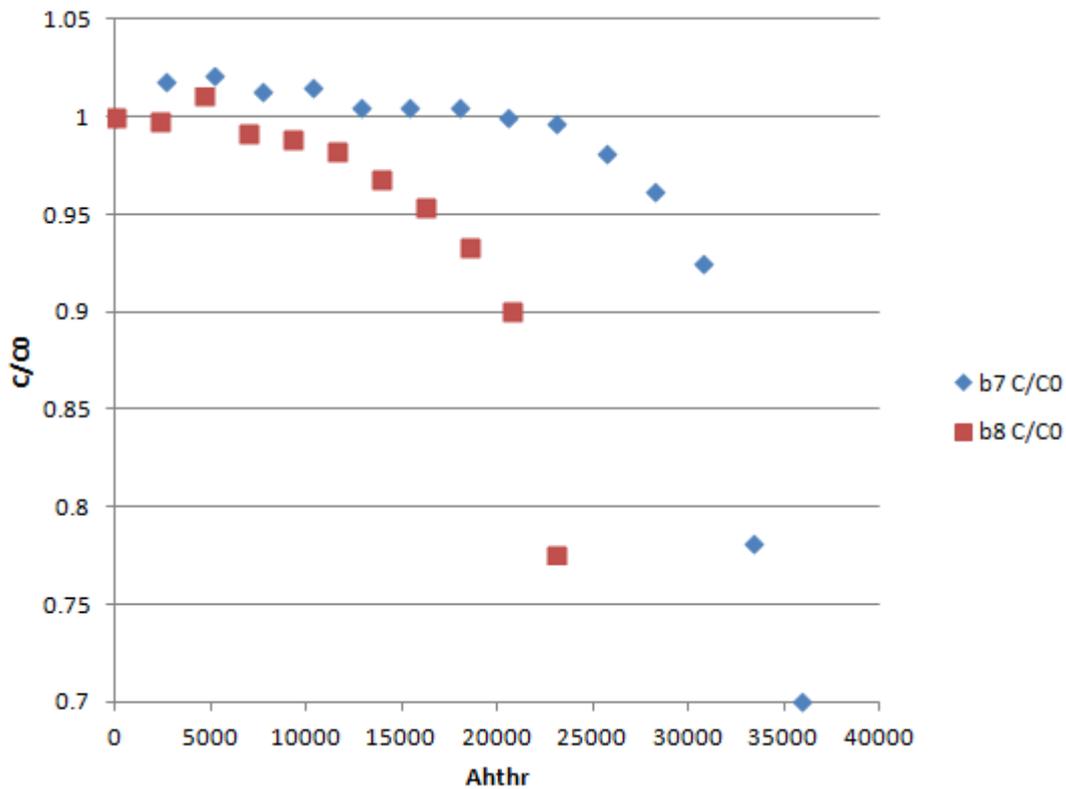


Figura 14: Confronto fra l'andamento della capacità per le batterie 7 e 8.

L'andamento trovato per queste batterie risulta compatibile con quanto riportato anche in letteratura recente [6].

Interpretazione dei dati con modelli stocastici

Nel seguito, verranno mostrati i risultati relativi all'interpretazione dei dati raccolti con il modello di Markov introdotto nella scorsa annualità, ovvero interpolando la curva di degrado con la funzione (4), determinandone i parametri sulla base dei dati sperimentali. I risultati sono riportati nelle figure seguenti:

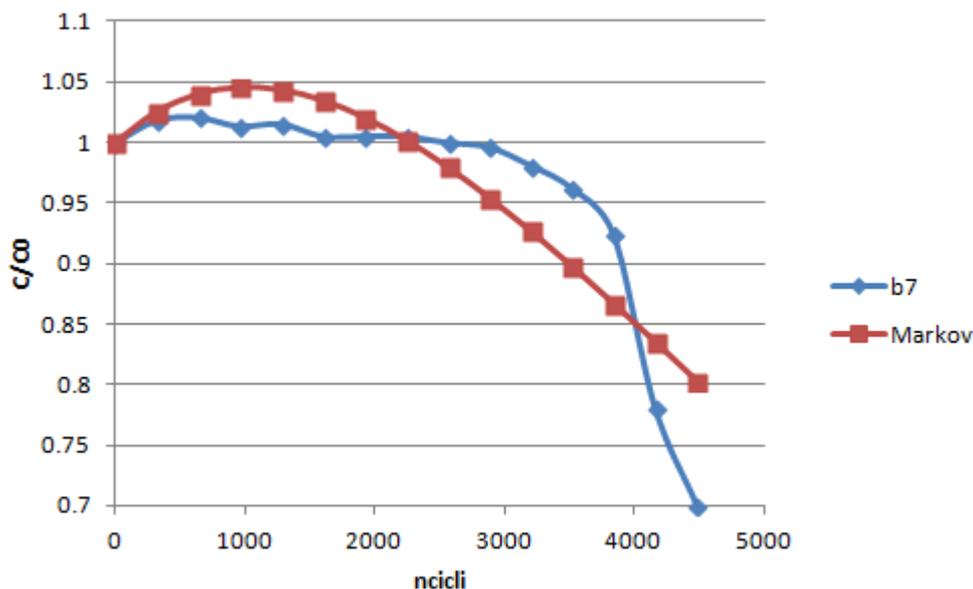


Figura 15: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e interpolante (4) per la batteria 7.

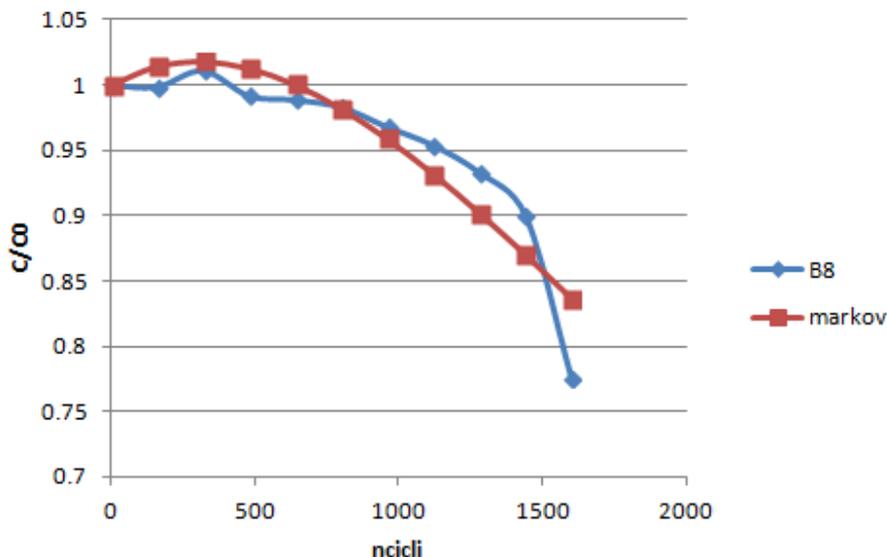


Figura 16: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e interpolante (4) per la batteria 8.

Dalle Figura 15 per la batteria 7 e Figura 16 per la batteria 8 si evidenzia una deviazione della curva sperimentale dalla curva teorica che si accentua proprio verso la fase finale del decadimento in funzione del numero di cicli. Stessi risultati si ottengono quando si consideri la carica cumulativa come variabile rispetto cui esprimere il decadimento (Figura 17 e Figura 18). Si può vedere che lo scostamento meno evidente per la batteria 8 rispetto alla batteria 7.

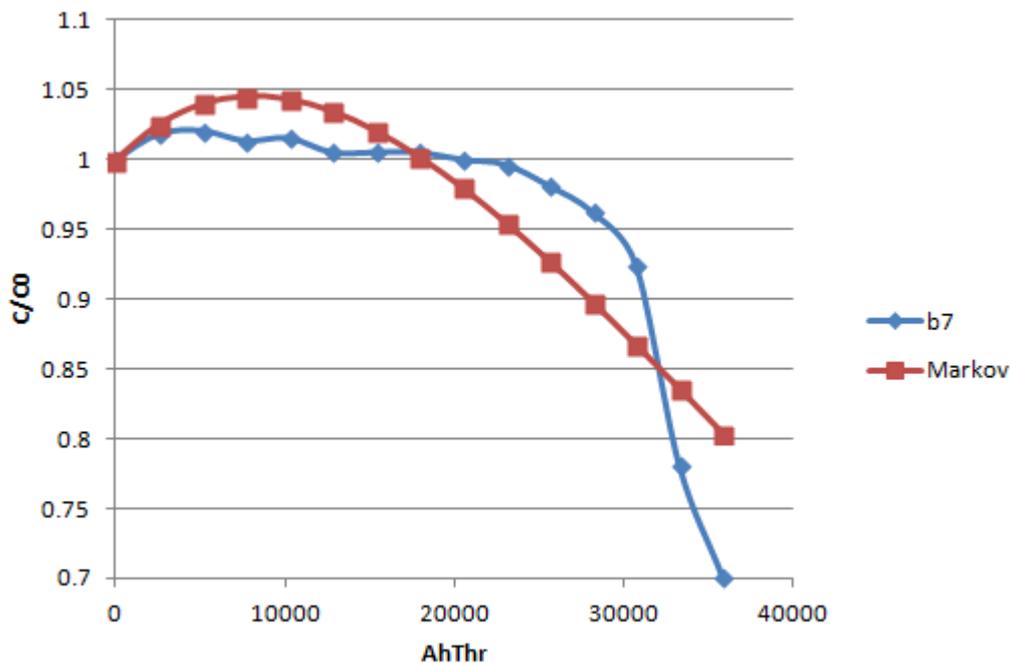


Figura 17: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e interpolante (4) per la batteria 7 in funzione della carica cumulativa

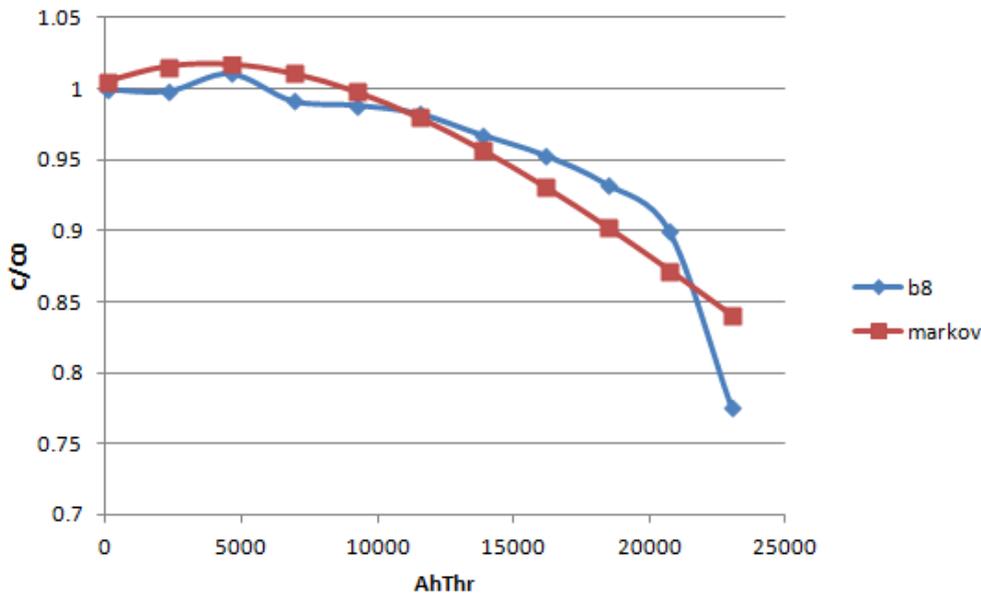


Figura 18: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e interpolante (4) per la batteria 8 in funzione della carica cumulativa

I risultati sopra esposti richiedono una modifica del modello che, così com'è, non riesce a riprodurre l'andamento dei dati sperimentali.

3.4 Modello di Markov modificato

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che il modello di Markov introdotto nella scorsa annualità, rappresentato dalla matrice di transizione (2), non riesce a riprodurre l'andamento della capacità. Per questo, sono state introdotte delle modifiche al modello. In particolare, il ginocchio presente nella curva di degrado fa pensare ad una sorta di fenomeno di transizione. Per poter descrivere questo fenomeno non lineare è stata introdotta una probabilità di transizione che dipenda dal numero di cicli n (o, equivalentemente, dalla capacità cumulativa). Sono stati inoltre introdotti altri parametri che rendono ancora più adattabile il modello. La matrice di transizione è rappresentata nella formula (6).

$$Q^n = \begin{pmatrix} 1 - a(n/d)^e - b & c & 0 \\ a(n/d)^e & 1 - c & 0 \\ b & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

in cui n è il numero di passi fatti dal sistema nella sua storia (che nel nostro caso coincide con il numero di cicli o con la carica cumulativa), e gli altri sono parametri da determinare. Lo stato del sistema è rappresentato come in precedenza dalle componenti delle tre fasi possibili, come riportato nella formula (1). L'andamento della capacità è rappresentato dalla componente dello stato che corrisponde alla fase vivente $f_l(n)$, data dalla formula:

$$\vec{f}_n = \{f_l(n), f_s(n), f_d(n)\}^T = P^n \vec{f}_0 \quad (7)$$

La matrice di transizione (6) è stata scelta perché si riduce quella del modello di Markov originariamente scelto per descrivere la capacità delle batterie analizzate. Tuttavia, a differenza del modello di Markov introdotto la scorsa annualità, non è possibile trovare una espressione analitica chiusa per questa componente ad un dato step n della catena di Markov, per cui è necessario ricorrere ad una soluzione

numerica. È stato utilizzato MatLab® per risolvere il problema di determinare i parametri della matrice di transizione e delle fasi iniziali.

La funzione MatLab® utilizzata è riportata qui di seguito:

```
function y = QInterp_flfs_fix(x,a,b,c,d,e)
n = length(x);
%xl=int(x);
y = zeros(size(x));

fl=1.005;
fs=1.1;
v=[fl; fs];
q=[1 0 ; 0 1];
y(1)=1;
for i = 2:n

    for j=x(i-1):x(i)
        p=[1-a*(j/d)^e-b c; a*(j/d)^e 1-c];
        q=q*p;
    end
    temp=q*v;

    y(i) = temp(1);

end
end
```

Con questa funzione si riesce a riprodurre il caso studiato nella scorsa annualità, quando il contributo proporzionale al numero di cicli tende a zero. Nel seguito, ci si riferirà al modello (6) come modello di Markov modificato (MM).

Poiché questo modello considera esplicitamente il numero di cicli, dobbiamo trattare opportunamente la carica cumulativa, che è una variabile intrinsecamente continua, in modo da quantizzarla in una variabile discreta. Definiamo:

- *Quanto di carica cumulativa (QCC):* il valore di carica pari al massimo comun divisore di tutti i cicli considerati;
- *numero di cicli equivalenti (c_e):* il numero di volte che il QCC entra nella sezione di carica cumulativa considerata.

Nel nostro caso, abbiamo considerato 3 DOD: 40%, 60% e 80%, che per la capacità di 20 Ah delle celle considerate corrispondono a 8 Ah, 12 Ah e 16 Ah. Il QCC vale quindi 4 Ah. Il numero di c_e è uguale a 2, 3 e 4 per ogni ciclo a DOD 40%, 60% e 80%, rispettivamente.

In questo modo, possiamo utilizzare il modello MM, che è intrinsecamente discreto. Ovviamente, questa non è l'unica quantizzazione possibile, ma una diversa scelta non dovrebbe inficiare la validità del modello, sebbene dia risultati diversi per i parametri, purché sia rispettata la linearità della trasformazione.

Riportiamo i risultati ottenuti con questo modello per le batterie 1-4 nella Tabella 5 e nella Tabella 6.

Tabella 5: Parametri del modello di MM per le batterie con differente C-rate in funzione del numero di cicli

Numero cicli	B1	B2	B3	B4
fl	1	1.002	1.004	1.014
fs	1.036	0.9519	0.9522	1.378
a	0.0014	0.000785	0.001228	0.001071
b	0.000245	0.00029	0.000325	0.000355
c	0.000272	0.00035	0.00037	0.000398
d	3033	2457	2259	1859
e	14.82	14.48	25.01	51.65
R2	0.9871	0.9867	0.9822	0.9496

Tabella 6: Parametri del modello di MM per le batterie con differente C-rate in funzione del numero di cicli equivalenti

Numero c _e	B1	B2	B3	B4
fl	1.004	1.003	1.004	1.022
fs	1.112	1.093	0.9999	1.263
a	1.29E-04	0.000109	9.08E-05	0.000147
b	8.15E-05	9.71E-05	1.09E-04	1.19E-04
c	9.04E-05	1.17E-04	1.25E-04	1.34E-04
d	8.36E+03	6.94E+03	6.42E+03	5.48E+03
e	15.13	14.47	27.58	51.77
R2	0.9719	0.9792	0.9826	0.9496

I valori di R^2 sono migliori rispetto a quelli ottenuti con il modello precedente, soprattutto per la batteria 4, ed indica che la stima risulta soddisfacente. Ovviamente, i valori ottenuti nei due casi seguono un andamento simili, seppur scalati in grandezza. Questo perché tutte le batterie sono ciclata con lo stesso DOD e quindi il numero di cicli e il numero di cicli equivalenti sono semplicemente proporzionali. A titolo esemplificativo, in Figura 19 è riportato il confronto fra l'andamento sperimentale del degrado per la batteria 3 e i risultati ottenuti dal modello (6) in funzione del numero di cicli equivalenti. Anche per la batteria 4, per la quale il valore di R^2 risulta il più basso, si ottiene una buona interpolazione (Figura 20). In particolare, è evidente dalla figura come questo modello sia capace di cogliere il cambiamento di pendenza che si verifica quando la batteria si avvicina alla condizione di fine vita.

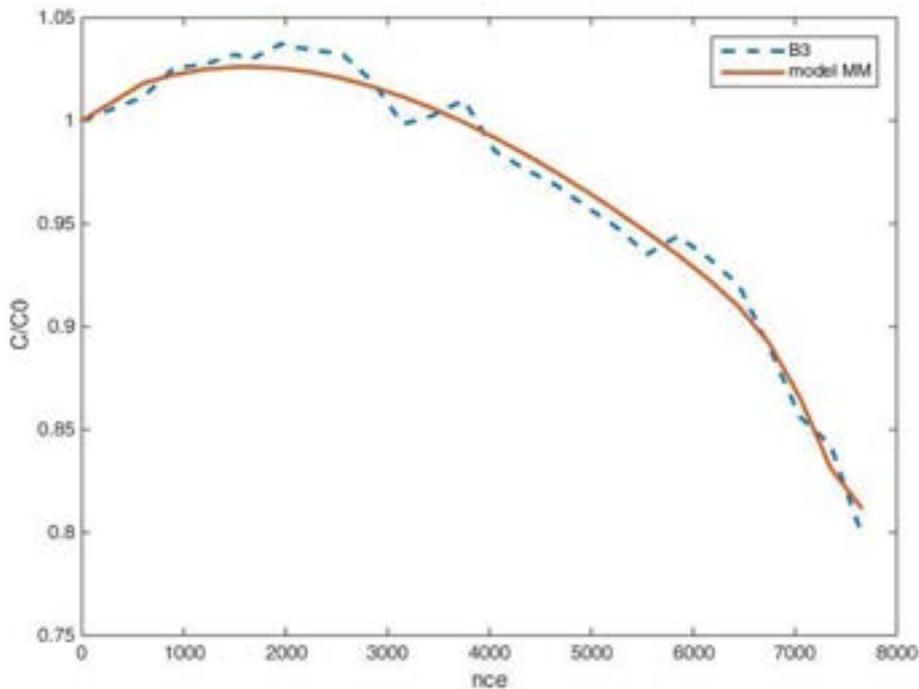


Figura 19: Confronto fra i dati sperimentali e il modello (6) per la batteria 3

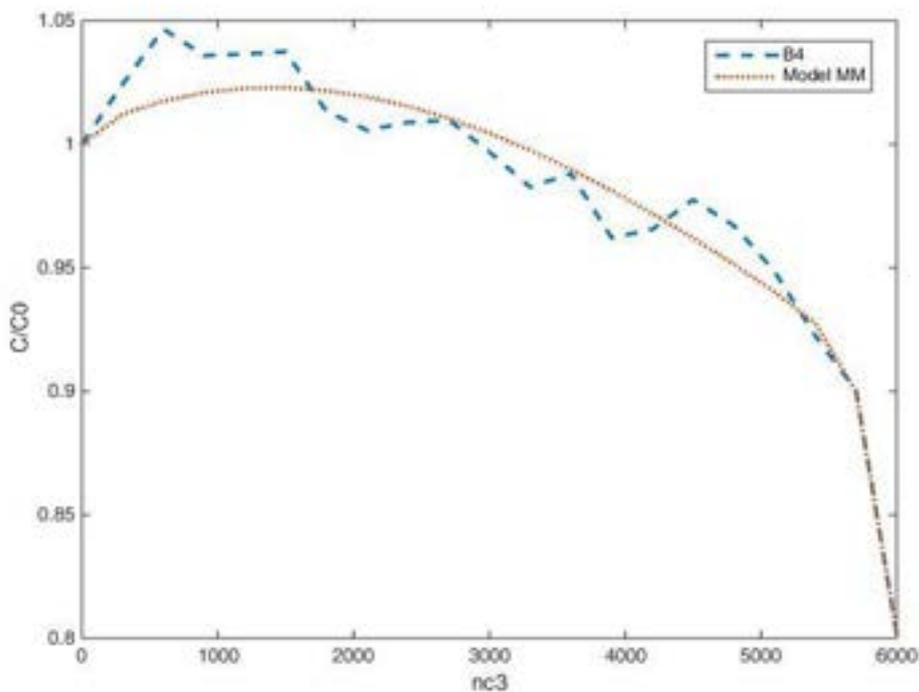


Figura 20: Confronto fra i dati sperimentali e il modello MM per la batteria 4

Tuttavia, l'elevato numero di parametri rende l'interpretazione dei risultati degli stessi complessa, e il sistema più esposto agli errori numerici. Poichè i valori di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ risultano quasi costanti per tutte le batterie, come succede anche nel modello originario, sostituiamo questi parametri con i valori medi ottenuti, ovvero:

- a. $f_l(0) = 1.005$;
- b. $f_s(0) = 1.1$.

I parametri di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ hanno un significato intrinseco alla natura delle celle considerate, poiché contengono una rappresentazione del loro stato iniziale. Se si ripete il processo di stima dei parametri con i valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ si ottengono variazioni rispetto a quanto riportato nelle Tabelle Tabella 5 e Tabella 6 inferiori all'1%, per cui non riporteremo ulteriori tabelle e faremo riferimento ai dati sopra.

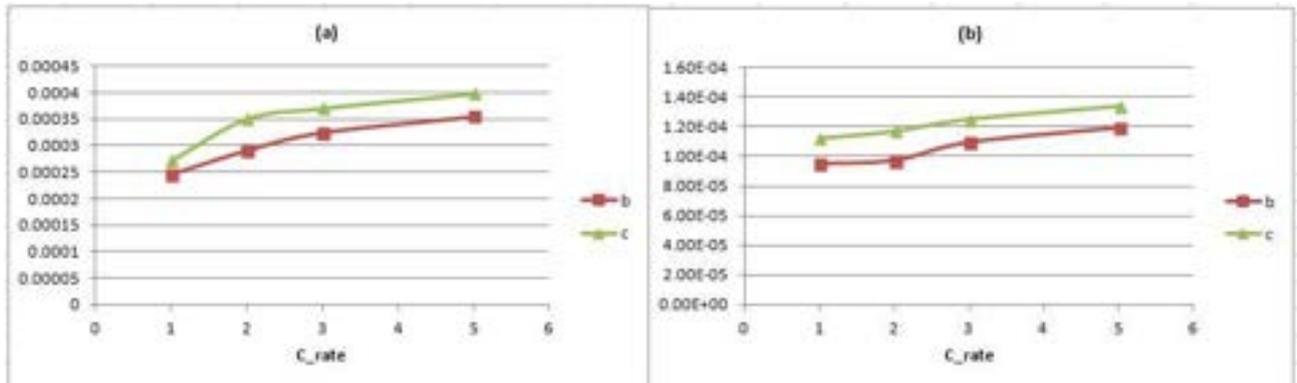


Figura 21: Andamento dei parametri b e c in funzione della c_{rate} per il numero di cicli (a) e il numero di cicli equivalenti.

Osservando i risultati ottenuti considerando il numero di cicli (Figura 21 (a)) si nota un andamento monotono per i parametri b e c , mentre il parametro a (non riportato nei grafici) oscilla intorno ad un valore medio che sembra essere costante nel caso di batterie invecchiate con cicli a corrente di scarica differente, ma stessa profondità di scarica. Situazione analoga si trova per i parametri ottenuti considerando i dati in funzione della numero di cicli equivalenti (Figura 21(b)), considerando che nel presente caso, essendo le celle invecchiate alla stessa DOD, i cicli equivalenti differiscono dagli altri solo per una costante di proporzionalità, uguale per tutte le celle. Lo scostamento fra le curve è dato quindi dall'incertezza dei risultati numerici del processo di stima dei parametri. Inoltre, l'andamento dei parametri appare in generale molto meno regolare di quanto ottenuto per il modello (2) nella precedente annualità. Questo è dovuto alla ben più ampia complessità della matrice di transizione (6) del modello MM.

I parametri b e c hanno immediata interpretazione come probabilità di transizione. In particolare, il secondo corrisponde a $k_{s \rightarrow l}$, ovvero la probabilità di passare dalla fase dormiente a quella attiva mentre b corrisponde a $k_{l \rightarrow d}$ ovvero la probabilità di passare dalla fase attiva a quella morta. L'andamento crescente è quindi compatibile con maggiori stress. Il parametro a non ha un'interpretazione immediata, ma nella forma $a \binom{n}{d}^e$ corrisponde alla probabilità di passare dalla fase attiva alla fase dormiente. Dobbiamo quindi anche analizzare i parametri d ed e per cercare di interpretare quali fenomeni siano in corso.

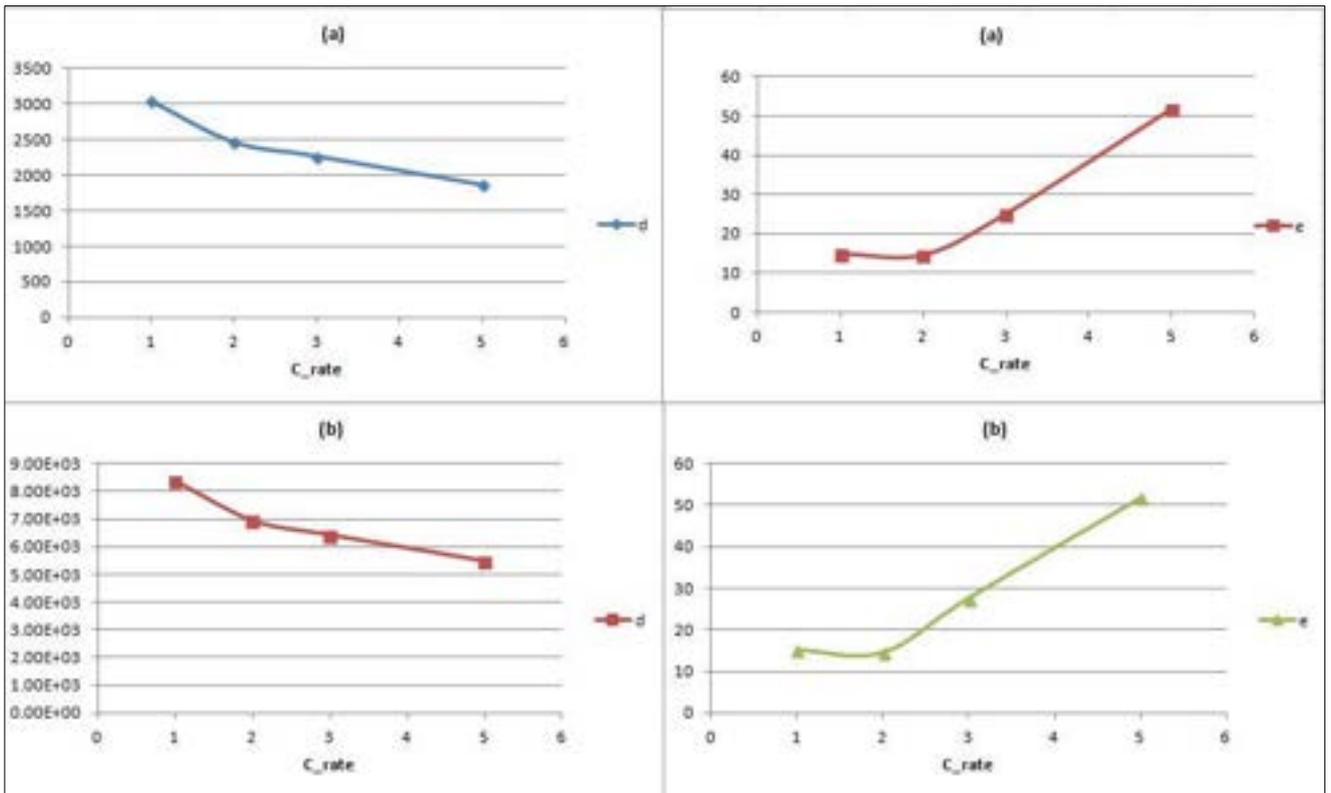


Figura 22: Andamento dei parametri d ed e in funzione della C_{rate} per il numero di cicli (a) e il numero di cicli equivalenti (b).

Dalle Figura 22 (a) e (b) si può vedere che la tendenza generale del parametro d è decrescente al crescere dello stress. Questo significa che, all'aumentare dello stress applicato, l'influenza del termine $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$ si manifesta anticipatamente. Infatti, più è piccolo n rispetto a d , e considerato che e risulta positivo, più è piccola l'influenza del termine precedente. Quanto più $n \sim d$, tanto più grande sarà l'importanza di questo termine. Al contrario, l'esponente e cresce al crescere dello stress, come ci si aspetterebbe perché l'influenza di questo termine deve essere più intensa quando lo stress applicato è più forte.

L'andamento complessivo del rapporto $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$ è riportato in Figura 23. Come si può vedere, all'aumentare dello stress il valore del parametro aumenta. Questo indica un'influenza molto maggiore per valori maggiori dello stress.

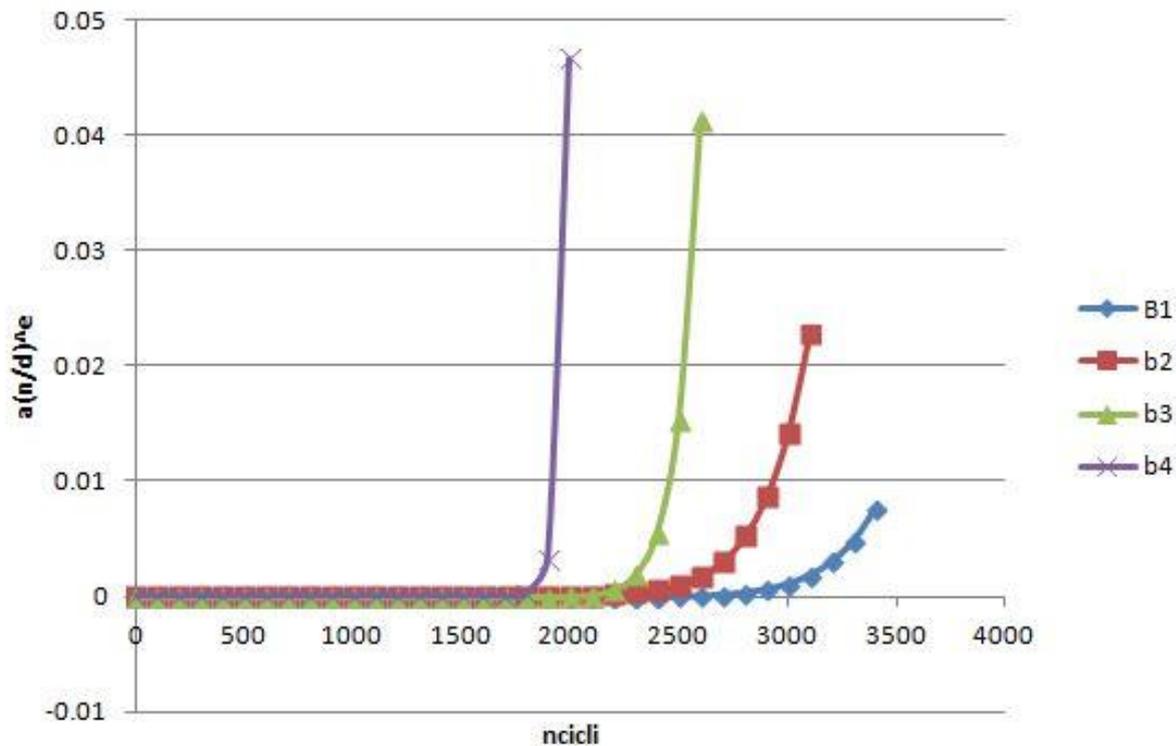


Figura 23: Andamento del parametro $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$ per le batterie 1-4

L'esistenza del parametro $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$ influenza la durata della batteria in una duplice maniera: da una parte fa sì che la riserva dormiente sia disponibile più a lungo, grazie allo scambio con la fase attiva. Se il parametro risiede entro certi range, questo porta ad un appiattimento della parte iniziale della curva, dove ancora prevale un certo equilibrio fra le probabilità di transizione dalla fase attiva a quella dormiente e di transizione inversa. Nella parte finale, dove il valore del parametro $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$ tende ad aumentare, si riscontra un più rapido decadimento, poiché la probabilità di passare dalla fase dormiente a quella attiva resta costante e diventa man mano minore rispetto al termine $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$. Il risultato è lo svuotamento della fase attiva, che oltre a passare nella fase morta viene svuotata anche dal passaggio alla fase dormiente. La presenza di questo termine giustifica il cambio di pendenza che si rileva in alcune batterie ed è visibile, ad esempio, nella Figura 9.

Lo stesso modello è stato applicato ai dati ottenuti per le batterie invecchiate con DOD diversi. I risultati sono riportati nelle Tabella 7 e Tabella 8.

Tabella 7: Parametri del modello MM a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie con differenti DOD in funzione del numero di cicli

ncicli	B6	B1	B5
a	0.000882	0.0014	0.001
b	9.65E-05	0.000245	0.000328
c	1.09E-04	0.000272	0.000333
d	5.70E+03	3033	2165
e	15.77	14.82	44.24
R ²	0.9812	0.9871	0.9621

Tabella 8: Parametri del modello (7) a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie con differenti DOD in funzione del numero di cicli equivalenti

Ncicli equivalenti	B6	B1	B5
a	9.40E-05	0.0001286	1.03E-04
b	4.83E-05	8.15E-05	8.73E-05
c	5.48E-05	9.04E-05	9.14E-05
d	1.04E+04	8.36E+03	8.55E+03
e	15.75	15.13	46.08
R ²	0.9812	0.9719	0.9613

Nella Figura 24 sono rappresentati gli andamenti per i parametri b e c ottenuti quando si considerino i numeri di cicli di lavoro (a) o quelli equivalenti (b). Ricordiamo che nel caso di differenti profondità di scarica, queste due grandezze non sono legate da una semplice proporzionalità, come nel caso di differenti correnti di scarica. Questo si riflette su differenti andamenti dei parametri. Non è stato incluso il parametro a poiché non è molto significativo quando sia considerato da solo, come visto in precedenza. In entrambi i casi otteniamo degli andamenti crescenti con il crescere dello stress applicato, e un valore più alto per il parametro c rispetto a b .

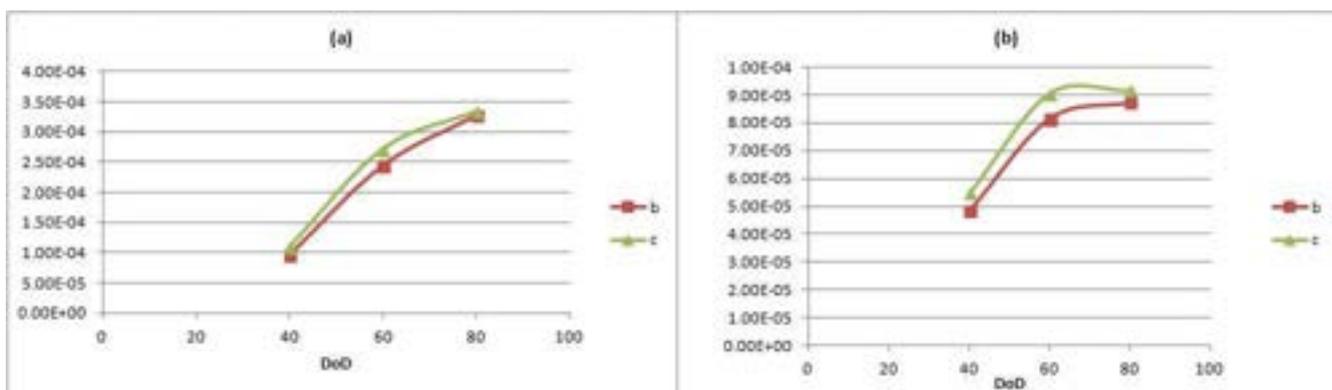


Figura 24: Parametri b, c del modello MM a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie con differente DoD in funzione del numero di cicli (a) e della capacità cumulativa (b)

Risulta interessante analizzare anche gli andamenti dei parametri d ed e . Nel caso del numero di cicli Figura 25, d ha un andamento decrescente al crescere dello stress, mentre e mostra un andamento non decrescente, simile a quello ottenuto quando si considerino i cicli equivalenti (Figura 26) In questo caso, tuttavia, il parametro d non ha più un andamento monotono.

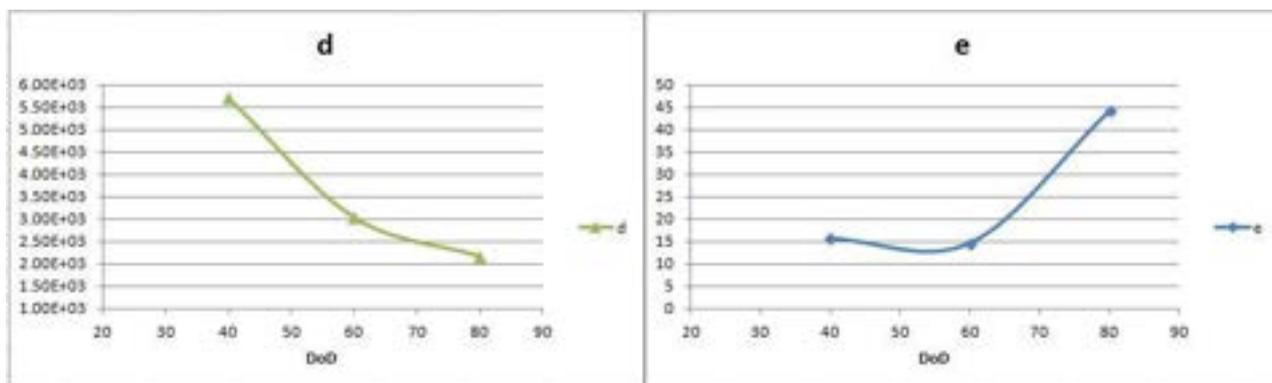


Figura 25: Parametri d, e del modello MM a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie con differente DoD in funzione del numero di cicli

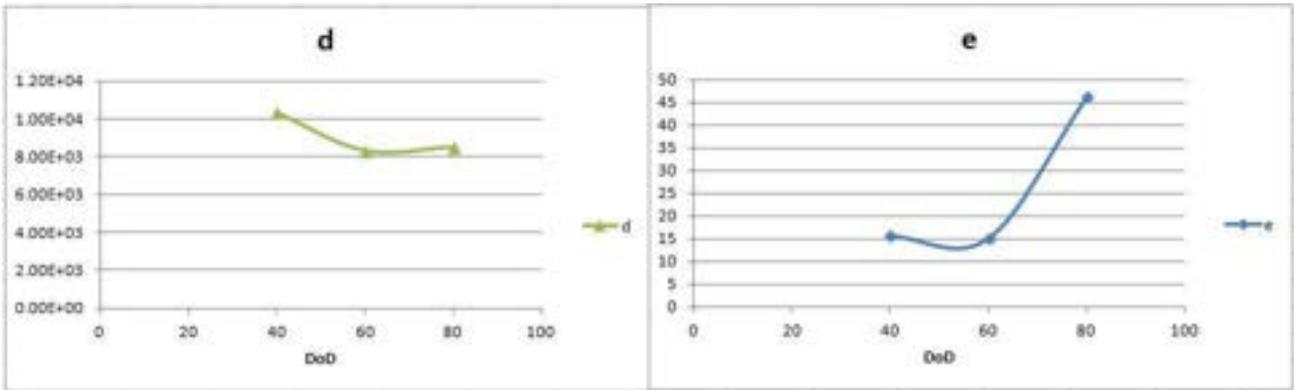


Figura 26: Parametri d, e del modello MM a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie con differente DoD in funzione della capacità cumulativa

La probabilità di transizione $a\left(\frac{n}{d}\right)^e$, il cui andamento è riportato in Figura 27 in funzione del numero di cicli, mostra un'influenza precoce e di intensità maggiore per la batteria sottoposta a stress maggiore.

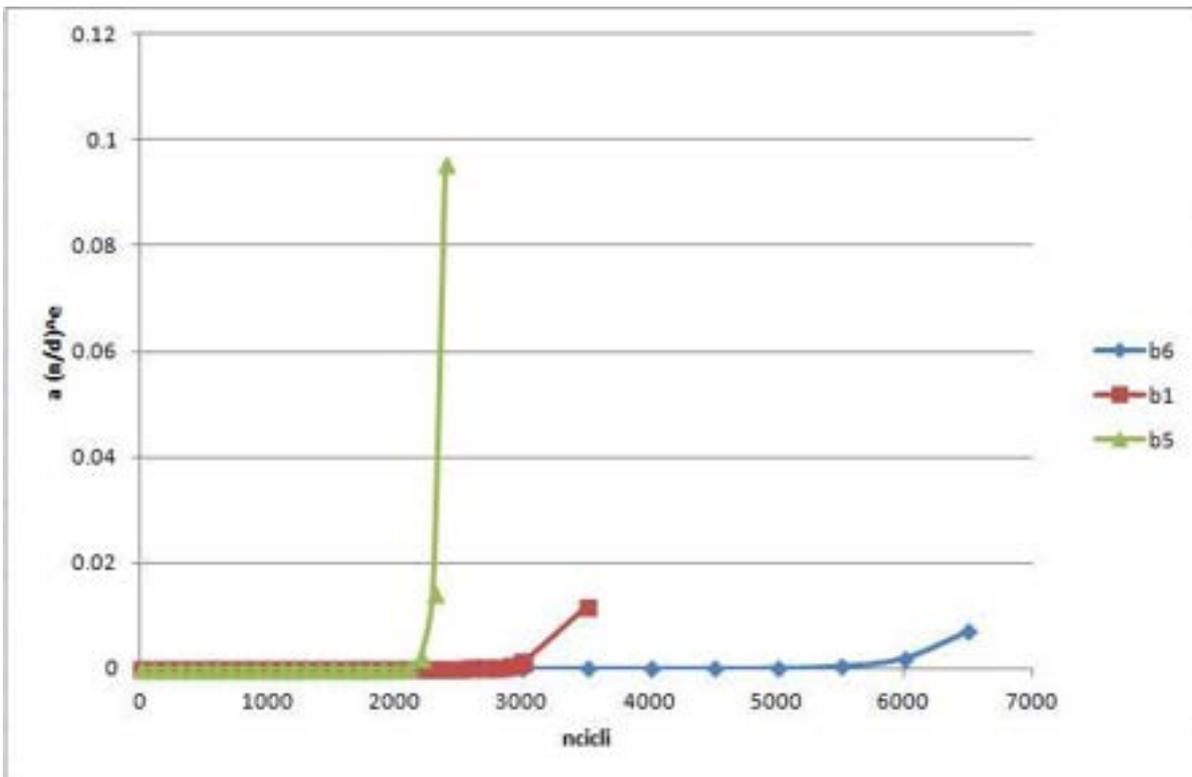


Figura 27: Andamento del parametro $a(n/d)^e$ per le batterie 1, 5 e 6 in funzione del numero di cicli

Per confronto, riportiamo l'andamento dello stesso parametro in funzione del numero di cicli equivalenti in Figura 28. I risultati confermano la tendenza generale, anche se le curve risultano più schiacciate in questo caso. Questo è da attribuirsi al fatto che il numero di cicli equivalenti è proporzionale alla carica cumulativa. Questa misura "pesa" ogni ciclo proporzionalmente alla profondità di scarica, rendendoli equivalenti rispetto alla carica erogata.

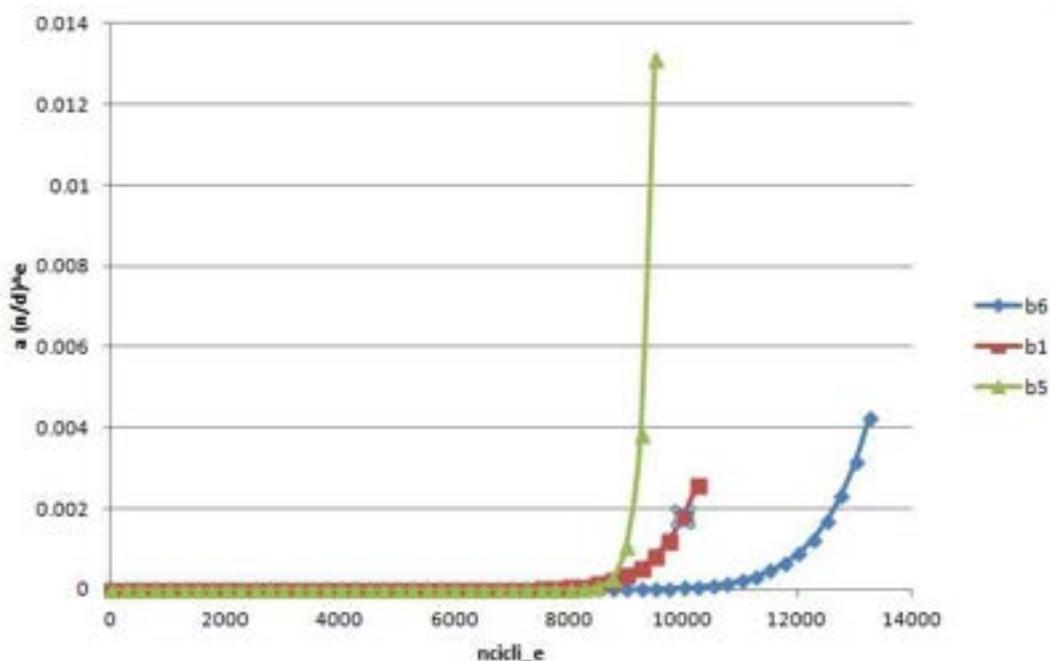


Figura 28: Andamento del parametro $a(n/d)^e$ per le batterie 1, 5 e 6 in funzione della carica cumulativa

3.4.1 Stress multipli

Per quanto riguarda le prove effettuate sulle le batterie 7 e 8, i risultati ottenuti sono riportati nelle Tabella 9 e Tabella 10.

Tabella 9: Parametri del modello MM a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie 7 e 8 in funzione del numero di cicli

ncicli	B7	B8
a	0.001051	0.001055
b	1.33E-04	0.000368
c	1.44E-04	0.00035
d	3873	1441
e	25.29	20.27
R ²	0.9978	0.9963

Tabella 10: Parametri del modello (7) a valori fissati di $f_l(0)$ e $f_s(0)$ per le batterie 7 e 8 in funzione della capacità cumulativa

Ncicli_e	B7	B8
a	0.0001	9.06E-05
b	6.65E-05	9.24E-05
c	7.19E-05	8.78E-05
d	7.22E+03	5.47E+03
e	24.26	20.26
R ²	0.9978	0.9963

Poiché, nel nostro studio, le batterie 7 e 8 sono sottoposte a stress multipli, il confronto con i parametri ottenuti per le altre batterie sottoposte a stress singoli possono darci un'indicazione su come gli stress si sommino.

In particolare, abbiamo confrontato la batteria 7 (che, ricordiamo, è stata sottoposta a cicli di vita con profondità di scarica DOD=40% ($30\% \leq SOC \leq 70\%$) e una corrente di scarica pari a $C_{rate}=5C$) con la batteria 6 (DOD=40% e $C_{rate}=1C$) e con la batteria 4 (DOD=60% e $C_{rate}=5C$).

La batteria 8 (DOD=80% , $C_{rate}=3C$) è stata messa a confronto con la batteria 5 (DOD=80% , $C_{rate}=1C$) e con la batteria 3 (DOD=60% , $C_{rate}=3C$).

I parametri del modello (7) per la prima terna di batterie sono riportati in Figura 29 e in Figura 30.

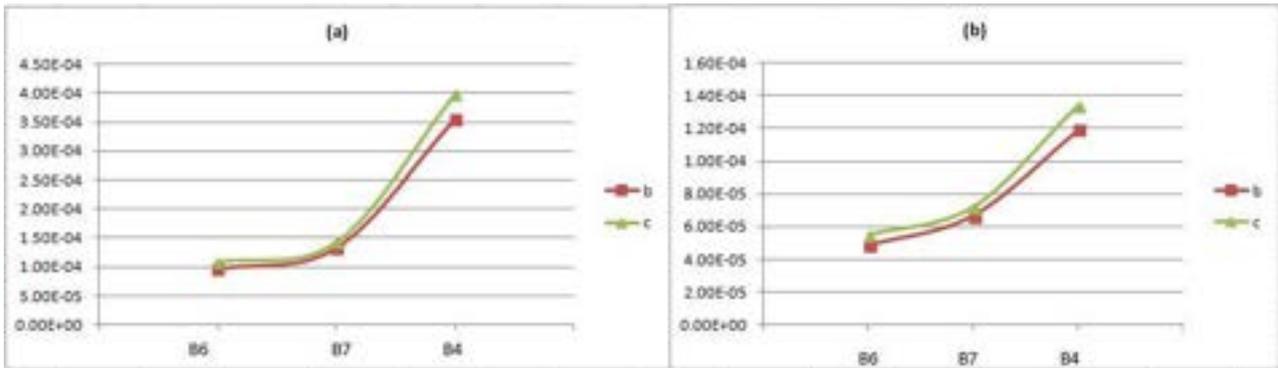


Figura 29: Parametri b , c per le batterie 6, 7 e 4 in funzione del numero di cicli (a) e della carica cumulativa (b)

Osservando le figure, possono essere fatte alcune considerazioni qualitative. I parametri b e c sono stati riportati in Figura 29 in ordine crescente di stress. Sebbene tale ordine abbia solo un valore qualitativo, si può notare che l'andamento dei parametri rispetto al numero di cicli (Figura 29a) e del numero di cicli equivalenti (Figura 29b) sono diversi. Questo dipende dal fatto che la batteria 4 è scaricata ad una diversa (maggiore) profondità di scarica, che si riflette su un diverso "peso" del singolo ciclo di scarica e carica, che porta ad un maggiore scarto fra i parametri delle batterie 6 e 7 e della batteria 4. Se quindi, come variabile indipendente, si utilizza il numero di cicli, la profondità di scarica ha sicuramente un peso maggiore rispetto alla corrente di scarica. Quando si utilizza il numero di cicli equivalenti, che tiene conto della carica cumulativa, tutti i cicli hanno tutti lo stesso "peso" (quantità di carica fornita/accumulata) e la curva dei parametri si appiattisce.

Questo succede anche quando si considera il parametro $a(n/d)^e$. Infatti, le curve per le batterie 7 e 4 sono molto più vivine quanto si consideri il numero di cicli equivalenti (Figura 30b) di quando si considerino i numeri di cicli di lavoro (Figura 30a). Tuttavia la pendenza della curva è molto più accentuata in entrambi i casi per la batteria 4, il che indica un più rapido degrado quando si supera una data soglia (nel caso della batteria 4 avviene negli ultimi 2-3 test effettuati. Occorrerebbero altri dati di test analoghi da effettuare su altre celle per verificare questo andamento).

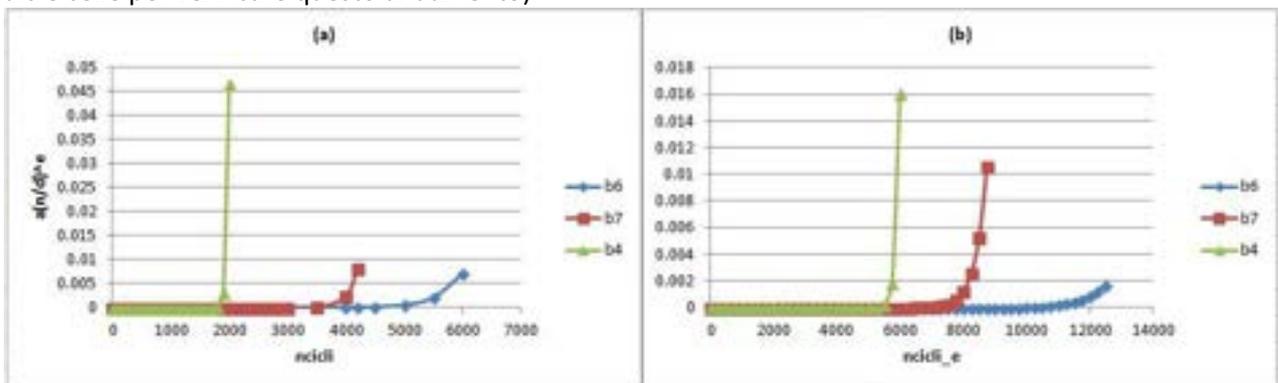


Figura 30: Parametro $a(n/d)^e$ per le batterie 6, 7 e 4 in funzione del numero di cicli (a) e della carica cumulativa (b)

Per la seconda terna di batterie, i parametri sono riportati in Figura 31 per quanto riguarda le probabilità di transizione b e c in funzione del numero di cicli (a) e della carica cumulativa (b). Anche in questo caso, si nota un diverso andamento dei parametri al variare della variabile indipendente considerata. Una caratteristica non riscontrata nelle altre batterie è il fatto che il parametro b risulta superiore al parametro c per la batteria 8. Questo corrisponde ad una probabilità più alta di transizione dallo stato attivo allo stato morto rispetto a quella dallo stato dormiente allo stato attivo. Tuttavia è piuttosto difficile interpretare cosa significhi dal punto di vista fisico: possiamo solo notare che la curva di degrado della batteria 8 è particolarmente piatta, prima di degradare velocemente. Un andamento simile hanno le curve di degrado per le batterie 7 e 6 che mostrano valori di b e c molto vicini fra loro (Figura 29). L'interpretazione fisica è resa ancora più difficile dalla presenza dell'ulteriore termine $a(n/d)^e$, il cui andamento è riportato in Figura 32.

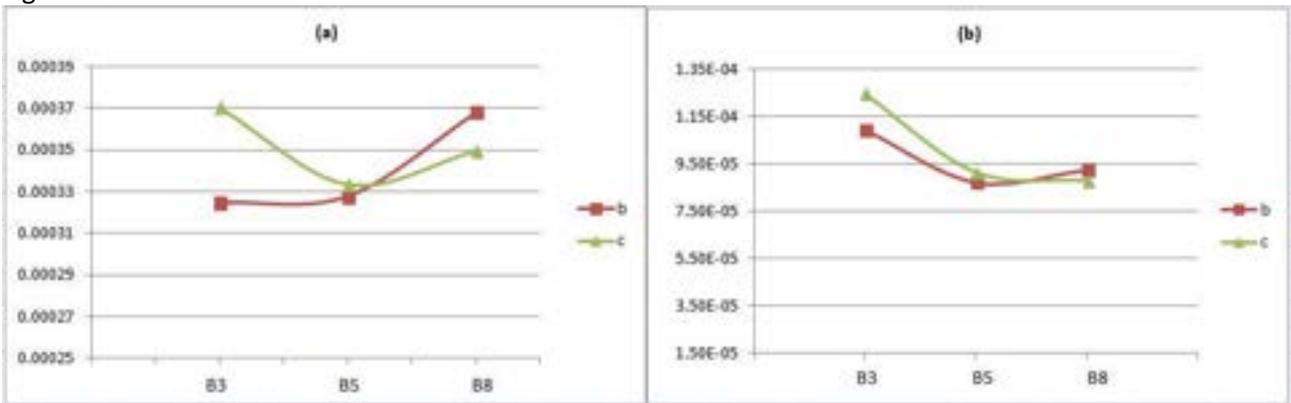


Figura 31: Parametri b, c per le batterie 3, 5 e 8 in funzione del numero di cicli (a) e della carica cumulativa (b)

Anche in questo caso, si può notare un comportamento differente rispetto a tutti i casi analizzati in precedenza, ossia una inversione nella rapidità di crescita delle curve per la batteria 3 e per la 5 quando si considerino i numeri di cicli o la capacità cumulativa. È interessante notare che questo rispecchia il comportamento l'andamento delle curve di degrado quando siano riportate in funzione del numero di cicli (Figura 11) o della carica cumulativa (Figura 12).

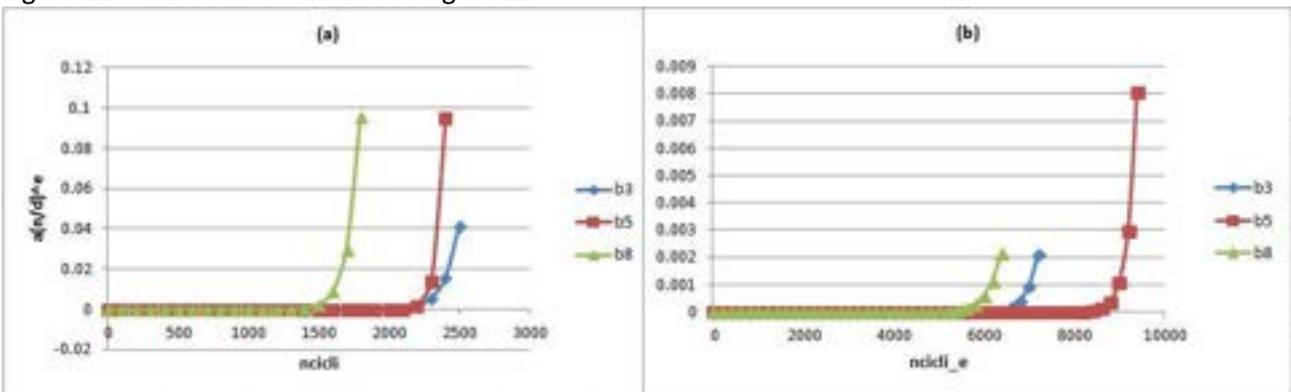


Figura 32: Parametro $a(n/d)^e$ per le batterie 3, 5 e 8 in funzione del numero di cicli (a) e della carica cumulativa (b)

Il comportamento delle batterie 3 e 5 evidenzia l'importanza della scelta del parametro indipendente rispetto cui esprimere le grandezze che caratterizzano il degrado delle batterie, soprattutto quando si voglia definire una scala di importanza dell'influenza di diversi stress sul degrado della batteria.

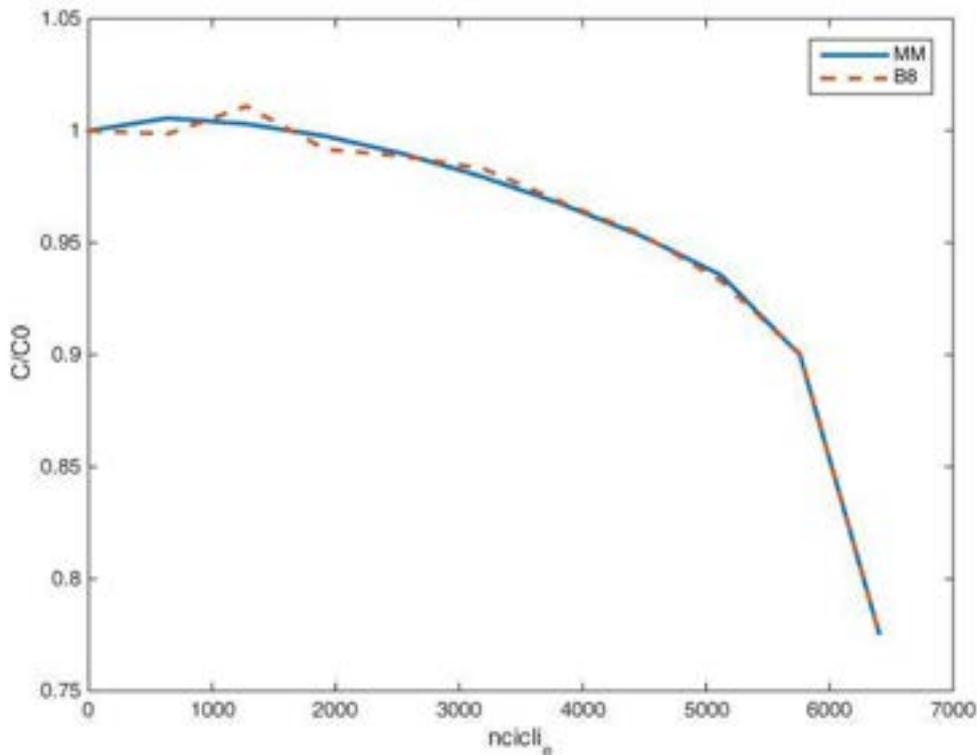


Figura 33: Confronto fra il modello di Markov modificato e i dati sperimentali della batteria 8

Per capire se il modello sia in grado o meno di predire la durata di vita della batteria quando questa sia sottoposta a stress diversi nel corso della propria vita, abbiamo sottoposto una cella nuova (batteria 9) ad un test vita il cui ciclo di invecchiamento consiste nella ripetizione di un macrociclo formato da 8 cicli ad una corrente con $C_{rate}=3$ e $DOD=80\%$ e 10 cicli ad una corrente con $C_{rate}=2$ e $DOD=60\%$, dove la durata di ogni macrociclo è di due giorni. I risultati parziali sono riportati in Figura 34. Per confronto, sono riportati anche i dati sperimentali delle batterie 8 e 2. Se l'effetto dei diversi fattori di stress dovesse sommarsi in maniera lineare, la curva di degrado della batteria 9 dovrebbe essere compresa fra quelle della 8 e della 2. Tuttavia, i dati sperimentali mostrano che la curva risulta piuttosto appiattita su quella della batteria 8, almeno in questa fase iniziale. Inoltre, confrontando i due pannelli riportati in Figura 34, si nota che l'andamento cambia se si considera il numero di cicli equivalenti o il numero di cicli di lavoro. Infatti, mentre nei casi precedenti tra i due valori c'era una semplice relazione di proporzionalità, nel caso della batteria 9 risulta complesso definire il ciclo di lavoro: questo, infatti, potrebbe essere il macrociclo composto da 18 cicli di carica e scarica (che però non ha corrispondenza nei cicli semplici di carica e scarica finora considerati) oppure i singoli cicli di carica e scarica, che però risultano disomogenei fra loro per intensità di scarica e durata. Nella nostra opinione, risulta invece più immediato l'uso dei cicli equivalenti (che ricordiamo essere un'espressione alternativa della carica cumulativa), per i quali ogni ciclo viene "pesato" in base alla profondità di scarica del ciclo di lavoro, rendendoli omogenei rispetto alla grandezza "carica fornita dalla batteria".

Sono stati riportati anche i risultati della simulazione di vita ottenuta applicando il modello MM, sia quando si considerino i cicli equivalenti che i cicli di lavoro. Tuttavia, i risultati non permettono a questo stadio di invecchiamento di trarre conclusioni definitive.

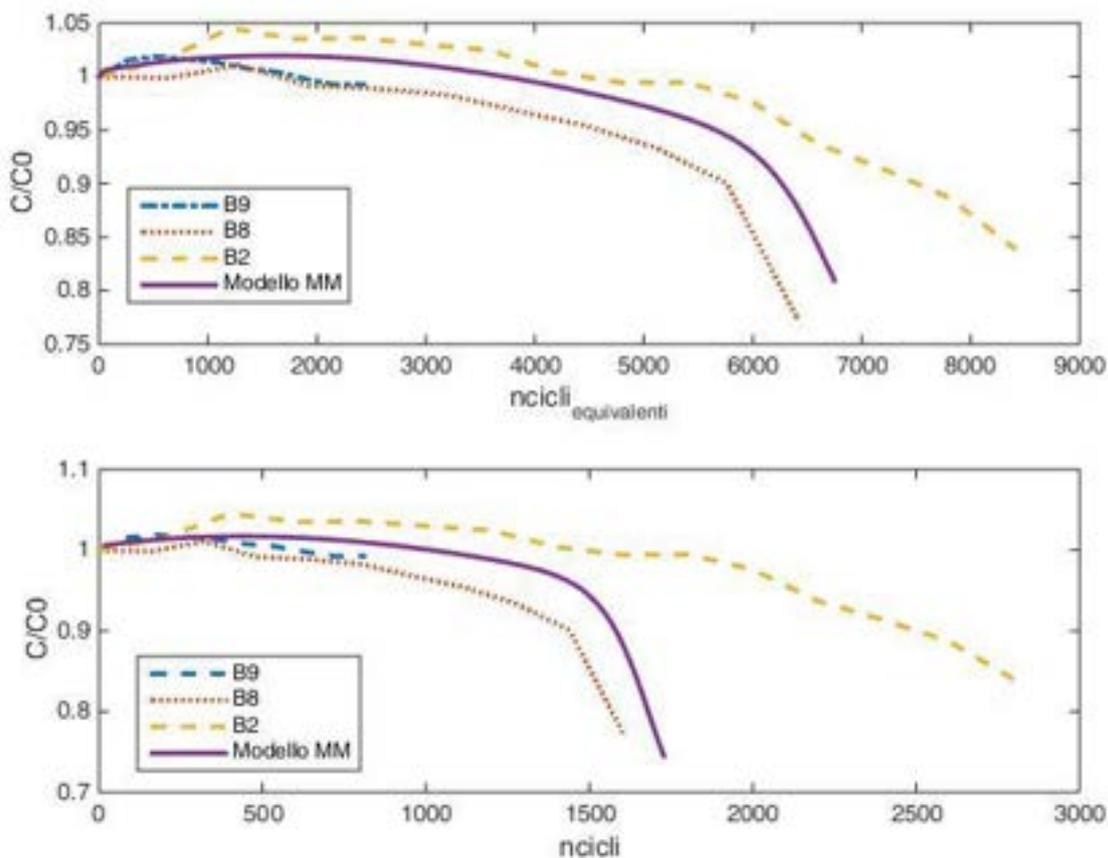


Figura 34: Andamento della capacità per la cella b9 rispetto al numero di cicli equivalenti (sopra) e cicli di lavoro (sotto) e confronto fra le previsioni del modello MM per le rispettive stime dei parametri

4 Celle NMC- LTO

Con lo scopo di individuare come le diverse chimiche reagiscano agli stessi stress, abbiamo preso in considerazione delle celle NMC-LTO (a cui ci riferiremo in seguito semplicemente come LTO). Nello specifico, si tratta di celle ai polimeri di litio con chimica NMC-111 al catodo e LTO all’anodo, con collettori in alluminio e elettrolita composto da 1M Litio esafluorofosfato in carbonato di etilene: dimetil carbonato (1:1 vol.%) con 2% vinyl carbonato, che sono state costruite su apposita commissione. Le specifiche elettrico-energetiche sono riportate in Tabella 11. Queste celle differiscono da quelle analizzate nelle scorse annualità per l’elettrodo negativo, che non è fatto di grafite ma di titanato di litio. Questo tipologia di elettrodo negativo può essere, in linea di principio, associato a ciascuna delle tecnologie per gli elettrodi positivi usate nelle celle litio ione, ma normalmente viene usato in concomitanza con materiali a base di manganese. Nel nostro caso, abbiamo scelto esattamente la stessa chimica all’elettrodo positivo, in modo tale da minimizzare i fattori intrinseci della batteria che vanno ad influenzare i risultati. I principali vantaggi di un anodo LTO sono la capacità di sostenere correnti di scarica maggiori, l’ampio intervallo di temperature di funzionamento, una resistenza interna intrinseca bassa e una durata di vita lunga. Questa tecnologia è più sicura rispetto alla grafite in quanto più stabile nei confronti di fenomeni di sovraccarica. Tuttavia, le celle con questo anodo hanno una densità di energia minore rispetto ai sistemi basati sulla grafite e un potenziale di lavoro più basso.

Tabella 11: Specifiche delle celle LTO/NCM utilizzate

Tensione nominale	2.5 V
Tensione massima	2.8 V
Tensione minima	1.7 V
Capacità	18 Ah

Il protocollo del costruttore prevedeva di eseguire un ciclo iniziale di carica e scarica della batteria a $C_{rate}=C/10$, dopo del quale è stato eseguito un test per valutare la capacità e la resistenza interna.

I test hanno evidenziato una visibile variabilità fra i valori iniziali della capacità per le cinque celle analizzate, riportati in Tabella 12. In particolare, si può notare che i risultati per la cella 3 si discostano notevolmente dagli altri valori. Per questa ragione, la cella è stata sottoposta ad ulteriori indagini.

Tabella 12: Valori iniziali delle capacità per le celle LTO/NMC analizzate.

batteria	C0 C/2	C0 1C
1	17.83867	17.127
2	15.743	14.937
3	12.73833	6.4525
4	16.17633	15.012
5	17.33467	16.4825

I risultati dei test per la cella 3 sono riportati in Figura 35: Risultati di test sulla capacità per la cella LTO 3. Si può notare la fortissima variabilità dei risultati. Inoltre, abbiamo verificato che la cella non rimaneva nei limiti di tensione per la durata intera di un ciclo quando leggermente stressata (corrente con $C_{rate}=2$ e DOD=60%). La cella è stata quindi scartata.

È interessante notare che la cella da dei valori di capacità molto vicini ai valori nominali quando la temperatura a cui si eseguiva il test è più alta (test numero 2). Per verificare che questo fosse vero in generale, abbiamo fatto un test a diversa temperatura anche alla cella 1. Anche in questo caso, si è evidenziato un aumento della capacità erogata quando la temperatura esterna è più alta (Tabella 13). Lo stesso fenomeno è stato osservato anche per le celle EIG, con un aumento della capacità paragonabile. Il fenomeno, quindi, non sembra dipendere dalla tecnologia all'anodo.

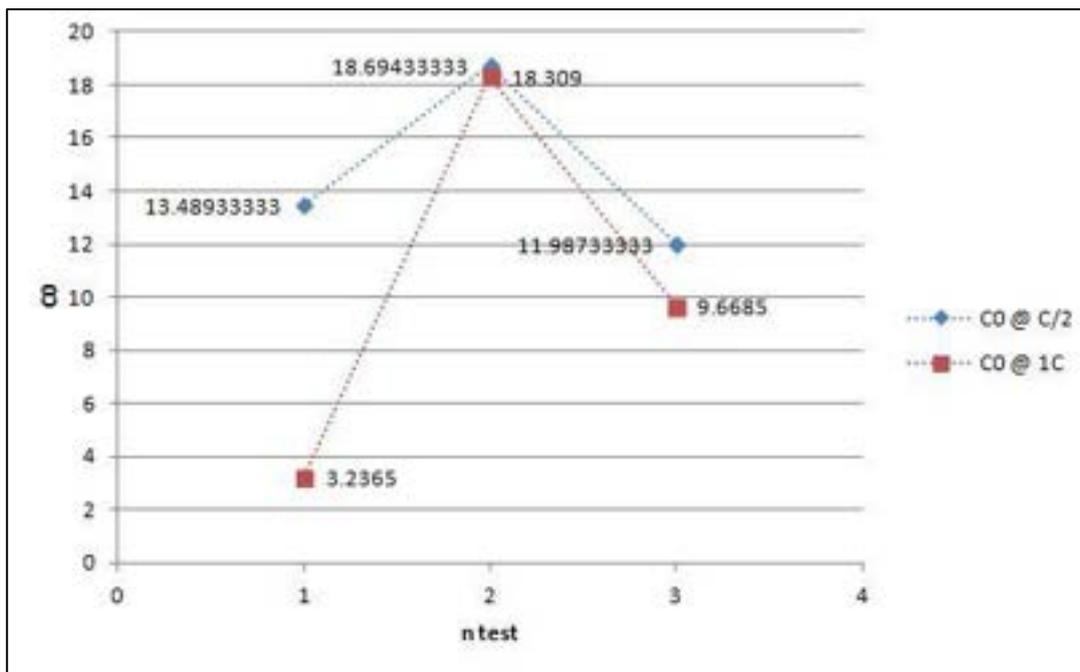


Figura 35: Risultati di test sulla capacità per la cella LTO 3.

Tabella 13: Valori della capacità della cella LTO 1 per test condotti a diverse temperature

T (°C)	CO @ C/2	CO @ 1C
20.94	17.74767	16.92
24.36	17.83867	17.127
32.1	18.69433	18.309

Anche escludendo dall’analisi la cella 3, la variabilità delle celle LTO risulta ancora ampia, come è possibile vedere dalla Tabella 14, nel quale sono riportati i valori dello scarto quadratico medio campionario, semplice e corretto. Per avere un parametro di confronto, il valore dello scarto quadratico medio trovato nel caso delle celle EIG è di 0.389724. Questo risultato, insieme a quello ottenuto per la cella 3, richiede che i risultati delle prove debbano essere analizzati con una sufficiente statistica di dati.

Tabella 14: Valore medio e scarto quadratico medio campionario semplice e corretto per i valori delle capacità delle celle.

batteria	CO C/2	CO 1C
1	17.83867	17.127
2	15.743	14.937
4	16.17633	15.012
5	17.33467	16.4825
Valore medio	16.77317	15.88963
Sqmc	0.846762	0.94344
Sqmc corretto	0.977757	1.089391

I risultati preliminari per un test vita condotto sulla cella 1 a corrente pari a $C_{rate}=2$ e $DOD=80\%$ sono riportati in Figura 36. I risultati sono ancora in una fase iniziale, ma si può osservare un diverso andamento della curva di degrado rispetto al caso delle EIG.

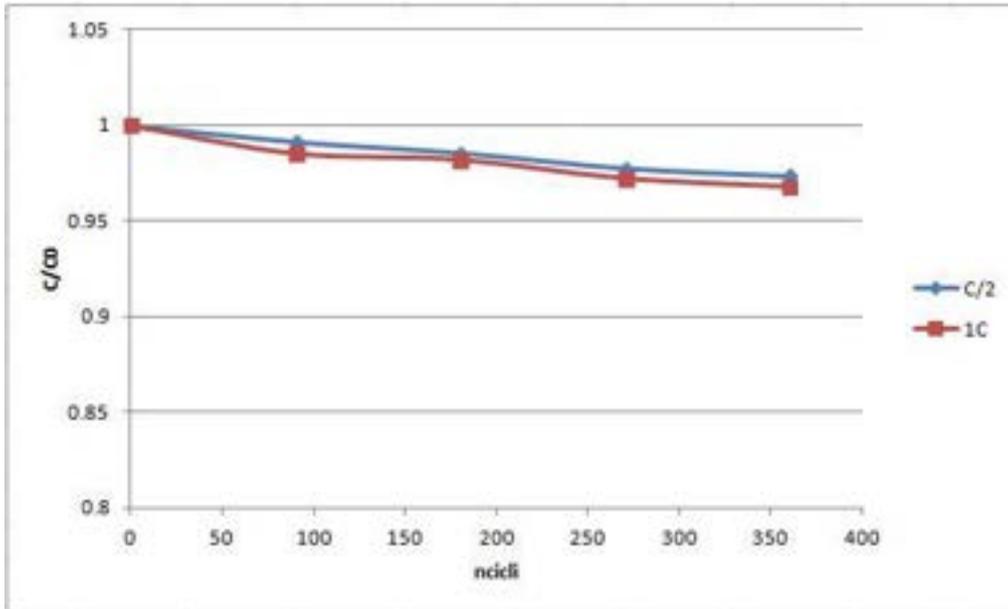


Figura 36: Andamento della capacità relativa per la cella 1 in funzione del numero di cicli.

Confrontando l'andamento di questa cella con quello della cella EIG B8, che è stata sottoposta ad un ciclo con la stessa profondità di scarica ma con corrente pari a $C_{rate}=3$, notiamo che il degrado sembra più lento per la cella con grafite all'anodo rispetto a quella con il titanato di litio (Figura 37), in completo disaccordo con i dati in letteratura [7].

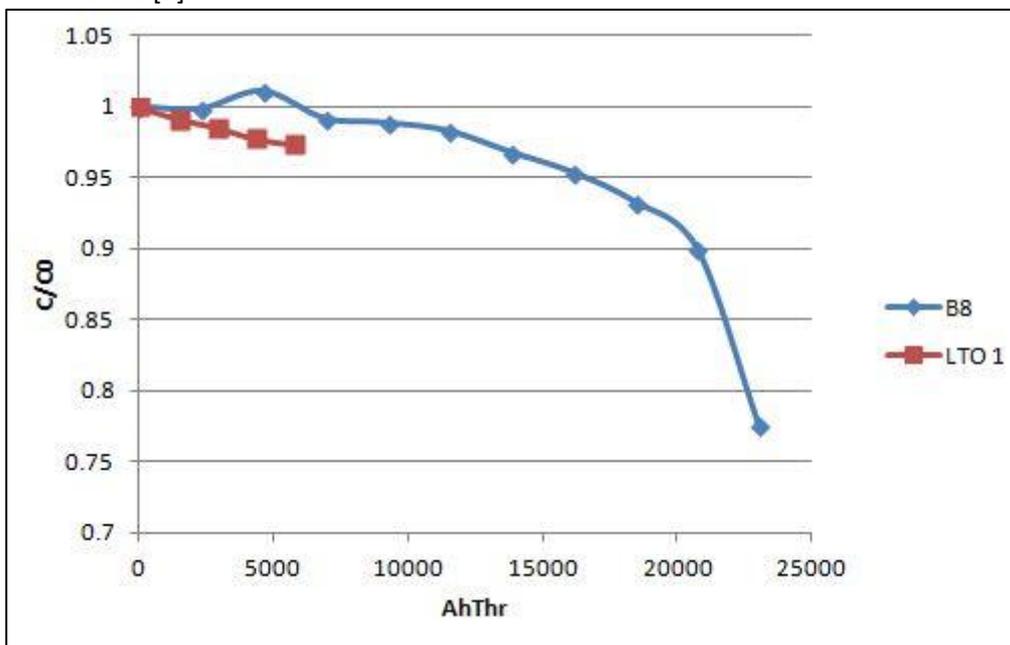


Figura 37: Confronto fra le curve di degrado della cella LTO 1 e EIG B8.

Questo risultato rafforza la necessità di compiere ulteriori indagini sulle celle LTO in nostro possesso prima di poter valutare i risultati.

5 Conclusioni

Il lavoro presentato è stato in parte realizzato come una continuazione dell'attività svolta nella precedente annualità e per il resto come ulteriori indagini sperimentali volte ad ampliare il range dei parametri esplorati e delle chimiche delle batterie analizzate.

Nello specifico, è stata condotta un'analisi della sensitività sui modello di Markov e sul KBM modificato introdotti nella scorsa annualità. L'analisi è volta a stabilire quale sia la capacità predittiva dei modelli. Si sono quindi analizzati i risultati ottenuti considerando solo i dati sperimentali fino ad un certo numero di cicli, minore del numero di cicli necessari per il raggiungimento del fine vita: i parametri ottenuti sono stati utilizzati per predire l'andamento della curva di degrado e i risultati sono stati confrontati con i dati sperimentali. Si è quindi potuto verificare che il modello di Markov fornisce risultati buoni (con errori percentuali minori del 6%) già a partire dai risultati ottenuti considerando i dati relativi alla metà della durata di vita. La bontà della predizione dipende tuttavia dalla qualità dei dati rilevati. In ogni caso, anche per dati piuttosto rumorosi, i risultati ottenuti forniscono errori inferiori al 10%. Un modello in grado di fornire previsioni attendibili è molto importante dal punto di vista applicativo perché permette di programmare, con un certo anticipo e con una data affidabilità, gli interventi di manutenzione o sostituzione in sistemi di accumulo.

L'indagine sulla capacità di predizione del modello è stata applicata anche KBM modificato. Nonostante modello sia stato ottenuto come una trasposizione analitica del modello di Markov, il modello KBM una convergenza più lenta. Questo può essere attribuito ad una maggiore sensibilità del modello KBM modificato agli errori di misura.

Dati questi risultati per l'analisi di sensitività, è stato scelto di rappresentare gli ulteriori dati sperimentali accumulati nello studio con l'approccio stocastico di Markov. Tuttavia, analizzando i risultati ottenuti da prove vita con differenti stress applicati è emerso che, quando gli stress applicati sono più forti, l'andamento della capacità si modifica e mostra un andamento che assomiglia a quello che si ottiene in presenza di transizioni di fase, con un brusco cambio di pendenza in prossimità della condizione di fine vita. Il modello basato sulle semplici catene di Markov è stato quindi modificato, includendo una dipendenza dal numero dei cicli nelle probabilità di transizione degli stati. Il modello ottenuto non è più risolvibile analiticamente, ma l'aumentata complessità è compensata dalla migliore capacità di riprodurre i dati sperimentali a nostra disposizione. Inoltre, è stata valutata la capacità di questo modello di predire l'andamento di una cella sottoposta a una serie di cicli con stress differenti a partire dai risultati ottenuti per celle sottoposte a singoli stress. I risultati ottenuti su dati ancora parziali, non permettono di valutare la bontà della previsione, per cui si rendono necessari altri dati. Un'ulteriore criticità emersa riguarda la statistica dei risultati: per sfruttare appieno le potenzialità di un modello stocastico occorrerebbe avere a disposizione una statistica più ampia che permetta un'analisi della distribuzione dei parametri e quindi una valutazione dell'affidabilità delle predizioni.

Parallelamente alle indagini effettuate sulle celle NMC-grafite, sono state iniziate le indagini su celle NMC-LTO. Le celle che sono state analizzate sono state costruite su commissione, in modo tale che le loro caratteristiche fossero il più possibili simili a quelle delle celle NMC-grafit, fatta eccezione per l'elettrodo negativo. Tuttavia, le celle hanno mostrato una eccessiva variabilità nelle prestazioni già dopo i cicli della formazione che ha portato a riconsiderare il protocollo sperimentale per le prove vita su queste celle, in quanto non si può essere sicuri che la variabilità riscontrata per il valore della capacità iniziale non si ripercuota anche sulle prestazioni durante i cicli vita. I risultati sperimentali preliminari su una delle celle mostrano in effetti un degrado della capacità rispetto al numero di cicli effettuati non compatibile con i risultati della letteratura. Questi risultati sottolineano ancora di più l'importanza di avere un'ampia gamma di statistiche a disposizione, che permettano di identificare immediatamente eventuali celle che si discostano troppo dal comportamento atteso.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, "Stato dell'arte dei modelli di invecchiamento per le celle litio-ione. Applicazione al caso di studio delle celle NMC invecchiate in ENEA", Report RDS/ PAR2016/163
- [2] Risse S, Angioletti-Uberti S, Dzubiella J, Ballauff M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: a linear four-state model. *J Power Sources* 2014;267:648–54.
- [3] N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, "Definizione della procedura sperimentale di invecchiamento delle celle litio-ione", Report RDS/PAR2015/194
- [4] J. Manwell and J. McGowan, "Extension of the kinetic battery model for wind/hybrid power systems," in *Proceedings of the 5th European Wind Energy Association Conference (EWEC '94)*, 1994, pp. 284–289.
- [5] M. Ceraolo, G. Lutzemberger, et al.: "Experimental analysis of NMC lithium cells aging for second life applications", 18th International Conference on Environment and Electrical Engineering (EEEIC), 2018 IEEE, 12-15 June 2018, Palermo.
- [6] A. Maheshwari, M. Heck, M. Santarelli, "Cycle aging studies of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries using electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, Volume 273, 2018, Pages 335-348, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.045>.
- [7] F. Hall, J. Touzri, S. Wußler, H. Buqa, W. G. Bessler, Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell, *Journal of Energy Storage*, Volume 17, 2018, Pages 109-117, ISSN 2352-152X, <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.02.012>.

7 Abbreviazioni ed acronimi

c_e : cicli equivalenti

C_{rate} : intensità della corrente di carica/scarica

DOD: profondità di scarica

KBM: kinetic battery model

MM: Markov modificato

QCC: quanto di carica cumulativa

SOC: stato di carica