



Ricerca di Sistema elettrico

## Studio su prove di invecchiamento e degrado di celle al litio

Stefano Cordiner, Vincenzo Mulone

## STUDIO SU PROVE DI INVECCHIAMENTO E DEGRADO DI CELLE AL LITIO

Stefano Cordiner, Vincenzo Mulone (Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Ingegneria Industriale)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Analisi sperimentali e validazioni di sistemi di accumulo per una tranvia leggera e per la "second life" e l'invecchiamento di celle litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Modelli di simulazione e di previsione dell'invecchiamento di batterie litio-ione"*

Responsabile scientifico ENEA: Manlio Pasquali

Responsabile scientifico Tor Vergata.: Stefano Cordiner



## Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	7
2.1 DESCRIZIONE MODELLO CIRCUITALE DI BATTERIE LI-IONE .....	7
2.2 ANALISI DEI RISULTATI: CONFRONTO NUMERICO-SPERIMENTALE .....	8
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17
<b>CURRICULA DEL GRUPPO DI RICERCA .....</b>	<b>18</b>

## Sommario

Il presente RT illustra il comportamento di un modello circuitale per la rappresentazione di una batteria Li-ion al variare del tempo di invecchiamento e delle condizioni di stoccaggio in termini di temperatura. I dettagli dell'implementazione del modello sono riportati nel RT "MODELLI PRELIMINARI DI FUNZIONAMENTO E INVECCHIAMENTO DI CELLE AL LITIO", dove sono valutate le capacità predittive del modello. In questo RT sono valutate le capacità predittive del modello al variare delle condizioni di aging, sia in termini di evoluzione dinamica della tensione una volta imposto il profilo di corrente nel tempo, che analizzando l'evoluzione dei parametri di input.

Le prestazioni del modello sono valutate nel presente RT mediante confronto diretto con dati sperimentali acquisiti per batterie caratterizzate da diverse condizioni di stoccaggio (aging fino a 180 gg e in condizioni variabili di temperatura, pari a 45 e 60°C).

Il ciclo di prova è definito attraverso processi, in cascata, di scarica profonda a 4.3A, di stabilizzazione della tensione, e di carica profonda a 4.3A.

Gli intervalli di variazione dei parametri di input del modello sono osservati, in modo da rilevarne eventuali comportamenti non lineari e gli effetti indotti dalle variazioni di temperatura di stoccaggio. Particolare attenzione è dedicata all'evoluzione dei parametri di capacità (direttamente correlata allo stato di salute, State Of Health, della batteria), di resistenza, di risposta dinamica, di tensione massima e nominale, e di definizione degli intervalli di non linearità.

I risultati ottenuti sono soddisfacenti, confrontando la tensione calcolata rispetto a quella misurata sperimentalmente durante i cicli di carica e scarica profonda, anche al variare del tempo e della temperatura di stoccaggio. I risultati possono inoltre essere considerati incoraggianti data la semplicità del modello, e i ridotti tempi di calcolo, che ne fanno potenzialmente un ottimo strumento per la valutazione diagnostica dello stato di salute della batteria, in sede predittiva o diagnostica, una volta misurato sperimentalmente un ciclo completo di carica/scarica profonda.

## 1 Introduzione

La possibilità di rappresentare il comportamento di batterie o sistemi di batterie tramite modelli dalle assunzioni semplificate, ma in grado di replicare pur con un certo inevitabile errore l'evoluzione nel tempo dei parametri di prestazione fondamentali, e cioè tipicamente tensione (voltage [V]), corrente (current [A]) e stato di carica (SOC [%]) o capacità (capacity [Ah]), è di grande utilità nel contesto sia della progettazione di componenti e sistemi (ad esempio sistemi di controllo e gestione del pacco batterie, o BMS), e sia nel contesto del controllo di componenti e sistemi. In quest'ultimo caso, l'utilizzo di modelli, ad esempio, consente di valutare il SOC mediante la misura della tensione, o con maggior accuratezza mediante la misura combinata della tensione e della corrente, con tecniche quali l'utilizzo del filtro di Kalman [1,2]. Tale metodologia è stata anche applicata con successo alla stima dello SOH (State Of Health), definito come rapporto tra la capacità attuale e quella nominale  $SOH=Q_{aged}/Q_0$  [3,4].

Sia nel caso dell'utilizzo di metodologie on-line (basate su filtro di Kalman), che nel caso di applicazioni diagnostiche off-line, si fa riferimento a modelli di comportamento della batteria, con caratteristiche più o meno semplificate, e basate su diverse tipologie di approccio. Modelli ancora più accurati sono infine selezionati per il design di celle e batterie, laddove si entri nel merito di una rappresentazione diretta dei fenomeni elettrochimici e di scambio di calore.

Le metodologie di modellazione possono essere pertanto raggruppate identificando 3 diversi approcci alla rappresentazione del problema:

- Approccio sperimentale
- Approccio elettrochimico
- Approccio circuitale

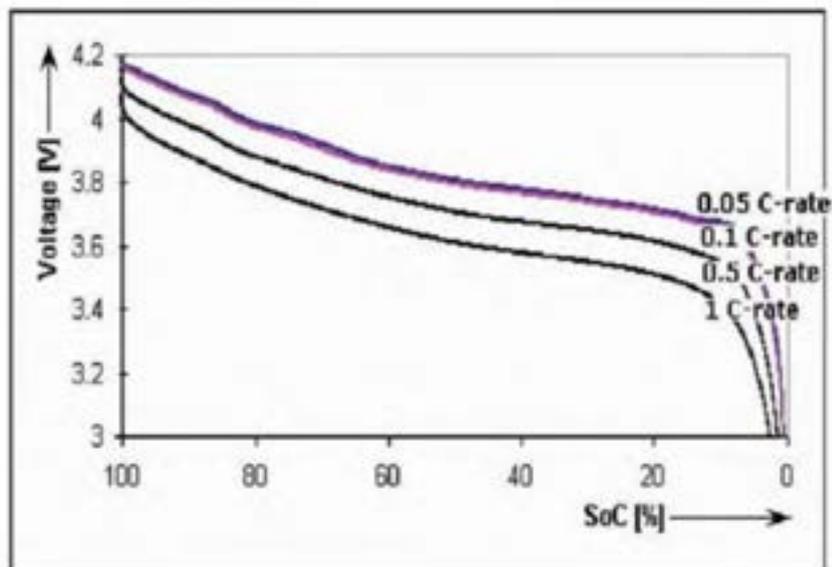


Figura 1. Curve di scarica per una batteria Li-ione in funzione del C-rate [1]

Dei tre approcci menzionati, quello circuitale [5] è tipicamente adottato per scopi controllistici e diagnostici. Risulta soprattutto interessante, dati i rilevanti effetti della modalità di utilizzo della batteria sui parametri di prestazione, capire quale sia l'evoluzione dei principali parametri di prestazione durante l'aging (invecchiamento). Si distingue pertanto tra due modalità fondamentali di invecchiamento: calendar-aging e cycle-aging. Il primo, i cui effetti sono studiati nel presente RT, è relativo al decadimento delle prestazioni della batteria durante il semplice stoccaggio. Sono state studiate, in letteratura, le modalità di calendar-aging soprattutto al variare della temperatura di stoccaggio e del SOC di stoccaggio [6,7], che sono i principali parametri operativi indipendenti. Durante il calendar aging si osserva un decadimento non lineare delle prestazioni soprattutto in termini di diminuzione della capacità (diminuzione del SOH), ma anche un aumento evidente della resistenza interna della batteria [6,7].

Nel RT “MODELLI PRELIMINARI DI FUNZIONAMENTO E INVECCHIAMENTO DI CELLE AL LITIO” si è già illustrata la scelta di un modello circuitale di batteria [8,9] in grado di rappresentare con sufficiente grado di accuratezza i fenomeni dinamici di evoluzione della tensione, ed in particolare i fenomeni di rilassamento del potenziale. Tale modello sarà studiato nel presente RT in modo da porre in dovuta evidenza l’effetto del calendar-aging sulla variazione dei parametri di input fondamentali.

Una volta identificato il modello di rappresentazione del comportamento della batteria, la presenza di numerosi parametri di input richiede l’adozione di metodologie specifiche per l’individuazione della variazione degli stessi. Tra i metodi per la stima di detti parametri in funzione del calendar-aging si possono menzionare metodi complessi, come ad esempio il RVM (Relevance Vector Machine) basato sul Machine-Learning-Method, decisamente dispendioso dal punto di vista computazionale [10], o in alternativa metodi più semplici basati sul confronto diretto con dati sperimentali [11].

In questo RT si propone lo studio del comportamento di un modello già descritto nel RT “MODELLI PRELIMINARI DI FUNZIONAMENTO E INVECCHIAMENTO DI CELLE AL LITIO” per la descrizione degli effetti di calendar-aging sul decadimento delle prestazioni della batteria, attraverso l’osservazione dell’evoluzione dei parametri caratteristici del modello mediante confronto diretto con dati sperimentali. La definizione del modello è difatti basata su parametri di input facilmente identificabili attraverso l’osservazione dell’evoluzione della tensione durante esperimenti di carica e scarica, rendendo particolarmente efficiente la loro calibrazione.

Particolare attenzione è dedicata allo studio della variazione dell’effetto di rilassamento della tensione, parametro la cui variabilità è particolarmente affetta dai fenomeni di aging, e che si accompagna ai già citati effetti di diminuzione della capacità e di aumento della resistenza.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Descrizione modello circuitale di batterie Li-ione

Il modello circuitale qui presentato, i cui dettagli sono riportati nel RT “MODELLI PRELIMINARI DI FUNZIONAMENTO E INVECCHIAMENTO DI CELLE AL LITIO”, si riferisce ad batterie Li-ion, ed è schematizzato in Figura 2.

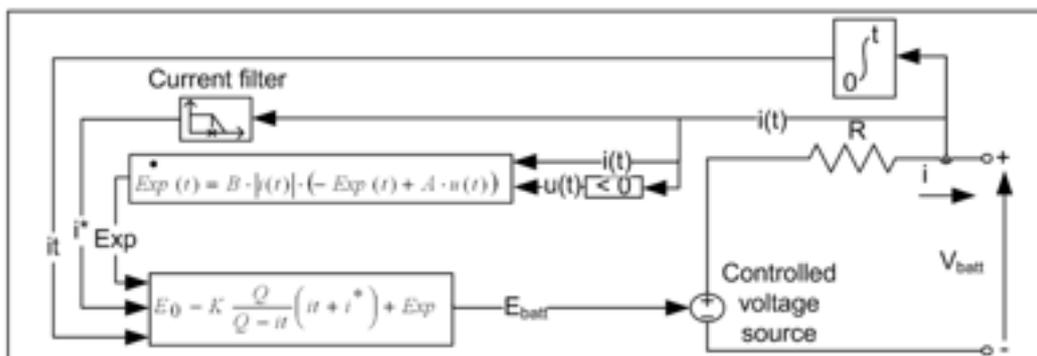


Figura 2. Schema circuitale del modello della batteria [8]

Facendo riferimento alla Figura 2, il potenziale ai capi della batteria è espresso attraverso la seguente formula

$$V_{batt} = E_0 - K \frac{Q}{Q - it} it - Ri + A \exp(-B it) - K \frac{Q}{Q - it} i^* \quad (1)$$

dove:

- $E_0$ = componente costante della tensione (misurato in V)

- $K$ =costante di polarizzazione (misurata in V/Ah), termine che rappresenta il contributo di una resistenza di polarizzazione
- $Q$ =capacità della batteria (misurata in Ah)
- $it = \int_0^t idt$  = carica (attuale) contenuta nella batteria al tempo  $t$ , misurata in Ah
- $A$ =potenziale di riferimento (misurato in V) per il regime di scarica esponenziale
- $B$ =termine che rappresenta l'inverso della costante di tempo relativa alla scarica in regime esponenziale (misurato in  $Ah^{-1}$ )
- $i$ = corrente (misurata in A)
- $i^*$ =corrente filtrata e integrata (misurata in Ah)

Il decadimento delle prestazioni della batteria dovuto all'aging, comporta una modifica del modello in modo da poter ancora descrivere l'evoluzione nel tempo ad esempio della tensione in funzione di un carico di corrente imposto. In tale caso, è evidentemente necessario procedere a una modifica dei parametri del modello, in modo da descrivere:

- La diminuzione della capacità della batteria;
- L'aumento della resistenza interna della batteria;
- L'aumento del tempo di rilassamento della tensione in funzione del tempo;
- La diminuzione della tensione nominale della batteria.

E' pertanto stato studiato il comportamento del modello proposto al variare del tempo di invecchiamento accelerato della batteria (calendar aging), e in particolare sono stati individuati i parametri fondamentali in grado di descrivere tale evoluzione. Sono dunque state individuati le seguenti correlazioni di massima tra i processi di decadimento e l'evoluzione dei parametri del modello:

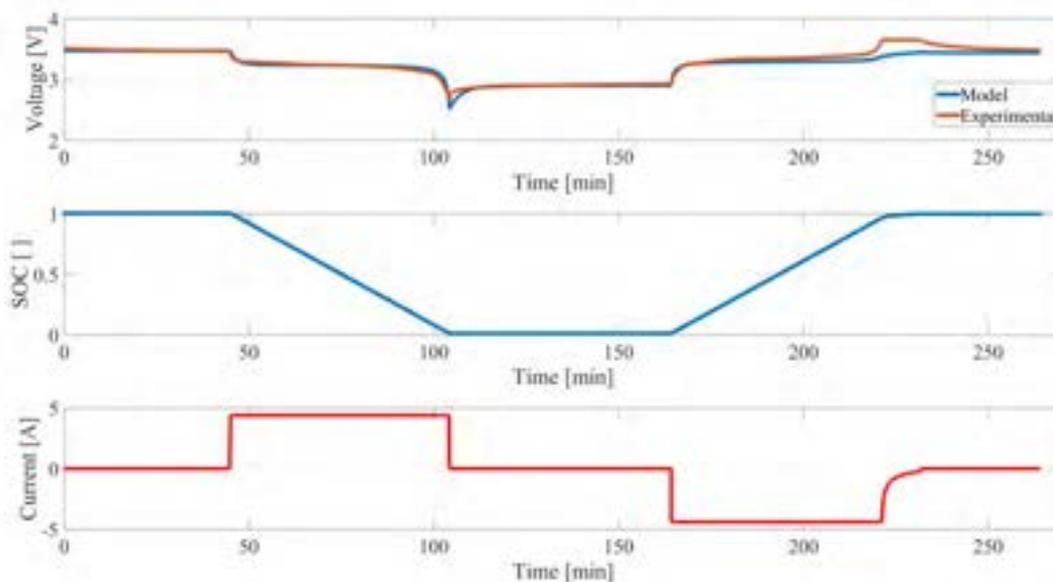
- La diminuzione della capacità della batteria è descritta attraverso la diminuzione del parametro  $Q$ ;
- L'aumento della resistenza interna è descritto attraverso l'aumento del parametro  $R$ ;
- La diminuzione della tensione di lavoro della batteria è descritta attraverso la diminuzione dei parametri  $V_{full}$ ,  $V_{nom}$  e  $V_{exp}$ . In particolare:
  - $V_{full}$  rappresenta la tensione a circuito aperto;
  - $V_{nom}$  rappresenta la tensione in corrispondenza della quale si registra un repentino decadimento della tensione. E' fondamentale a tale scopo definire anche lo stato di carica corrispondente,  $SOC_{nom}$ , il cui valore è tipicamente pari al 30% in condizioni vergini;
  - $V_{exp}$  rappresenta la tensione al di sotto della quale, durante il processo di scarica, si registra un andamento lineare della tensione con la capacità. E' fondamentale a tale scopo definire anche lo stato di carica corrispondente,  $SOC_{exp}$ , pari tipicamente al 90% in condizioni vergini.
- Il decadimento delle prestazioni dinamiche della batteria è descritto unicamente attraverso l'aumento della costante di rilassamento  $\tau$ .

## 2.2 Analisi dei Risultati: confronto numerico-sperimentale

Il modello di batteria è stato confrontato con dati sperimentali, disponibili sotto forma di curve di scarica e carica di batterie sottoposte a calendar aging, fully charged e in condizioni accelerate, alla temperatura di 40°C e 60°C.

Il confronto tra dati numerici (del modello) e sperimentali è stato condotto mediante la simulazione di un processo di scarica profonda ed uno di scarica profonda, a partire da condizioni di carica completa ( $SOC=100\%$ ) stabilizzate. I processi di carica e scarica sono stati condotti imponendo una corrente di 4.3A, ed inoltre, tra il processo di scarica e carica, è stato imposto un lasso di tempo per stabilizzare la tensione in le condizione di circuito aperto. Durante il processo di carica, in corrispondenza della fase finale, si è adottata, sperimentalmente, una limitazione di corrente per ottenere un profilo di tensione costante nel tempo. Tale limitazione non è stata altresì implementata nel modello, dato che l'imposizione come dato di input del profilo di corrente in funzione del tempo fa sì che si possa automaticamente tenere conto di tale modalità di carica.

Il comportamento del modello per rappresentare l'evoluzione della tensione in funzione del tempo di una batteria in condizioni vergini, e già presentato nel RT "MODELLI PRELIMINARI DI FUNZIONAMENTO E INVECCHIAMENTO DI CELLE AL LITIO", è riportato in Figura 3.



**Figura 3. Batteria vergine:**

**(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;**  
**(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;**

**(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperimento che come dato di input del modello.**

E' possibile rilevare come il modello riesca a riprodurre in maniera soddisfacente soprattutto il comportamento durante la fase di scarica e durante il conseguente rilassamento della tensione. Ciò testimonia delle buone prestazioni del modello utilizzato. Si noti anche la capacità del modello di rappresentare i tratti di comportamento non lineare, nelle regioni sia di elevata tensione (elevato SOC) che in quelle di ridotta tensione (ridotto SOC).

Nelle Figure 4-7 sono riportati i confronti numerico-sperimentali condotti dopo periodi di aging accelerato a 60°C, rispettivamente di 45 (Figura 4), 90 (Figura 5), 135 (Figura 6) e 180 giorni (Figura 7). Si osserva un decadimento evidente delle prestazioni della batteria, in termini di tensione operativa, resistenza interna, e tempo caratteristico di rilassamento della tensione.

Si può rilevare, similmente al caso della simulazione della batteria in condizioni vergini, come il modello sia in grado di rappresentare in maniera soddisfacente il comportamento transitorio della batteria, anche dopo processi di invecchiamento accelerato.

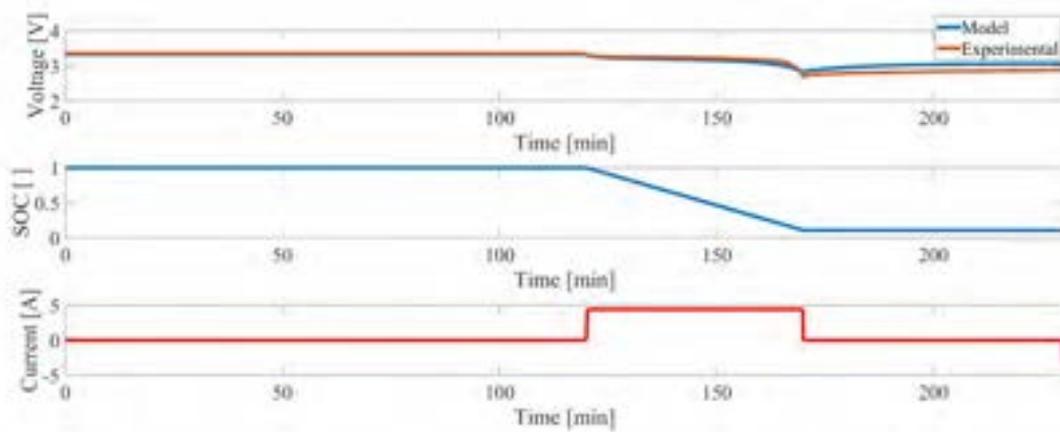


Figura 4. Batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 60°C per 45gg:

(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;

(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;

(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperienza che come dato di input del modello

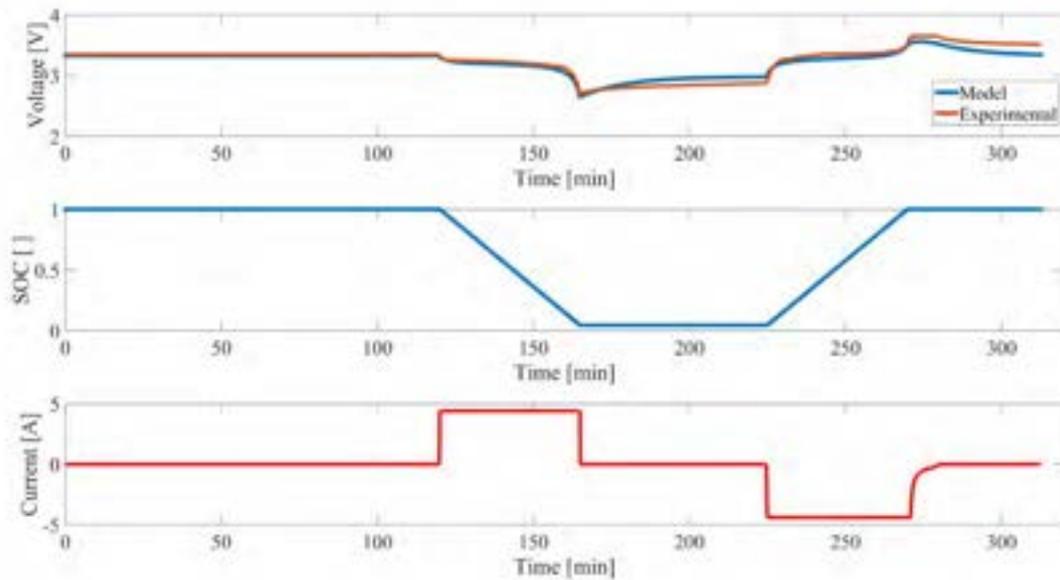


Figura 5. Batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 60°C per 90gg:

(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;

(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;

(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperienza che come dato di input del modello

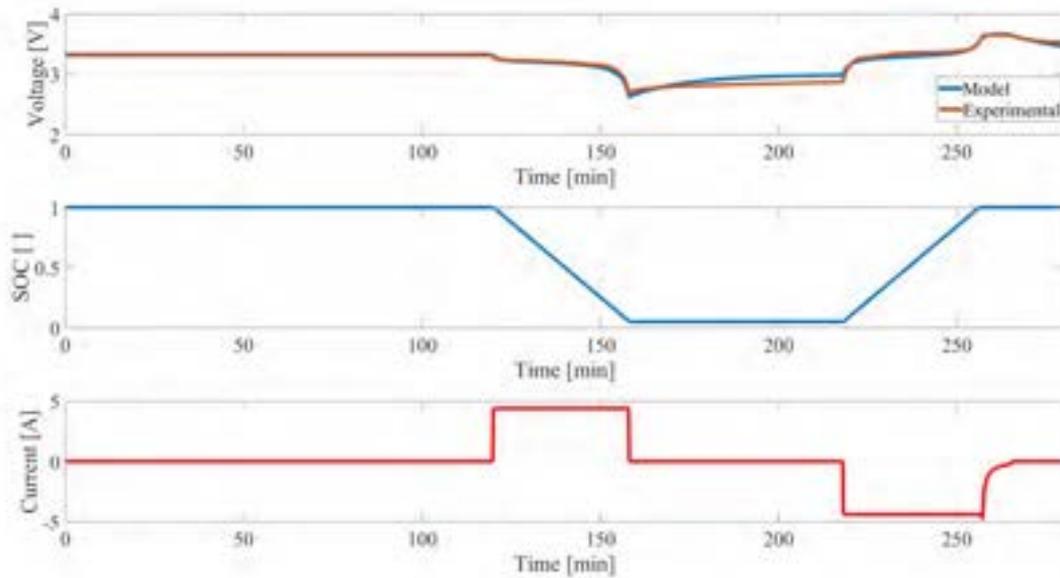


Figura 6. Batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 60°C per 135gg:

(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;

(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;

(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperimento che come dato di input del modello

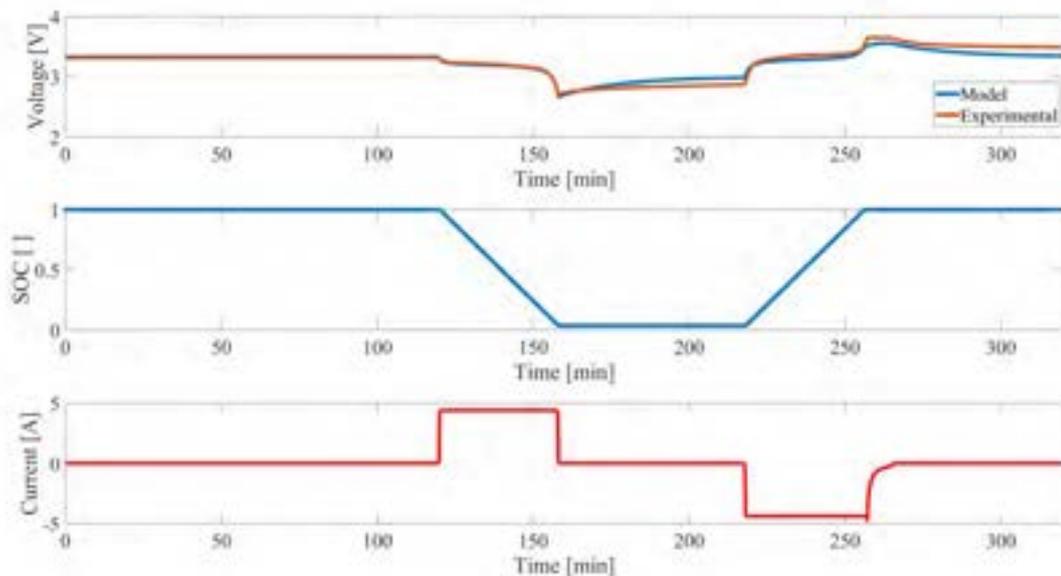


Figura 7: Batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 60°C per 180gg:

(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;

(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;

(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperimento che come dato di input del modello

Riguardo l'evoluzione dei parametri durante l'aging, si possono rilevare i seguenti comportamenti, facendo riferimento alla Tabella 1:

- Il decadimento della tensione operativa avviene principalmente attraverso i parametri  $V_{full}$ , descrivente il valore della tensione a vuoto in corrispondenza di SOC=100%, e  $V_{nom}$ , descrivente la tensione di riferimento in condizioni di scarica quasi completa.
- I due valori di tensione di riferimento già menzionati  $V_{full}$  e  $V_{nom}$  osservano una diminuzione repentina soprattutto dopo il primo periodo di aging (45 gg), per mantenersi in seguito pressochè stabili, fino a 180 gg.
- La tensione  $V_{exp}$ , di riferimento per il comportamento esponenziale a elevata SOC, si mantiene pressochè costante durante l'aging, mentre si osserva una variazione del SOC in corrispondenza del quale il comportamento transisce da esponenziale a quasi lineare ( $SOC_{exp}$ ). Tale parametro si porta dal 91.9 % all'85.4% (dopo 45gg), per poi stabilizzarsi all'82.7%.
- La  $SOC_{nom}$ , stato di carica al di sotto del quale la tensione della batteria crolla repentinamente, si porta a 6.9%, partendo da un valore  $SOC_{nom}=30\%$ .
- La capacità della batteria diminuisce, portandosi al 66% della capacità iniziale, osservando un comportamento praticamente asintotico all'aumentare del tempo di aging (capacità praticamente uguale a 135 e 180 gg).
- La resistenza della batteria aumenta progressivamente, portandosi a un valore pari al 150% rispetto al valore iniziale, riferito alla batteria misurata in condizioni vergini.
- Il tempo di rilassamento  $\tau$  aumenta in misura considerevole, portandosi da 600s a 3500s. Anche questo parametro, come la resistenza, aumenta in maniera progressiva.

**Tabella 1. Evoluzione dei parametri principali del modello di batteria al variare del calendar aging effettuato alla temperatura di 60°C**

Calendar aging [days]	$V_{full}$ [V]	$V_{exp}$ [V]	$SOC_{exp}$ [%]	$V_{nom}$ [V]	$SOC_{nom}$ [%]	$R_{aged}/R_0$	$\tau$ [s]	$SOH=Q_{aged}/Q_0$
0	3.45	3.25	91.9	3.15	30	1	600	1
45	3.3	3.2	85.4	2.82	21	1.2	2500	0.93
90	3.3	3.2	82.7	2.9	19.5	1.2	2500	0.78
135	3.3	3.2	82.7	2.9	10.2	1.4	3000	0.67
180	3.3	3.2	82.7	2.9	6.9	1.5	3500	0.66

Nelle Figure 8-11 sono riportati i confronti numerico-sperimentali condotti dopo periodi di aging accelerato a 45°C, rispettivamente di 45 (Figura 10), 90 (Figura 8), 135 (Figura 9) e 180 giorni (Figura 10). Come nel caso dell'aging condotto a 60°C, si osserva un decadimento, anche se meno evidente, delle prestazioni della batteria, in termini di tensione operativa, resistenza interna, e tempo caratteristico di rilassamento della tensione.

Si può ancora rilevare come il modello sia in grado di rappresentare in maniera soddisfacente il comportamento transitorio della batteria, anche dopo processi di invecchiamento accelerato condotti in condizioni diverse (45°C invece di 60°C).

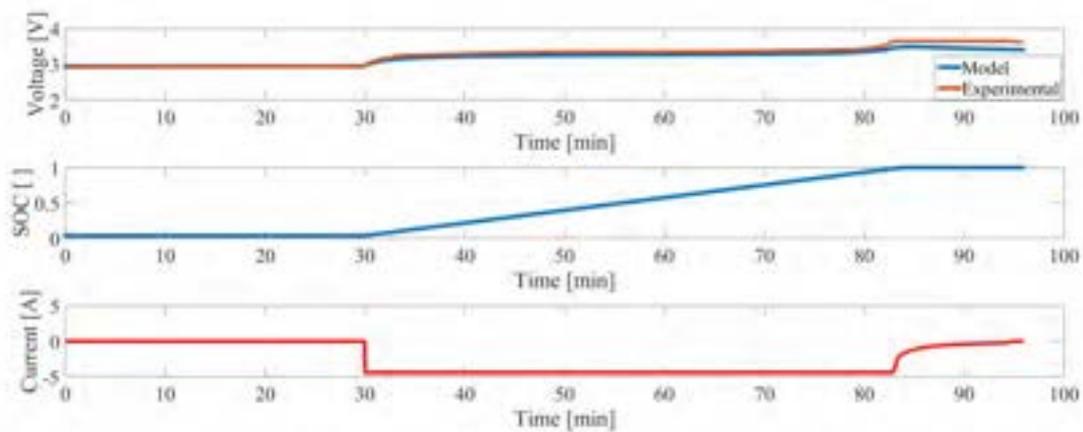


Figura 8. Ciclo di test di una batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 45°C per 45gg:  
 (top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;  
 (center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;  
 (bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperienza che come dato di input del modello

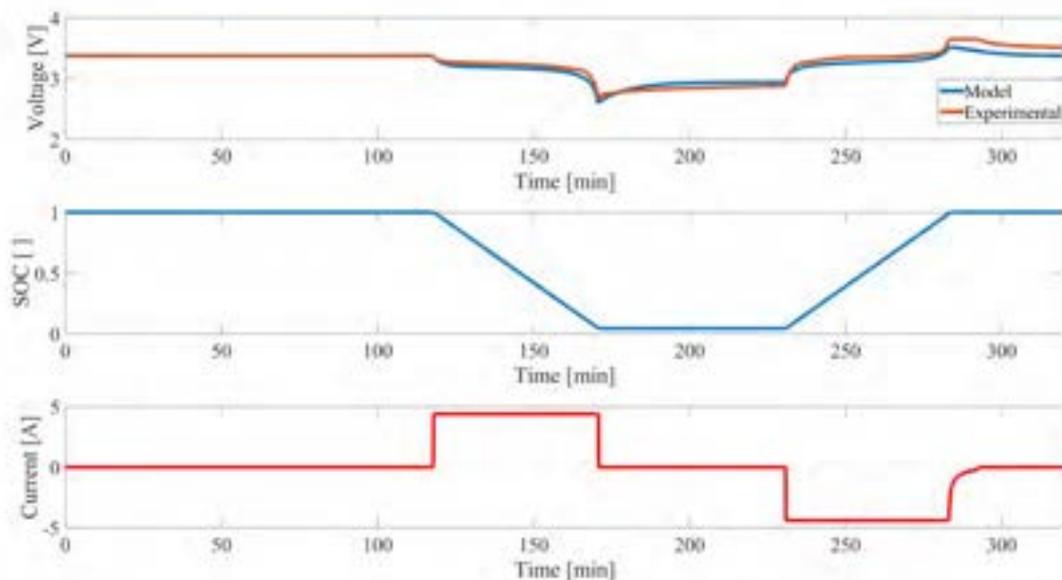


Figura 9. Ciclo di test di una batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 45°C per 90gg:  
 (top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;  
 (center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;  
 (bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperienza che come dato di input del modello

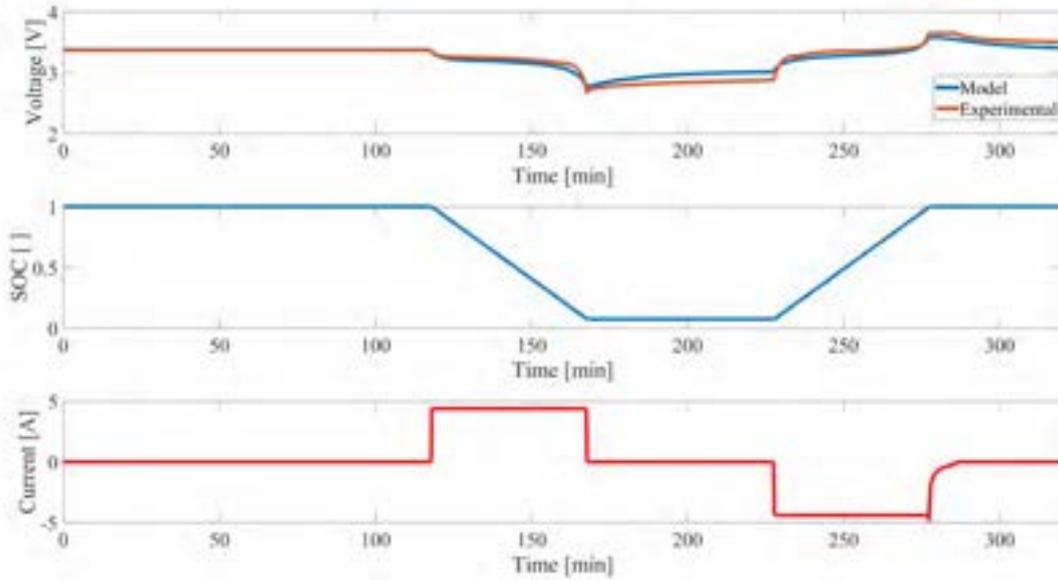


Figura 10. Ciclo di test di una batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 45°C per 135gg:  
(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;  
(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;  
(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperienza che come dato di input del modello

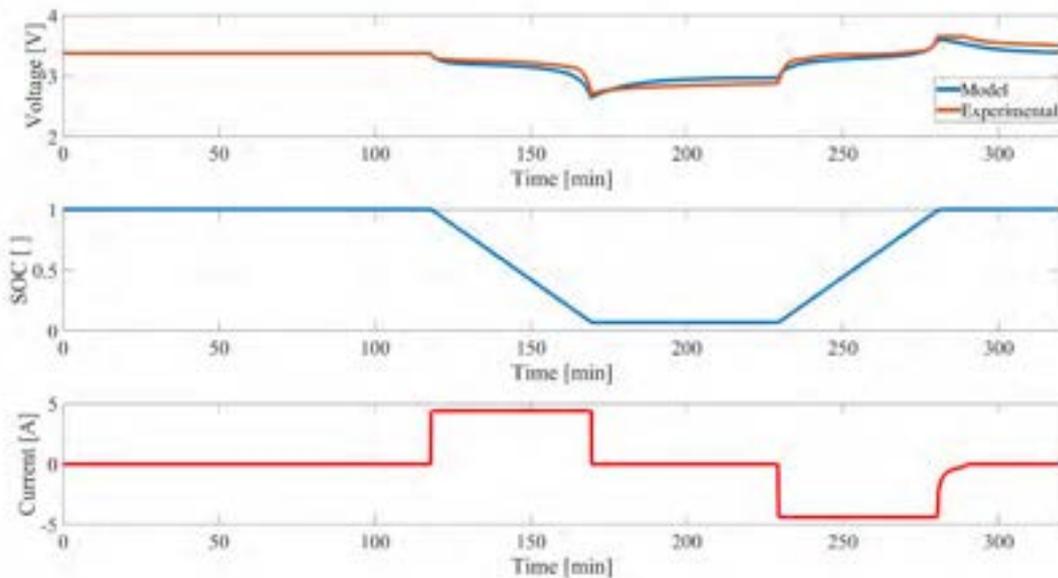


Figura 11. Ciclo di test di una batteria dopo un processo accelerato di aging condotto a 45°C per 180gg:  
(top) confronto numerico-sperimentale dell' evoluzione della tensione (voltage) in funzione del tempo;  
(center) stato di carica (SOC) calcolato dal modello in funzione del tempo;  
(bottom) corrente (current) in funzione del tempo, imposta sia durante l'esperienza che come dato di input del modello

Riguardo l'evoluzione dei parametri di input del modello al variare delle condizioni di aging, si possono rilevare i seguenti comportamenti, facendo riferimento alla Tabella 2:

- Così come nel caso dell'aging a 60°C, il decadimento della tensione operativa avviene principalmente attraverso i parametri  $V_{full}$ , descrivente il valore della tensione a vuoto in corrispondenza di SOC=100%, e  $V_{nom}$ , descrivente la tensione di riferimento in condizioni di scarica quasi completa.
- I due valori di tensione di riferimento già menzionati  $V_{full}$  e  $V_{nom}$  osservano una diminuzione repentina soprattutto dopo il primo periodo di aging (45 gg), per mantenersi in seguito pressochè stabili, fino a 180 gg. La temperatura di aging minore (45°C) ha un effetto meno evidente sul decadimento della tensione, che vede una stabilizzazione dei parametri  $V_{full}$ , e  $V_{nom}$ , rispettivamente a 3.35 V (invece che a 3.3 V) e a 2.92 V (invece che a 2.9 V).
- La tensione  $V_{exp}$ , di riferimento per il comportamento esponenziale a elevata SOC si mantiene pressochè costante durante l'aging, e simile quindi al caso dell'aging condotto a 60°C. Si osserva una variazione importante del SOC in corrispondenza del quale il comportamento transisce da esponenziale a quasi lineare ( $SOC_{exp}$ ), che tende a stabilizzarsi verso un valore dell'86% invece che del 82.7%, mantenendosi decisamente più vicino al valore del parametro corrispondente alle condizioni vergini ( $SOC_{exp}=91.9\%$ ).
- La  $SOC_{nom}$ , stato di carica al di sotto del quale la tensione della batteria crolla repentinamente, osserva una diminuzione con l'aging accelerato, portandosi dal 30% al 6.9%. Si noti comunque come il già menzionato parametro  $V_{nom}$  osservi una cospicua diminuzione.
- La capacità della batteria diminuisce, portandosi al 66% della capacità iniziale, osservando un comportamento praticamente asintotico all'aumentare del tempo di aging (capacità praticamente uguale rilevata sia a 135 che a 180 giorni).
- La resistenza interna della batteria aumenta progressivamente, portandosi a un valore pari al 130% rispetto al valore iniziale, e nettamente inferiore rispetto al valore registrato per il processo di aging effettuato a 60°C (150%).
- Il tempo di rilassamento  $\tau$  aumenta in misura considerevole, portandosi da 600s a 2500s. Anche questo parametro, aumenta in misura nettamente inferiore rispetto al valore registrato al termine delle prove di aging condotte a 60°C (3500s).

**Tabella 2. Evoluzione dei parametri principali del modello di batteria al variare del calendar aging effettuato alla temperatura di 45°C**

Calendar aging [days]	$V_{full}$ [V]	$V_{exp}$ [V]	$SOC_{exp}$ [%]	$V_{nom}$ [V]	$SOC_{nom}$ [%]	$R_{aged}/R_0$	$\tau$ [s]	$SOH=Q_{aged}/Q_0$
0	3.45	3.25	91.9	3.15	30	1	600	1
45	3.35	3.2	89	3.	15	1.06	1300	0.95
90	3.35	3.2	86	2.95	14	1.06	1700	0.9
135	3.35	3.2	86	2.93	13.6	1.2	2200	0.9
180	3.35	3.2	86	2.92	13	1.3	2500	0.88

### 3 Conclusioni

Nel presente RT è stata illustrato il comportamento di un modello per la rappresentazione dell'evoluzione della tensione durante un ciclo di carica/scarica di batterie caratterizzate da diversi stati di aging (invecchiamento) ottenuti mediante stoccaggio a temperatura imposta (calendar-aging).

Il modello è stato definito nel RT "MODELLI PRELIMINARI DI FUNZIONAMENTO E INVECCHIAMENTO DI CELLE AL LITIO", e ne sono state verificate le prestazioni confrontando un ciclo di carica/scarica con dati ottenuti sperimentalmente per batterie Li-ion nuove. La formulazione del modello, sebbene semplificata, ha consentito di tenere conto delle non linearità del comportamento della batteria in corrispondenza degli stati sia a ridotto che a elevato State Of Charge.

In questo RT sono sia state verificate le prestazioni del modello per la rappresentazione del comportamento dinamico di una batteria invecchiata secondo calendar-aging, studiando anche la variazione dei parametri fondamentali di input del modello al variare del tempo di calendar-aging (modelli di invecchiamento).

I principali risultati ottenuti da un confronto con dati sperimentali, mantenendo invariati i parametri di input per i processi di carica/scarica per assegnati parametri di invecchiamento (tempo e temperatura di stoccaggio), consentono di trarre le seguenti conclusioni sintetiche:

- L'opportuna variazione dei parametri di input consente di ottenere un confronto soddisfacente tra l'evoluzione della tensione calcolata numericamente e misurata sperimentalmente, in corrispondenza di un ciclo caratterizzato da processi di scarica/carica profonda, consentendo anche una opportuna rappresentazione dell'evoluzione dinamica della tensione durante i fenomeni di rilassamento al variare del tempo di aging e della temperatura di stoccaggio.
- Il modello è in grado di descrivere, attraverso la variazione dei parametri di input, la diminuzione della capacità e l'aumento della resistenza interna della batteria, nonché il rallentamento degli effetti dinamici di rilassamento della tensione al variare del tempo di aging. Gli intervalli di variazione di detti parametri sono non lineari sia rispetto al tempo di invecchiamento, che rispetto alla temperatura di stoccaggio della batteria. Più precisamente, dopo 180 giorni di aging:
  - la capacità si porta all'88% di quella nominale (45°C) e al 66% di quella nominale (60°C)
  - La resistenza interna aumenta di circa il 30% (45°C) e di circa il 50% (60°C)
  - Il tempo di rilassamento aumenta di circa il 400% (45°C) e di circa il 600% (60°C)
- Gli effetti di decadimento della tensione operativa della batteria sono descritti attraverso i parametri di tensione massima ( $V_{full}$ ) e nominale ( $V_{nom}$ ), che osservano una immediata repentina variazione (dopo i primi 45 gg) per stabilizzarsi al variare del tempo di aging (fino a 180 gg).
- Gli intervalli di definizione del comportamento non lineare della caratteristica di tensione in funzione della capacità variano con il tempo di aging, e più precisamente:
  - l'intervallo superiore di non linearità (descritto attraverso il parametro  $SOC_{exp}$ ) tende a estendersi con il tempo di aging, e con la temperatura di stoccaggio
  - l'intervallo inferiore di non linearità tende a contrarsi, con effetto di contrazione meno pronunciato per lo stoccaggio a temperatura ridotta

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Mecocci F., Mission Oriented and Dynamic Optimization of Parallel Hybrid Vehcles Powertrain and Energy Storage, PhD dissertation, University of Rome Tor Vergata, 2013.
2. Plett G.L., Extended Kalman Filtering for Battery Management Systems of LiPB-based HEV Battery Packs Part 3. State and Parameter Estimation, *J. Power Sources*, 134:277-292, 2004.
3. Kuhn E., Forgez C., Lagonotte P., Friedrich G., Modeling Ni-MH Battery Using Cauer and Foster Structures, *J. Power Sources*, 158:1490-1497, 2006.
4. Galeotti M., Gianmarco C., Cinà L., Cordiner S., Di Carlo A., Synthetic Methods for the Evaluation of the State of Health (SOH) of Nickel-Metal hydride (NiMH) Batteries, *Energy Conversion and Management*, 92:1-9, 2015.
5. He H., Xiong R., Guo H., Li S. Comparison Study on the Battery Models Used for the Energy Managment of Batteries in Electric Vehicles. *Energy Conversion and Management*, 64:113-121, 2012.
6. Ecker M., Gerschler J.B., Vogel J., Kabitz S., Hust F., Dechent P., Sauer D.U., Development of a Lifetime Prediction Model for Lithium-ion Batteries Based on Extended Accelerated Aging Test Data, *J. Power Sources*, 215:248-257, 2012.
7. Barrè A., Deguilhem B., Grolleau S., Gerard M., Suard F., Riu D., A Review on Lithium-ion Battery Aging Mechanisms and Estimations for Automotive Applications, *J. Power Sources*, 241:680-689, 2013.
8. Tremblay O., Dessaint L-A., Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications.
9. Tremblay O., Dessaint L-A, A Generic Battery Model for the Dynamic Simulation of Hybrid Electric Vehicles, *Vehicle Power and Propulsion Conference*, pp 284-289, 2007.
10. Saha B., Goebel K., Poll S., Christophersen J., *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 58 (2):291–297, 2009.
11. Erdinc O., Vural B., Uzunoglu M., A Dynamic Lithium-ion Battery Model Considering the Effects of Temperature and Capacity Fading, *Int. Conf. On Clean Electric Power*, 2009.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

BMS=Battery Management System

SOC=State Of Charge

SOH=State Of Health

Exp=Exponential

Q=carica

V,E,U=tensione

$\tau$ =costante di tempo di rilassamento

R=resistenza

i=corrente

## CURRICULA DEL GRUPPO DI RICERCA

### **Stefano CORDINER**

Stefano Cordiner, dopo aver conseguito nel maggio 1989 la laurea in Ingegneria Meccanica presso l'Università di Roma Tor Vergata, ha iniziato la propria attività di ricerca nel campo dello studio dei motori a combustione interna e delle problematiche connesse al loro impatto sull'ambiente presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica della medesima Università. Nel luglio del 1993 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria delle Macchine e nello stesso anno ha vinto una borsa di studio nell'ambito del Progetto Finalizzato "Trasporti 2" del CNR. Le attività di studio svolte in questo periodo, di natura teorico-sperimentale, hanno anche compreso lo sviluppo di un laboratorio per la ricerca sui motori a combustione interna. Nel Novembre 1994 prende servizio presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma Tor Vergata come ricercatore del raggruppamento I04B e, dopo la riorganizzazione dei settori scientifici disciplinari, nell'SSD ING-IND 08 (Macchine a Fluido). Nel 1997 si conferma in ruolo e riceve dalla Facoltà di Ingegneria l'incarico di insegnamento in "Interazione fra le Macchine e l'Ambiente" in aggiunta all'intensa attività didattica svolta in supporto delle discipline afferenti all'SSD. Nel luglio 2003 risulta vincitore di un concorso per Professore Universitario di II Fascia nello stesso settore disciplinare e nel novembre del 2004 prende servizio presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma Tor Vergata. In tale ruolo tiene diversi moduli di insegnamento nell'ambito dei Corsi di Laurea e Laurea Specialistica in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio, nonché cicli di insegnamento nell'ambito di master e dottorato. Nel giugno 2010 risulta vincitore di un concorso per Professore Universitario di I Fascia nello stesso settore disciplinare e nello stesso mese viene chiamato presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma Tor Vergata. Nel dicembre 2012 ha preso servizio come Professore Straordinario dopo un'attesa di due anni e mezzo a causa di un blocco alle assunzioni di personale per l'Ateneo Tor Vergata. Autore di circa 115 pubblicazioni, prevalentemente pubblicate su rivista internazionale o in atti di congressi internazionali, ha partecipato a numerosi progetti di ricerca in ambito nazionale ed internazionale ed in collaborazione con enti pubblici e privati. Ha attivato collaborazioni internazionali con l'University of British Columbia in Canada e con l'University of Nevada at Reno. E' stato inoltre responsabile di progetti di collaborazione con il CNR e l'ISPESL. Più recentemente ha affiancato alle attività di ricerca sui motori a combustione interna lo studio delle celle a combustibile e delle problematiche di utilizzo dell'idrogeno. In tale ambito e' stato responsabile del progetto di ricerca ACCEPT svolto nel V programma quadro dell'UE ed è stato membro del network tematico ENIGMATIC. Dal 2006 è membro di uno dei gruppi di lavoro (WG – Cross Cutting Issues) dell'Implementation Panel della Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform. E' responsabile di numerose iniziative di trasferimento tecnologico e di supporto all'innovazione nei confronti dell'industria nazionale ed internazionale nel campo dell'energia e dell'inquinamento derivante da processi di sua generazione. È stato ed è coordinatore locale di progetti di ricerca in collaborazione con importanti industrie nazionali (tra queste Enel, Faam, Riso Scotti, ASM di Brescia, Arcotronics ) ed internazionali (Emitec, ALLPS, Suedchemie, etc.). Nell'ambito di alcune iniziative del Dipartimento di Ingegneria Meccanica finalizzate al supporto dell'innovazione in ambito industriale ha contribuito alla realizzazione di una efficiente metodologia finalizzata all'incremento della sostenibilità nei processi industriali. Ha inoltre svolto una intensa attività organizzativa: E' stato membro del Consiglio di Amministrazione dell'Università Tor Vergata dal novembre 2008 all'aprile 2013. Nell'ambito della Facoltà di appartenenza è stato più volte rappresentante dei ricercatori in Consiglio di Facoltà, è componente del Consiglio Scientifico della Biblioteca di area e del Centro Servizi della Facoltà; In ambito dipartimentale fa parte della Giunta del Dipartimento di Ingegneria Meccanica. E' il Responsabile per l'uso razionale dell'Energia per l'Ateneo e per il Policlinico di Roma Tor Vergata. In questa veste ha attivato una serie di interventi per la diffusione delle migliori tecnologie in relazione all'efficienza energetica ed alla diffusione delle fonti rinnovabili di energia.

### **Vincenzo MULONE**

Vincenzo Mulone è professore associato dal 2015 presso l'Università di Roma "Tor Vergata", dove è titolare o co-titolare dei corsi di "Fluidodinamica delle Macchine" e del corso di "Sistemi e Componenti per la Conversione di Energia da Fonti Rinnovabili".

E' risultato vincitore di una research-scholar-grant Fulbright, espletata nell'A.A. 2009-10, presso la West Virginia University di Morgantown (WV) ed ha ricevuto il SAE Forest R. McFarland award nel 2012.

Le attività di ricerca riguardano l'analisi dei processi di conversione dell'energia ed il loro impatto ambientale. In particolare, gli studi sono stati applicati al progetto di sistemi di post-trattamento dei gas di scarico, di motori a combustione interna e di celle a combustibile (fuel cells).

Le attività sul post-trattamento dei gas di scarico sono state condotte, con approccio misto numerico 3D e sperimentale al banco prova motori, con l'obiettivo di progettare differenti tipologie dispositivi. Le attività sono state inoltre condotte in collaborazione con aziende leader mondiali nei rispettivi campi (EMITEC, Lombardini, CRF-FIAT), e con partner di riferimento (CNR-IM, WVU, ANL).

Le attività riguardanti il progetto di motori sono state portate avanti principalmente con il prof. Evans (UBC), per lo sviluppo di motori a gas naturale. Ulteriori collaborazioni sono state strette con il CNR-IM di Napoli, ENEA e l'ANL, per lo sviluppo di motori dual-fuel e ad idrogeno. E' anche in atto una collaborazione con l'ITV di Aachen per lo sviluppo di un modello di combustione turbolenta per motori alimentati a gas naturale: nel contesto di questo progetto è stato ricercatore ospite presso l'ITV-Aachen nel 2007.

Le attività sui motori e sul post-trattamento sono state oggetto di finanziamento nel contesto di programmi biennali PRIN-MIUR nel 2002, nel 2004, nel 2007 e nel 2009.

Le attività riguardanti le celle a combustibile sono state condotte sia nel campo dell'alta che della bassa temperatura, in collaborazione con diverse aziende leader del settore (Exergy-Fuel-Cells, ALPPS, FAAM) e con il Queen's RMC FCRC. Particolare attenzione è stata dedicata alle celle SOFC alimentate a biomassa mediante fonti rinnovabili, all'analisi del fenomeno del flooding in celle ad elettrolita polimerico, ed al design di stack modulari di celle SOFC microtubolari. Sono inoltre stati realizzati test-bench sperimentali per celle a combustibile ad elettrolita polimerico per la diretta validazione di modelli 3D termofluidodinamici, e per lo sviluppo di sistemi stazionari e per veicoli. Sono inoltre in fase di design e realizzazione reformer di idrogeno alimentati a gas naturale ed a gasolio, studiati e progettati mediante approccio misto numerico-sperimentale.

Le attività sulle celle a combustibile sono state oggetto di finanziamento nel V e VII programmi quadro (ACCEPT, FC-POWERED-RBS) e in un programma PRIN biennale nel 2003. Il progetto FC-Powered-RBS, tuttora in corso, è dedicato allo studio di sistemi ibridi (produzione programmata e non programmata integrata con tecnologie di stoccaggio elettrochimiche e con idrogeno) applicati a stazioni off-grid per telecomunicazioni.

Particolare attenzione è stata dedicata negli ultimi anni allo studio dei processi di conversione dell'energia da fonti rinnovabili riguardanti lo sviluppo di un gassificatore a letto fluido alimentato mediante residui di lavorazione e lo sviluppo di un prototipo di microturbina a gas a combustione esterna alimentata a biomassa.

I risultati ottenuti sono descritti in oltre 80 pubblicazioni, presentate prevalentemente in congressi e riviste internazionali.