



Ricerca di Sistema elettrico

Modello predittivo basato sui dati sperimentali per la descrizione del ciclo vita di una batteria Li-ione

N. Andrenacci, L. Aquilanti, A. Cristofaro

MODELLO PREDITTIVO BASATO SUI DATI SPERIMENTALI PER LA DESCRIZIONE DEL CICLO VITA DI UNA BATTERIA LI-IONE

L. Aquilanti, A. Cristofaro (Università di Camerino), N. Andrenacci (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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Modello predittivo basato sui dati sperimentali per la descrizione del ciclo di vita di una batteria Li-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Natascia Andrenacci

Responsabile scientifico UniCAM: Andrea Cristofaro

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 CONCETTI PRELIMINARI	6
2.1 COMPONENTI ESSENZIALI DEI MODELLI	6
3 MODELLO DI DEGRADO DETERMINISTICO.....	7
3.1 APPLICAZIONE AI DATI SPERIMENTALI	9
4 NUMERO DI CICLI A DIVERSE PROFONDITÀ DI SCARICA.....	12
4.1 CASO 1: CORRENTE DI SCARICA $C_{rate} = 1C$	12
4.1.1 Celle b_1, b_5	15
4.1.2 Interpolazione	16
4.1.3 Modifiche al modello	17
4.2 CASO 2: CORRENTE DI SCARICA $C_{rate} = 0.5C$	18
4.2.1 Interpolazione e modifiche al modello	20
5 PERDITA DI CAPACITÀ A DIVERSE CORRENTI DI SCARICA	22
5.1 CASO 1: MODELLO CLASSICO	23
5.1.1 Eliminazione di alcuni dati	28
5.1.2 Polinomio interpolante di secondo grado	28
5.2 CASO 2: MODELLO LOGARITMICO.	30
5.2.1 Interpolazione.	31
6 CONCLUSIONI.....	35
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	37

Sommario

Il presente lavoro ha come obiettivo lo studio di celle Litio-ione EIG20Ah finalizzato ad acquisire maggiori informazioni sul comportamento della batteria sottoposta ad un determinato ciclo vita.

L'analisi svolta, senza nessuna considerazione sull'aspetto elettrochimico, riguarda gli effetti di due fattori di funzionamento che influenzano notevolmente la perdita di capacità della cella che sono rispettivamente la profondità di scarica D e la corrente di scarica C_{rate} .

In particolare abbiamo analizzato i dati sperimentali ottenuti tramite la procedura descritta in [1] di 6 celle che hanno raggiunto la condizione di fine vita corrispondente a una riduzione della capacità all'80% circa del valore iniziale.

Dopo aver esaminato i modelli presenti in letteratura [3], [4], [5] e come dettagliatamente delineato in [2], si è deciso di approfondire e testare quello trattato in [3] per descrivere come varia il numero di cicli in funzione della profondità di scarica e quello descritto in [5] per studiare la perdita di capacità al passare dei cicli.

Con la funzione di ottimizzazione *fminsearch* di Matlab che trova un minimo locale di un problema non vincolato abbiamo trovato i parametri dei modelli in esame e, confrontati con i valori già noti in letteratura per altri tipi di batterie, abbiamo constatato se tali modelli sono adeguati per descrivere il ciclo vita della cella EIG20Ah.

Con una piccola modifica della legge esponenziale del numero di cicli si sono ricavati valori più accettabili.

Maggior precisione è stata ottenuta eliminando i dati più rumorosi ovvero quelli che si discostavano maggiormente dall'andamento generale e, successivamente, prendendo i valori di interpolazione delle curve di invecchiamento.

I risultati che abbiamo ottenuto per la cella b_2 , la quale ha mostrato un brusco calo delle prestazioni e un rigonfiamento dell'involucro esterno e per la quale le prove sono state arrestate prima della fine vita, non sono in linea con quelli delle celle b_1 , b_3 , b_4 . Si può ipotizzare quindi che il parametro trovato nel modello di invecchiamento, che necessita di ulteriori studi, possa essere un indicatore dello stato di salute della batteria. Anche la cella b_4 non ha un comportamento del tutto analogo alle celle b_1 e b_3 e molto probabilmente questo è dovuto al fatto che è scaricata a un'elevata C_{rate} .

In aggiunta, bisogna sottolineare che l'andamento delle capacità delle celle in esame mostrano sempre un aumento di capacità iniziale per i primi 1000 cicli circa, dopodichè inizia il deterioramento. I modelli scoperti finora e in particolare quelli trattati nel presente studio sono in grado di descrivere la capacità solo dal momento in cui inizia a diminuire. Questo fatto limita l'analisi a una parte dei dati a disposizione.

1 Introduzione

L'inquinamento ambientale e la sempre crescente richiesta di energia hanno portato allo sviluppo di una delle più promettenti batterie secondarie, dette anche accumulatori: le batterie a ioni di Litio (Libs o Litio-ione). Queste infatti sono caratterizzate da alta densità di carica, ampio intervallo di temperatura ammissibile, costi bassi, lunga durata e lenta perdita di carica durante l'inattività. Inoltre, confrontate con altre batterie ricaricabili come quelle al piombo, a parità di volume e di massa erogano più energia: sono meno pesanti e più potenti. Conoscerne il comportamento è importante per accrescere la sicurezza e la fiducia nelle applicazioni in cui sono usate come ad esempio veicoli elettrici (EHV), ibridi e satelliti.

Il lavoro permette di approfondire alcuni modelli che descrivono il ciclo vita di una batteria e verificarne la validità per le EIG20Ah in esame. L'obiettivo è quello di trovare un modello deterministico che descriva in maniera abbastanza fedele il comportamento della batteria e successivamente passare alla formulazione di un modello predittivo.

Il presente progetto è inquadrato nell'accordo di Programma tra il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA per la Ricerca di Sistema Elettrico (RdSE), Piano Annuale di Realizzazione 2017, Area "Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica", Progetto "Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico" Obiettivo "Studio dei fenomeni di invecchiamento, sicurezza e second life".

2 Concetti preliminari

Una Lib è costituita da unità elettrochimiche fondamentali chiamate celle che sono connesse tra loro in serie o in parallelo o in entrambi i modi. Ogni cella è formata da due superfici conduttrici: alluminio da una parte e rame dall'altra. L'elettrodo positivo, il catodo, è composto da litio mentre l'elettrodo negativo, l'anodo, è generalmente costituito da grafite. Tra i due elettrodi è presente un elettrolita che permette il flusso degli elettroni. Per evitare dei corti circuiti tra l'anodo e il catodo c'è un separatore permeabile. Il litio è in grado di muoversi tra un elettrodo e l'altro e ciò consente alla batteria di essere ricaricata.

Nella fase di carica si applica una tensione e gli ioni di litio caricati positivamente passano attraverso il separatore, dal catodo (+) all'anodo (-) dove sono immagazzinati. Durante la fase di scarica l'energia viene liberata dalla cella e gli ioni di litio viaggiano dall'anodo (-) al catodo (+) (Figura 1).

La batteria trasforma l'energia chimica in energia elettrica e successivamente il motore alimentato dalla batteria trasforma l'energia elettrica in energia meccanica.

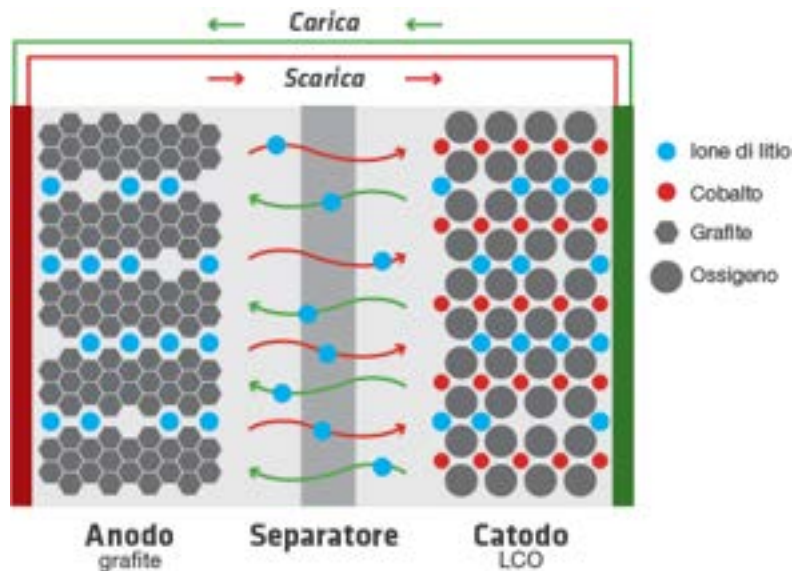


Figura 1. Scarica e carica di una cella a ioni di Litio

2.1 Componenti essenziali dei modelli

Si consideri una cella a ioni di Litio e si indichi con

- C_0 la capacità nominale della batteria ovvero la quantità di cariche elettriche che può erogare per formare la corrente di scarica dopo una carica completa. C_0 è fissata e dipende dalla batteria usata. Ovviamente con il tempo la capacità reale della batteria sarà minore di C_0 ;
- n il numero di ciclo della batteria. Un ciclo consiste in una scarica e una carica completa della batteria;
- T_n il tempo di durata del ciclo n -esimo. Possiamo dividerlo in T_s , tempo di scarica e T_c , tempo di carica. Abbiamo che $T_n = T_s + T_c$. Sia $t \in [0, T_n]$ la variabile di tempo;
- $C_n(t)$ la capacità istantanea della batteria al ciclo n -esimo;
- C_n la capacità totale della batteria all'inizio del ciclo n -esimo;
- $C_n - C_{n+1}$ la perdita di capacità dal ciclo $(n + 1)$ esimo al ciclo n -esimo;
- Q_n il livello di carica della batteria;
- C_{rate} la corrente di scarica espressa in termini di capacità nominale della batteria. È costante: non dipende dal numero di ciclo né dal tempo. A volte è possibile trovare anche la notazione I_S .
- I_c , la corrente a cui sono caricate le batterie;
- D , profondità di scarica (depth of discharge), la percentuale di carica emessa durante la scarica rispetto alla capacità nominale della batteria. Si fissa all'inizio ed è indipendente dal ciclo.

- N_{cyc} il numero di cicli della batteria.

La capacità della batteria è influenzata da diversi fattori tra cui:

1. Corrente di scarica: all'aumentare di C_{rate} la capacità diminuisce;
2. Profondità di scarica: maggiore è D e più, all'aumentare dei cicli, la capacità diminuisce;
3. Temperatura di esercizio (temperatura esterna).

La capacità nominale C_0 è quindi una particolare capacità della batteria che si usa come riferimento per calcolare i restanti parametri. Fissato C_0 e di conseguenza la corrente nominale I_0 (ovvero la corrente necessaria a scaricare una batteria di capacità C_0 in un'ora), la corrente di scarica è espressa come fattore C , o C_{rate} dato dalla corrente di scarica I_s erogata in un'ora ($1h$) diviso la capacità della batteria. La C_{rate} non è mai negativa:

$$C_{rate} = \frac{I_s 1h}{C_0}$$

Ad esempio se abbiamo $C_{rate} = 0.5C$ significa che la corrente che la batteria sta erogando in un'ora è pari alla metà della corrente che verrebbe erogata in un'ora.

La profondità di scarica della batteria D come suggerisce la parola stessa indica quanto a fondo la batteria viene scaricata. Si esprime come percentuale della massima capacità della batteria ovvero

$$D = \frac{\text{corrente di scarica} * \text{durata della scarica}}{\text{capacità della batteria caricata completamente}}$$

Se ad esempio abbiamo $D = 100\%$ significa che ad ogni ciclo la batteria viene scaricata del tutto, se invece $D = 50\%$ allora ad ogni scarica la batteria raggiunge metà della sua capacità.

La fine vita o EOL della batteria è il numero di cicli che essa può sopportare prima della sua morte. Normalmente si dà un valore di qualche migliaio di cicli di vita media, dopodiché la capacità è ridotta all'80% del suo valore nominale.

3 Modello di degrado deterministico

In questo paragrafo verrà analizzato il modello deterministico proposto nell'articolo di N. Michelusi [3] che descrive la perdita di capacità di una batteria Li-ione e successivamente verrà verificata la compatibilità per le batterie Litio-ione EIG20Ah in esame.

Si consideri la funzione

$$\rho\left(\frac{Q}{C_0}\right) = \zeta e^{\theta(1-\frac{Q}{C_0})}, \quad \theta, \zeta > 0 \quad (1)$$

che indica il tasso di deterioramento della capacità della batteria dipendente dallo stato di carica istantaneo Q misurato in mAh/s . Possiamo considerare, in questo contesto che lo stato di carica della batteria Q coincida con la capacità C . Se per un certo tempo t la batteria opera allo stesso livello di carica Q , allora la perdita di capacità si calcola moltiplicando la funzione (1) per il tempo t .

Sia C_n la capacità della batteria al ciclo n -esimo e C_{n+1} la capacità al ciclo successivo. Vogliamo definire la perdita di capacità al ciclo n -esimo come funzione di ρ e D

$$\Delta_p(D, C_n) = C_n - C_{n+1}$$

Considerando T_n il tempo di un singolo ciclo (scarica/carica), abbiamo $T_n = T_s + T_c \simeq DC_n/I_s + DC_n/I_c$.

La batteria si scarica da C_n a $C_n - DC_n$ e si ricarica da $C_n - DC_n$ a C_{n+1} . In particolare abbiamo che lo stato di carica della batteria, indicato con $Q_n(t)$ varia nel seguente modo durante la fase di scarica e di carica:

$$\text{- Fase di carica:} \quad Q_n(t) = C_n - I_s t \quad t \in (0, T_s)$$

- **Fase di scarica:** $Q_n(t) = C_n - DC_n + I_c(t - Ts) \quad t \in (Ts, Tn)$

Con le condizioni $Q_n(0) = C_n$ e $Q_n(Tn) = C_{n+1}$

Fissato n , la capacità istantanea $C_n(t)$, $t \in (0, Tn)$ della batteria a causa del deterioramento soddisfa:

$$\frac{dC_n}{dt} = C'_n(t) = -\rho \left(\frac{Q_n(t)}{C_0} \right) \quad C_n(0) = C_n \quad C_n(Tn) = C_{n+1}$$

In particolare

$$\begin{aligned} C_{n+1} - C_n &= \int_0^{Ts} C'_n(\tau) d\tau + \int_{Ts}^{Tn} C'_n(\tau) d\tau \\ \Delta_\rho(D, C_n) &= \int_0^{Ts} \rho \left(\frac{Q_n(\tau)}{C_0} \right) d\tau + \int_{Ts}^{Tn} \rho \left(\frac{Q_n(\tau)}{C_0} \right) d\tau \end{aligned} \quad (2)$$

Sostituendo le quantità della fase di carica e scarica nell'equazione (2) otteniamo il seguente risultato

$$\Delta_\rho(D, C_n) = \left(\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_c} \right) \zeta \frac{C_0}{\theta} e^{\theta(1-C_n/C_0)} \left[e^{(\theta DC_n/C_0)} - 1 \right]$$

Se consideriamo la vita della batteria espressa in numero di cicli abbiamo

$$N_{cyc} = \{\min n: C_n < kC_0\}$$

con $k \in (0,1)$ che rappresenta la frazione della capacità nominale C_0 sotto la quale la batteria non può essere più utilizzata. Ovviamente, maggiore sarà k minore sarà N_{cyc} . Con il passare dei cicli la capacità diminuisce a causa dell'invecchiamento e passa da C_0 a kC_0 .

Sia dC una quantità molto piccola di perdita di capacità ovvero $dC \ll C_0$. Possiamo fare la seguente approssimazione

$$N_{cyc}(D) \simeq \int_{kC_0}^{C_0} \frac{dC}{\Delta_\rho(D, C_n)} \quad (3)$$

Se calcoliamo l'integrale (3) otteniamo una funzione ipergeometrica in D

$$N_{cyc}(D) \simeq \frac{\text{Hypergeom2F1} \left[1, \frac{1}{D}, 1 + \frac{1}{D}, e^{\theta D} \right]}{\left(\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_c} \right) \zeta} - \frac{e^{(-1+k)\theta} \text{Hypergeom2F1} \left[1, \frac{1}{D}, 1 + \frac{1}{D}, e^{\theta Dk} \right]}{\left(\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_c} \right) \zeta} \quad (4)$$

Lo stesso articolo [3] propone un'altra espressione (che verrà studiata in dettaglio nei paragrafi successivi) per $N_{cyc}(D)$ ovvero

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} e^{\alpha(1-D)} \quad (5)$$

con $N_{cyc,0}$ il numero di cicli che la batteria sopporta a $D = 1$.

Fissando quindi $D = 1$ viene calcolata l'espressione (4) e uguagliando la quantità con quella in (5) abbiamo

$$N_{cyc,0} = \frac{e^{-\theta}}{\left(\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_c} \right) \zeta} \ln \left(\frac{1 - e^{\theta}}{1 - e^{\theta k}} \right)$$

Nel momento in cui viene calcolato l'integrale dobbiamo porre le seguenti condizioni

$$e^{\theta} \leq 1 \quad e^{k\theta} \leq 1$$

da cui deriva $\theta \leq 1$ e $k > 0$ ma ciò non corrisponde a quanto enunciato in (1).

Se procediamo con l'analisi e poniamo $\theta = \alpha$, dalla relazione (5) otteniamo l'espressione

$$\zeta = \frac{e^{-\alpha}}{\left(\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_c} \right) N_{cyc,0}} \ln \left(\frac{1 - e^{\theta}}{1 - e^{\theta k}} \right)$$

Sostituiamo i parametri α , ζ in (1) ed otteniamo

$$\rho\left(\frac{Q}{C_0}\right) = \frac{e^{-\alpha}}{\left(\frac{1}{I_s} + \frac{1}{I_c}\right) N_{cyc,0}} \ln\left(\frac{1 - e^{\theta}}{1 - e^{\theta k}}\right) e^{\alpha(1 - \frac{Q}{C_0})}$$

3.1 Applicazione ai dati sperimentali

Consideriamo le celle b_1, b_2, b_3, b_4 scaricate alla stessa profondità di scarica $D = 0.6$ e a C_{rate} crescenti, in particolare: $C_{rate,b_1} = 1$, $C_{rate,b_2} = 2$, $C_{rate,b_3} = 3$, $C_{rate,b_4} = 5$.

Riportiamo di seguito le rispettive funzioni polinomiali di secondo grado interpolanti i dati C_n/C_0 in funzione del numero dei cicli di vita della cella (Figure 2, 3, 4 e 5). Confrontiamo le funzioni mettendole in un unico sistema di riferimento (Figura 6) e, come si trova in letteratura, notiamo che maggiore è la C_{rate} , minore è il numero di cicli che la batteria sopporta prima del suo fine vita.

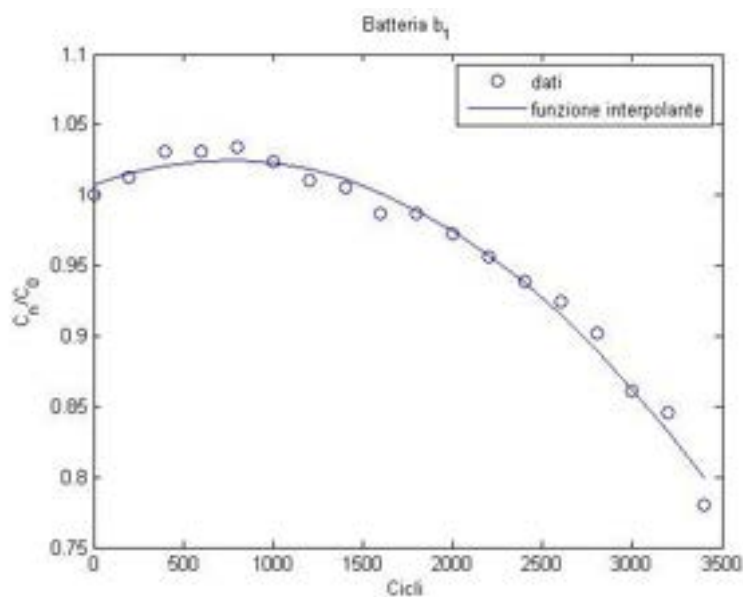


Figura 2. Grafico di funzione della capacità normalizzata a $C_{rate} = 1$

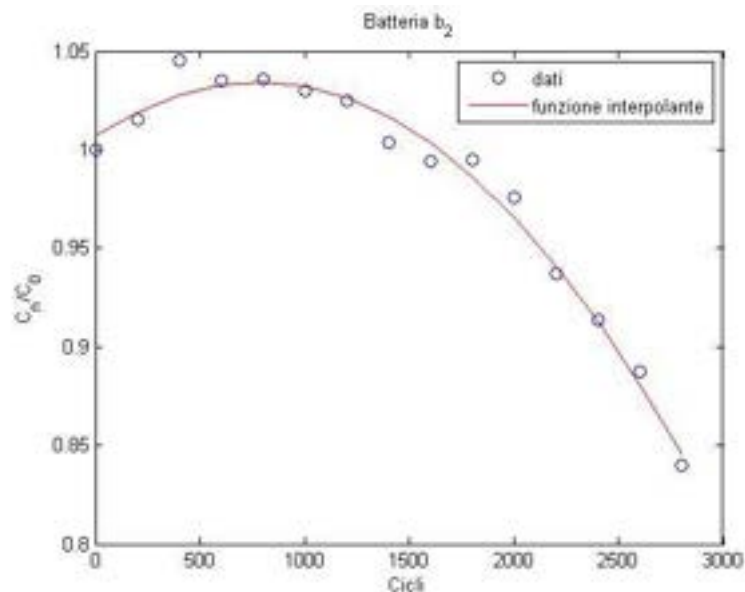


Figura 3. Grafico di funzione della capacità normalizzata a $C_{rate} = 2$

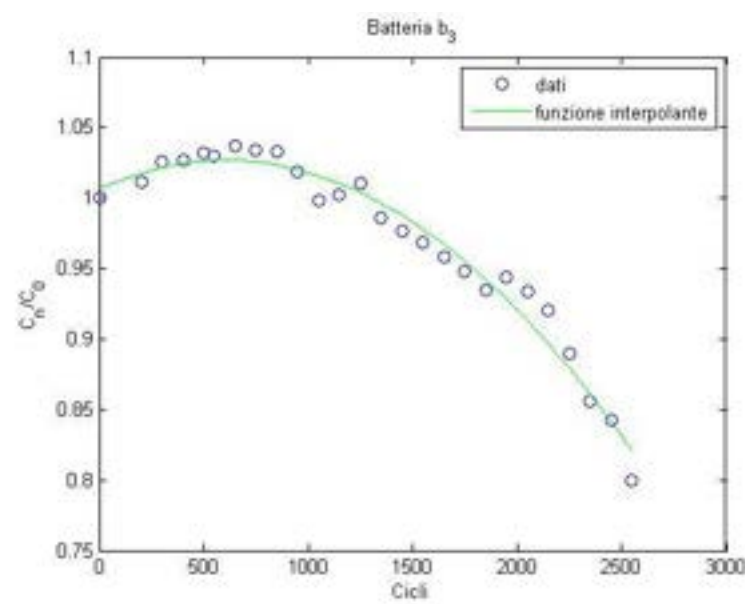


Figura 4. Grafico di funzione della capacità normalizzata a $C_{rate} = 3$

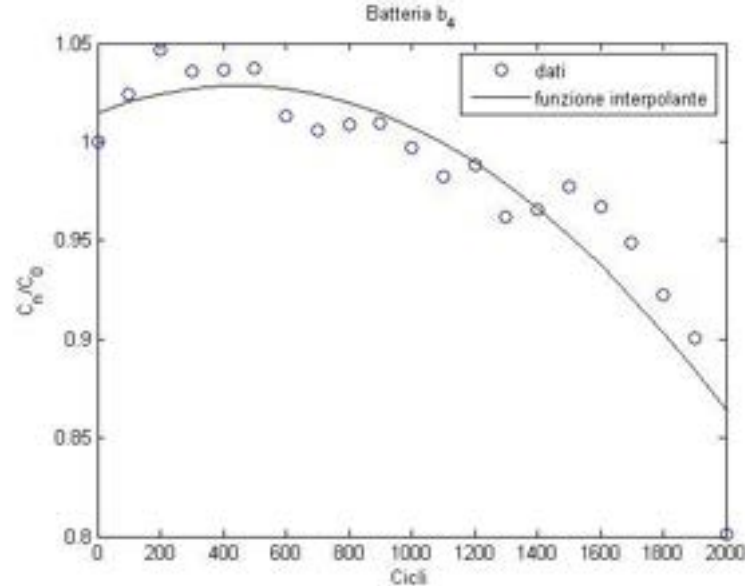


Figura 5. Grafico di funzione della capacità normalizzata a $C_{rate} = 5$

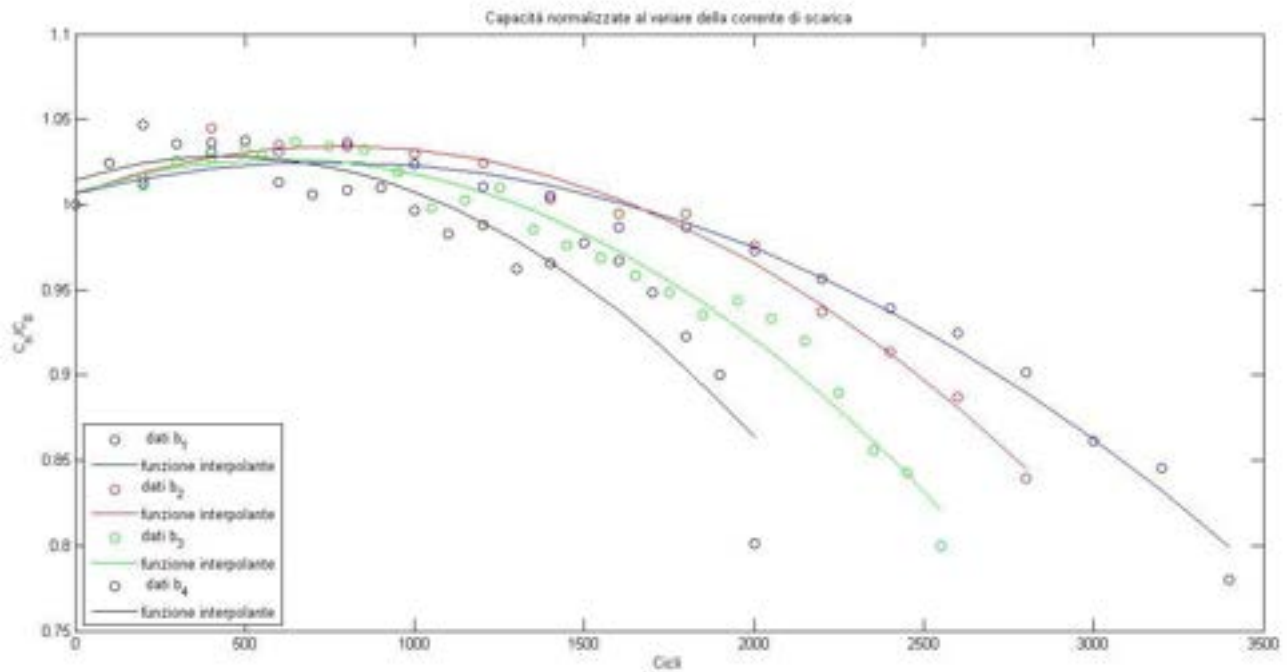


Figura 6. Confronto delle capacità normalizzate al variare di C_{rate}

Quindi se dovessimo definire una funzione che descrive il numero di cicli al variare della C_{rate} questa deve essere almeno decrescente. Ritornando alla funzione (4) che abbiamo ricavato nel paragrafo precedente, se fissiamo la profondità di scarica D e le altre quantità ζ , θ e I_c possiamo scrivere

$$N_{cyc}(C_{rate}) = \frac{a}{\frac{1}{C_{rate}} + b} \quad (6)$$

con $b = 1/I_c$. Sapendo che per le batterie b_1 , b_2 , b_3 , b_4 la corrente di carica è fissata a $0.5C$ otteniamo qualitativamente come varia il numero di cicli in funzione della corrente di scarica.

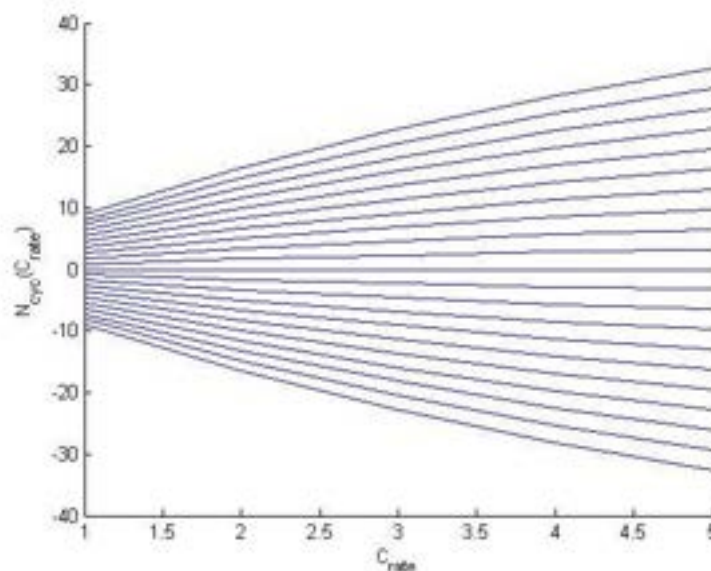


Figura 7. Grafico di N_{cyc} in funzione della C_{rate} al variare del parametro a

Come si può notare dalla Figura 7 che rappresenta qualitativamente la funzione analitica (6) abbiamo:

- per $a < 0$ il valore della funzione è negativo;

- per $a > 0$ la funzione è crescente;
- per $a = 0$ la funzione è costantemente nulla.

Possiamo concludere constatando che l'andamento di $N_{cyc}(C_{rate})$ che abbiamo derivato dal modello (1) non corrisponde con ciò che avviene nella realtà e quindi bisogna cercare una strada alternativa per le celle in esame.

4 Numero di cicli a diverse profondità di scarica

Abbandoniamo una parte del modello proposto da Michelusi [3] e analizziamo la legge esponenziale (5)

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} e^{\alpha(1-D)}, \quad \alpha > 0$$

Le celle in esame sono b_1 , b_5 , b_6 scaricate a diverse profondità di scarica ovvero: $D_{b_1} = 0.6$, $D_{b_5} = 0.8$, $D_{b_6} = 0.4$.

Inoltre, i dati a disposizione sulle misure di capacità per queste celle sono disponibili a due diverse correnti di scarica. Tratteremo i due casi separatamente (Si veda la sezione 4.1 e 4.2).

La quantità $N_{cyc,0}$ rappresenta il numero di cicli che la batteria sopporta se venisse scaricata a $D = 1$ (ossia scaricata al 100%) e la quantità α dipende dalle caratteristiche fisiche della batteria quindi dovremmo constatare che sia una costante poiché le celle sono tutte dello stesso tipo.

Per prima cosa, fissate le quantità $N_{cyc,0} = 1500$ e $\alpha = 1.5$ ($\alpha > 0$) in modo arbitrario ma ragionevole, vediamo in Figura 8 l'andamento qualitativo della funzione (5). Si nota che la funzione è monotona decrescente: all'aumentare della profondità di scarica i cicli diminuiscono.

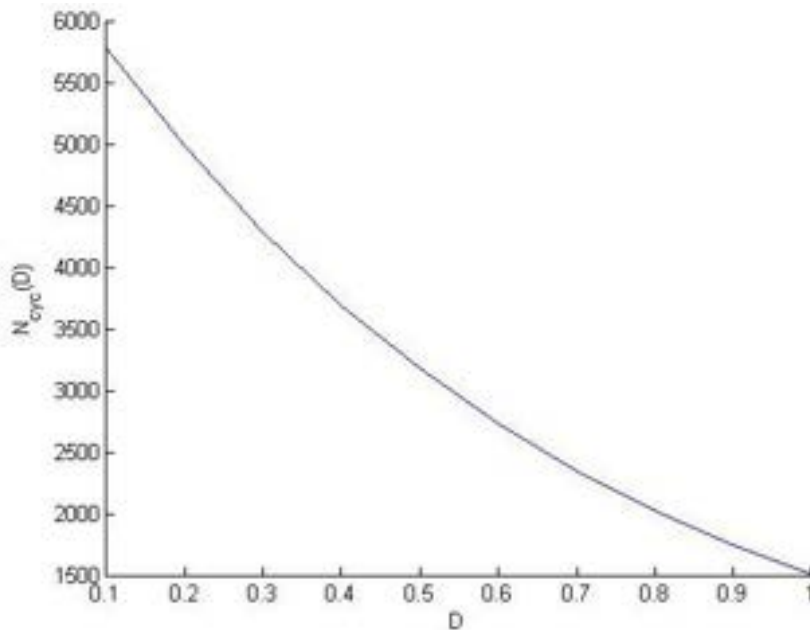


Figura 8. Andamento qualitativo di N_{cyc} in funzione di D con α e $N_{cyc,0}$ fissati

4.1 Caso 1: Corrente di scarica $C_{rate} = 1C$

Consideriamo ora le celle b_1 , b_5 , b_6 scaricate a $C_{rate} = 1C$.

La procedura utilizzata è la seguente: fissato k che indica la percentuale di capacità nominale (che possiamo indicare equivalentemente con C/C_0), si prende il numero di cicli ai quali kC_0 è raggiunta nelle tre batterie. Per fare un esempio, fissiamo $k \approx 0.96$ ovvero consideriamo la capacità corrispondente al 96% di quella iniziale (C_0) e prendiamo il numero di cicli che deve essere svolto dalla batteria per arrivare a tale capacità. Riassumiamo i valori nella Tabella 1.

Batteria	D	N-cicli	k
----------	---	---------	---

b_1	0.6	2000	0.96
b_5	0.8	1440	0.96
b_6	0.4	4160	0.96

Tabella 1. Numero di cicli che corrisponde a $k \simeq 0.96$

Dato il modello da analizzare

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} e^{\alpha(1-D)}, \quad \alpha > 0$$

Definiamo in codice Matlab la funzione

$$y_p = p(1) e^{p(2)(1-x)}$$

dove p è il vettore dei parametri da trovare e in particolare $p(1)$ è il primo elemento del vettore e $p(2)$ il secondo elemento cioè $p = [p(1), p(2)]$, x è il vettore che ha come elementi le profondità di scarica cioè $x = [0.4, 0.6, 0.8]$ e y_p è il valore della funzione che corrisponde al numero dei cicli e che dipende dai parametri $p(1)$ e $p(2)$ utilizzati.

Definiamo un'ulteriore funzione, l'errore quadratico normalizzato

$$E_{rr} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{y_{p_i} - y_i}{y_i} \right)^2$$

dove y è il vettore dei cicli che, nel caso di $k \simeq 0.96$, corrisponde a $y = [4160, 2000, 1440]$. L'indice di sommatoria i indica la componente del vettore che stiamo considerando e in questo caso $i = 3$ poiché abbiamo tre profondità di scarica alle quali sono registrati i dati.

Inizializzato il vettore dei parametri $p_0 = [p_0(1), p_0(2)]$, abbiamo implementando la funzione di ottimizzazione *fminsearch* che ha come obiettivo quello di trovare il minimo (locale) di una problema non vincolato. Nel nostro caso la funzione da minimizzare è l'errore quadratico normalizzato poiché vogliamo trovare i parametri ottimi $p(1)^*$ e $p(2)^*$ tali che il vettore y , ovvero il dato sperimentale, sia il più vicino possibile a quello calcolato secondo il modello (5).

In questo caso abbiamo trovato i valori (approssimati):

- $\alpha = 2.65$;
- $N_{cyc,0} = 781$;
- $E_{rr} = 0.083$.

Vediamo in Figura 9 la rappresentazione nel piano cartesiano dei dati misurati (le componenti del vettore y), di quelli iniziali (le componenti del vettore y_{p_0}) e dei dati finali (le componenti del vettore y_{p^*}) che sono quelli per cui i parametri trovati minimizzano l'errore quadratico.

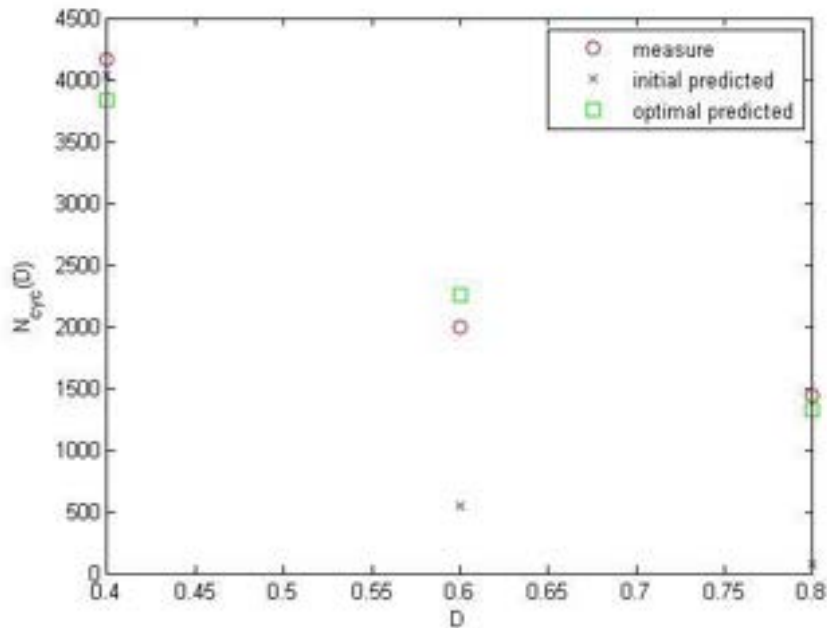


Figura 9. Rappresentazione grafica dei valori ottenuti con Matlab

Si è ripetuta questa procedura con altri 3 set di dati corrispondenti ad altri valori di k con l'obiettivo di ottenere gli stessi valori di α . Riportiamo nella Tabella 2 i dati e i valori ottenuti.

Tabella 2. Valori ottenuti considerando i dati sperimentali delle celle b_1 , b_5 , b_6

Set	Batteria	D	N-cicli	k	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
1	b_1	0.6	2000	0.96	2.65218	781	0.028631
	b_5	0.8	1400				
	b_6	0.4	4160				
2	b_1	0.6	600	1.04	1.732868	324	0.010523
	b_5	0.8	480				
	b_6	0.4	960				
3	b_1	0.6	1400	0.99	1.732868	756	0.010523
	b_5	0.8	1120				
	b_6	0.4	2240				
4	b_1	0.6	200	1.01	1.732867	108	0.010523
	b_5	0.8	160				
	b_6	0.4	320				

Osservazione (dati): Abbiamo notato che i dati della batteria b_6 non sono molto adeguati poiché la capacità della stessa aumenta e diminuisce al passare dei cicli in maniera arbitraria. Per un'analisi che rispetti in maniera migliore il modello $N_{cyc}(D)$ è bene, per questo set di dati, eliminare la batteria b_6 e considerare solo le batterie b_1 e b_5 . Inoltre, da ora in avanti, si terrà conto esclusivamente del numero di cicli corrispondenti a capacità minori di quella iniziale C_0 ; ciò significa che il valore di k deve essere < 1 .

Osservazione (risultati): Poiché i dati non sono appropriati, non ha molto senso discutere dei risultati. Vediamo comunque che il valore di α , a parte per il set 1, è $\alpha \approx 1.7$.

Osservazione (procedimento): La funzione di ottimizzazione *fminsearch* trova il minimo *locale* e quindi bisogna fare diverse prove prima di scegliere il miglior vettore di inizializzazione p_0 .

4.1.1 Celle b_1, b_5

Eliminata la cella b_6 , consideriamo le restanti b_1, b_5 e riportiamo gli esiti nella Tabella 3.

Tabella 3. Valori ottenuti considerando i dati sperimentali delle celle b_1, b_5

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
A	b_1	0.6	2800	0.849	1.1157177	1792	3.8337e-16
	b_5	0.8	2240				
B	b_1	0.6	2400	0.909	1.5507746	1291	2.4012e-16
	b_5	0.8	1760				
C	b_1	0.6	2200	0.941	1.5922686	1163	2.6273e-16
	b_5	0.8	1600				
D	b_1	0.6	2000	0.964	1.6425202	1037	3.3896e-16
	b_5	0.8	1440				
E	b_1	0.6	1600	0.986	1.783375	784	6.1578e-16
	b_5	0.8	1120				

Gli errori ottenuti sono molto più piccoli poiché le batterie sono soltanto due e i dati più adeguati. I parametri trovati sono tali che i dati sperimentali siano molto vicino al valore di $N_{cyc}(D)$ del modello. I valori di α però, diversamente da quanto descritto in [3], non sono costanti ma si nota un leggero aumento all'aumentare di k . Questo ci fa pensare a una possibile dipendenza di α da k o che le celle seguano un comportamento un po' diverso da quello descritto in (5).

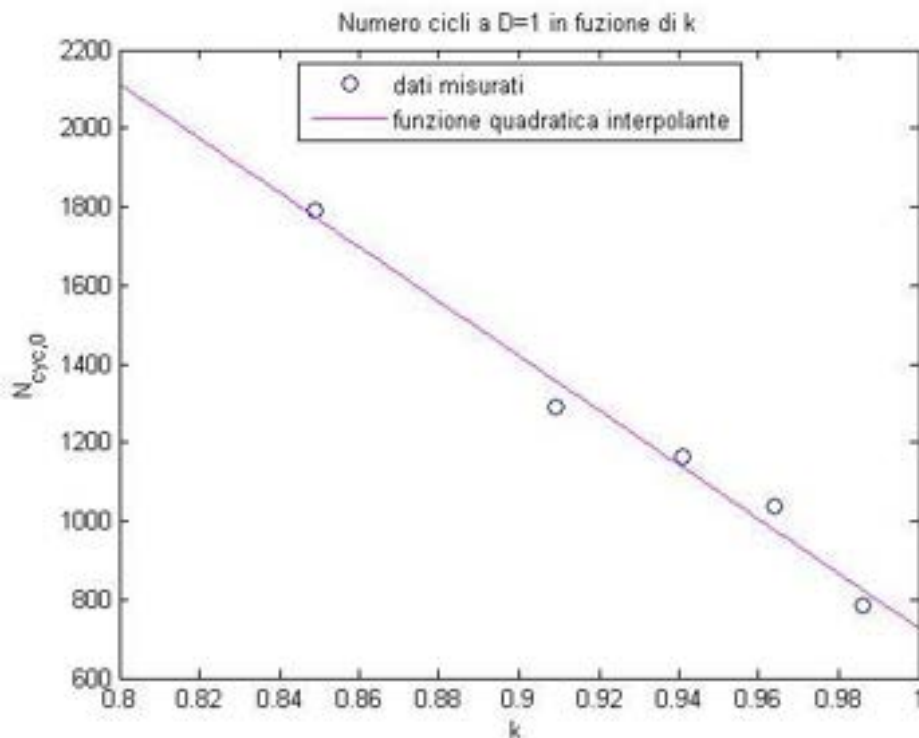


Figura 10. Rappresentazione grafica della relazione tra $N_{cyc,0}$ e k

Il numero di cicli $N_{cyc,0}(D)$ trovato invece è abbastanza ragionevole e infatti aumenta con il diminuire di k . Ciò significa che la cella, partendo dalla capacità C_0 per raggiungere una capacità A minore della capacità B, a $D = 1$ fissato, dovrà compiere un numero di cicli maggiore. Per avere un'idea più chiara dell'andamento di $N_{cyc,0}$, rappresentiamo graficamente la relazione che intercorre tra k e il numero di cicli a $D = 1$. La retta interpolante i dati è (valori approssimati)

$$n(x) = -6929x + 7656$$

Ad avvalorare l'ipotesi che il modello (5) non rispecchi fedelmente l'andamento dei cicli delle celle in esame è la rappresentazione delle funzioni $N_{cyc}(k)$ per le celle b_1, b_5 basata sui dati a disposizione.

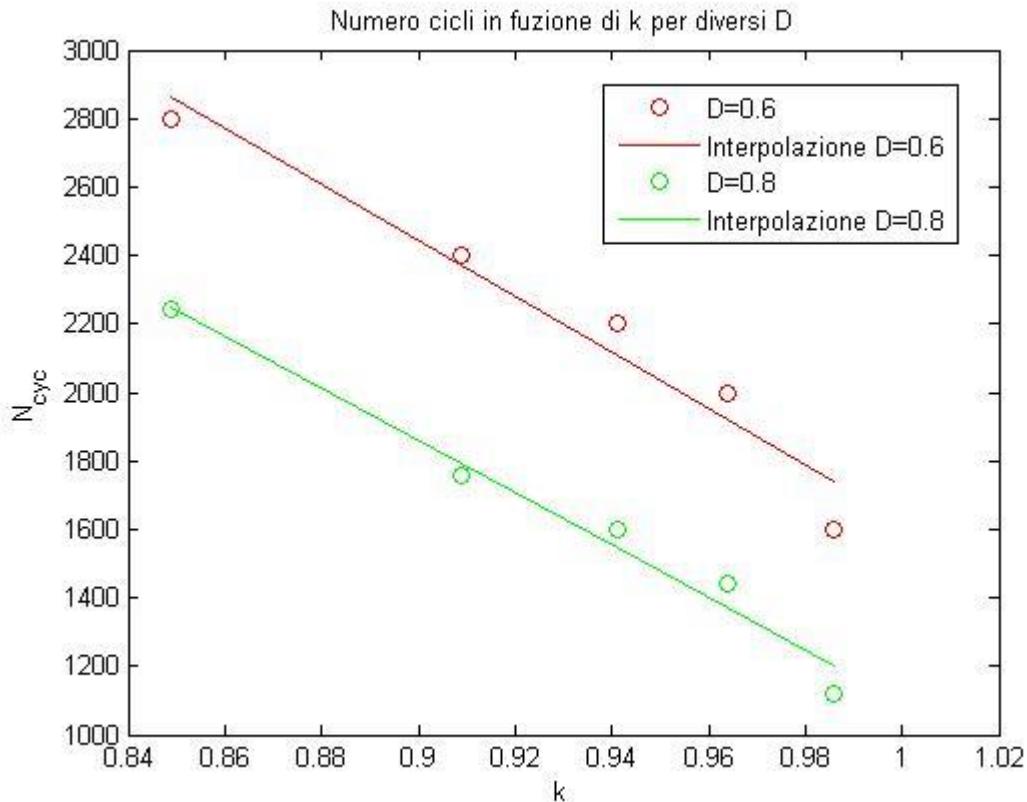


Figura 11. Rappresentazione della relazione che intercorre tra N_{cyc} e k in base ai dati a disposizione

Le rispettive rette interpolanti sono

$$n_{b_1}(x) = -8164x + 9791$$

$$n_{b_5}(x) = -7664x + 8758$$

Le rette non sono parallele poiché i coefficienti angolari sono diversi ma se ci limitiamo a considerarle nel range di valori di k che ci interessa ($k \in [0.75, 1]$) hanno un andamento quasi parallelo. Possiamo quindi dire, in maniera non troppo formale, che le rette sono 'localmente' parallele.

4.1.2 Interpolazione

Successivamente si è deciso di interpolare i dati di k senza tener conto di quelli maggiori dell'unità. Abbiamo quindi ripetuto lo stesso ragionamento con i valori delle funzioni interpolanti che abbiamo indicato con p_{b_1} e p_{b_5} : la prima si riferisce ai dati della cella b_1 , la seconda ai dati della cella b_5 . La variabile indipendente è k mentre quella dipendente è il numero di cicli:

$$p_{b_1}(x) = -35210x^2 + 56386x - 19690$$

$$p_{b_5}(x) = -22230x^2 + 32962x - 9782$$

A k fissato (gli stessi casi della Tabella 3) calcoliamo il numero di cicli corrispondente che sono leggermente diversi da quelli della Tabella 2. I valori di α e $N_{cyc,0}$ sono riassunti nella Tabella 4.

Tabella 4. Valori ottenuti considerando le funzioni interpolanti

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	$E_{t\grave{t}o\grave{r}e}$
A	b_1	0.6	2801	0.849	1.2555522	1695	1.5891e-16
	b_5	0.8	2179				
B	b_1	0.6	2470	0.909	1.5516949	1328	8.6275e-16
	b_5	0.8	1811				
C	b_1	0.6	2190	0.941	1.728233	1097	2.3382e-16
	b_5	0.8	1550				
D	b_1	0.6	1944	0.964	1.882829	915	3.3959e-16
	b_5	0.8	1334				
E	b_1	0.6	1674	0.986	2.07233	730	1.7705e-16
	b_5	0.8	1106				

Gli errori sono più piccoli; ciò significa che utilizzando i valori delle funzioni interpolanti si riduce la rumorosità del dato. Tuttavia i valori di α e di $N_{cyc,0}$ non sono cambianti di molto.

4.1.3 Modifiche al modello

L'idea ora è quella di utilizzare il modello (5) modificandolo nel seguente modo

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} + e^{\alpha(2-D)} \quad (6)$$

Con questa nuova funzione si hanno i seguenti risultati (approssimazione di α alla seconda cifra dopo la virgola)

Tabella 5.

Set	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$
A	0.849	4.92	1808
B	0.909	4.96	1423
C	0.941	4.94	1171
D	0.964	4.91	969
E	0.986	4.86	761

Il valore di α , anche se varia in funzione di k , lo fa in maniera quasi impercettibile. Facendo una media abbiamo $\alpha \simeq 4.92$.

I valori di $N_{cyc,0}$ sono simili a quelli trovati nel caso precedente e ciò dimostra che il modello modificato sia adeguato. Ovviamente, poiché non abbiamo i veri dati relativi a $N_{cyc,0}$, non possiamo fare ulteriori verifiche ma possiamo assumere che quelli trovati siano accettabili e ragionevoli.

Abbiamo fatto ulteriori verifiche scegliendo k arbitrari ma abbiamo notato che il valore di α varia notevolmente quando k diventa molto piccolo. Possiamo concludere dicendo che il modello rivisitato (6) è accettabile per $k \in [0.9, 0.75]$ che è l'intervallo di valori che ci interessa poiché l'EOL (end of life) è stabilito a $k = 0.8$ circa.

4.2 Caso 2: Corrente di scarica $C_{rate} = 0.5C$

In questa sezione consideriamo i dati a disposizione per le celle b_1 , b_5 , b_6 scaricate a un valore di corrente minore rispetto al caso precedente. Esaminiamo il modello iniziale (5) e poi quello rivisitato (6).

Dato che nel modello non vi è dipendenza (almeno esplicita) dalla corrente di scarica, i valori che otteniamo dovrebbero essere all'incirca gli stessi del caso precedente. È noto però che a correnti minori di lavoro della cella corrispondono migliori prestazioni.

I dati delle celle sono adeguati quindi possiamo prenderli tutti in considerazione ma successivamente per avere un quadro generale considereremo le celle a due a due.

La procedura usata per calcolare α e $N_{cyc,0}$ è esattamente la stessa pertanto, senza ripetere il processo, passiamo direttamente ai risultati che riassumiamo nella Tabella 6.

Tabella 6. Risultati ottenuti con il modello classico

Set	Batteria	DOD	N-cicli	k	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
1	b_1	0.6	2000	0.974	3.720193	499	0.018799
	b_5	0.8	1120				
	b_6	0.4	4960				
2	b_1	0.6	2200	0.959	3.248207	685	0.035952
	b_5	0.8	1440				
	b_6	0.4	5280				
2*	b_1	0.6	2200	0.959	3.542665	590	0.019437
	b_5	0.8	1280				
	b_6	0.4	5280				
3	b_1	0.6	2800	0.902	3.670311	1057	0.017363
	b_5	0.8	1290				
	b_6	0.4	5600				
4	b_1	0.6	3200	0.847	2.4296515	1312	0.011556
	b_5	0.8	2240				
	b_6	0.4	5920				

Osservazioni: Abbiamo considerato, per $k \simeq 0.959$, due diversi valori di cicli per la cella b_6 , poiché i dati che abbiamo a disposizione sono tali che a valori di k simili, corrisponda un numero di cicli molto diverso.

Come ci aspettavamo, il valore di α non è costante ma crescente con k , sebbene aumenti in maniera diversa.

In particolare abbiamo

- per $C_{rate} = 1C$, $\alpha_{min} \simeq 1.12$ e $\alpha_{max} \simeq 1.78$
- per $C_{rate} = 0.5$, $\alpha_{min} \simeq 2.43$ e $\alpha_{max} \simeq 3.72$.

Nelle Tabelle 7,8 e 9 sono riportati i valori di α ottenuti considerando le celle a due a due e notiamo che α aumenta con k ma i valori sono sempre diversi a seconda della cella in esame.

Tabella 7. Risultati delle celle b_1 e b_5

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
a	b_1	0.6	2000	0.975	2.899092	627	3.6822e-16
	b_5	0.8	1120				
b	b_1	0.6	2200	0.957	2.1190716	943	8.7682e-17
	b_5	0.8	1440				
c	b_1	0.6	2400	0.937	2.0273255	1067	7.8421e-16
	b_5	0.8	1600				
d	b_1	0.6	2800	0.902	1.8864711	1317	4.5887e-16
	b_5	0.8	1920				
e	b_1	0.6	3200	0.849	1.7833747	1568	2.8838e-16
	b_5	0.8	2240				

Tabella 8. Risultati delle celle b_1 e b_6

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
a	b_1	0.6	2000	0.976	4.541293	325	6.6543e-16
	b_6	0.4	4960				
b	b_1	0.6	2200	0.960	4.377344	382	6.8753e-16
	b_6	0.4	5280				
c	b_1	0.6	2800	0.902	3.465736	700	4.4463e-16
	b_6	0.4	5600				
d	b_1	0.6	3200	0.846	3.075928	935	2.5079e-16
	b_6	0.4	5920				
e	b_1	0.6	3400	0.784	3.0360237	1900	8.9393e-17
	b_6	0.4	6240				

Tabella 9. Risultati delle celle b_5 e b_6

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
a	b_5	0.8	1120	0.978	3.720193	532	2.463e-14
	b_6	0.4	4960				
b	b_5	0.8	1440	0.960	3.248207	752	4.3869e-16
	b_6	0.4	5280				
c	b_5	0.8	1920	0.902	2.6761035	1124	1.396e-16
	b_6	0.4	5600				
d	b_5	0.8	2240	0.849	2.4296515	1378	4.6297e-16
	b_6	0.4	5920				

Ora consideriamo il piano cartesiano e poniamo sull'asse delle ascisse i valori di k e sull'asse delle ordinate il numero di cicli, N_{cyc} . Rappresentiamo quindi la funzione $N_{cyc}(k)$ i tre valori di D . In rosso si ha la funzione per $D = 0.4$, in verde per $D = 0.6$ e in blu per $D = 0.8$.

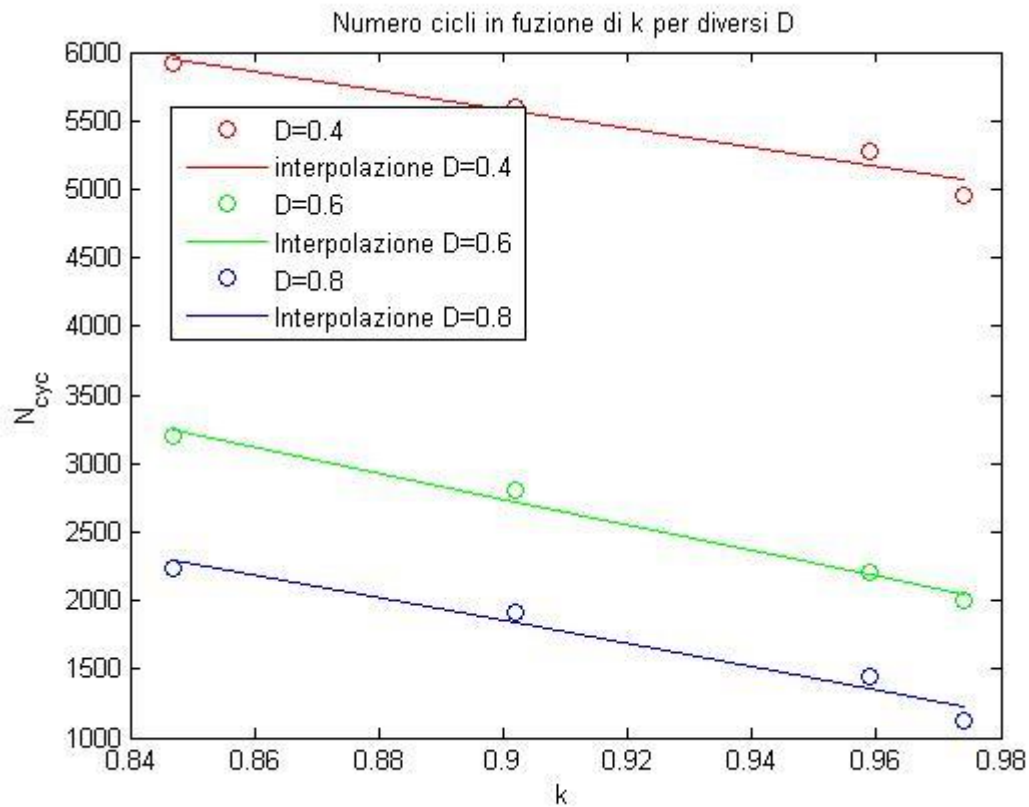


Figura 12.

I valori del coefficiente angolare della retta sono rispettivamente:

- $m_{b_6} = -6946$
- $m_{b_1} = -9945$
- $m_{b_5} = -8405$

4.2.1 Interpolazione e modifiche al modello

Successivamente si è deciso di interpolare i dati a disposizione di k senza tener conto di quelli maggiori dell'unità. Abbiamo quindi ripetuto lo stesso ragionamento con i valori delle funzioni interpolanti che abbiamo indicato con q_{b_1} , q_{b_5} e q_{b_6} . La variabile indipendente è k mentre quella dipendente è il numero di cicli.

$$q_{b_1}(x) = -36229 x^2 + 56074x - 18316$$

$$q_{b_5}(x) = -27906 x^2 + 42220x - 13478$$

$$q_{b_6}(x) = -1.5701x^2 + 2.0138x + 1835$$

Riportiamo i valori ottenuti utilizzando le funzioni interpolanti e il modello modificato (6).

Tabella 10. Risultati ottenuti con il modello modificato

Set	Batteria	DOD	N-cicli	k	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
1	b_1	0.6	3187	0.847	5.22	1728	0.00012226
	b_5	0.8	2263				
	b_6	0.4	5977				
2	b_1	0.6	2786	0.902	5.21	1365	0.00044075
	b_5	0.8	1900				
	b_6	0.4	5574				
3	b_1	0.6	2139	0.959	5.20	800	0.0042734
	b_5	0.8	1347				
	b_6	0.4	5056				
4	b_1	0.6	1929	0.974	5.19	623	0.0077447
	b_5	0.8	1171				
	b_6	0.4	4903				

Tabella 11. Risultati modello modificato celle b_1 e b_5

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
a	b_1	0.6	3176	0.849	5.19	1745	6.5947e-16
	b_5	0.8	2252				
b	b_1	0.6	2786	0.902	5.16	1410	1.5715e-16
	b_5	0.8	1900				
c	b_1	0.6	2417	0.937	5.12	1114	1.3237e-16
	b_5	0.8	1582				
d	b_1	0.6	2166	0.957	5.09	918	5.0161e-16
	b_5	0.8	1369				
e	b_1	0.6	1915	0.975	5.06	727	3.9852e-16
	b_5	0.8	1159				

Tabella 12. Risultati modello modificato celle b_1 e b_6

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
a	b_1	0.6	3377	0.784	5.26	1797	9.631e-17
	b_6	0.4	6321				
b	b_1	0.6	3192	0.846	5.24	1589	6.2058e-17
	b_6	0.4	5983				
c	b_1	0.6	2786	0.902	5.23	1275	1.0017e-16
	b_6	0.4	5574				
d	b_1	0.6	2126	0.960	5.26	557	7.9752e-17
	b_6	0.4	5046				
e	b_1	0.6	1900	0.976	5.27	304	3.8901e-16
	b_6	0.4	4882				

Tabella 13. Risultati modello modificato celle b_5 e b_6

Set	Batteria	DOD	N-cicli	$\simeq k$	α	$N_{cyc,0}$	E_{errore}
a	b_5	0.8	2252	0.849	5.22	1727	2.3006e-16
	b_6	0.4	5964				
b	b_5	0.8	1900	0.902	5.21	1379	6.1677e-16
	b_6	0.4	5574				
c	b_5	0.8	1335	0.960	5.22	810	3.6403e-16
	b_6	0.4	5046				
d	b_5	0.8	1122	0.978	5.22	594	6.4159e-16
	b_6	0.4	4861				

Osserviamo che sia nel caso in cui consideriamo le tre celle contemporaneamente (Tabella 10) sia nel caso in cui si prendono le celle a due a due (Tabelle 11,12,13) i valori di α rimangono abbastanza costanti; in particolare abbiamo $\alpha \simeq 5.20$.

Tale valore è un po' più grande rispetto a quello trovato nel caso precedente ($\alpha \simeq 4.96$) e questo fa pensare che il modello possa dipendere implicitamente anche dalla corrente di scarica. Nonostante ciò, la differenza non è sostanziale e possiamo supporre che per correnti di scarica basse, prendendo una media dei valori di α , il modello possa funzionare abbastanza bene.

5 Perdita di capacità a diverse correnti di scarica

Nell'articolo di Wang et al. [5] vengono analizzati gli effetti combinati della temperatura, della profondità di scarica D e della corrente di scarica C_{rate} sulle batterie LFP. A basse C_{rate} , la temperatura e il tempo sono i fattori predominanti sul degrado della capacità della batteria, mentre ad alte C_{rate} gli effetti della corrente di scarica diventano importanti. La durata di vita della batteria è rappresentata da una legge di potenza rispetto al tempo o alla carica totale scambiata durante i cicli (Ah-throughput) e da una correlazione di Arrhenius che tiene conto degli effetti della temperatura.

La perdita di capacità è un processo irreversibile che segue la seguente legge

$$Q_{loss}(n) = B e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} n^z \quad (7)$$

dove Q_{loss} rappresenta la percentuale di perdita di capacità, B è il fattore pre-esponenziale, E_a indica l'energia di attivazione, R è la costante dei gas, T rappresenta la temperatura misurata in Kelvin, n è il numero dei cicli e z una costante. Per semplicità, da ora in poi non scriveremo $Q_{loss}(n)$ ma semplicemente Q_{loss} ricordando comunque che questa quantità dipende dal numero di cicli.

Dalla definizione di Q_{loss} possiamo dedurre che

$$Q_{loss}(\%) = \left(1 - \frac{C_n}{C_0}\right) \times 100$$

Possiamo considerare anche il logaritmo delle quantità appena descritte

$$\ln(Q_{loss}) = \ln(B) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) + z \ln(n) \quad (8)$$

Nelle sezioni successive analizzeremo:

- **Caso 1:** Il modello classico $Q_{loss} = B e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} n^z$;
- **Caso 2:** Il modello logaritmico $\ln(Q_{loss}) = \ln(B) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) + z \ln(n)$.

Abbiamo a disposizione quattro celle: b_1 , b_2 , b_3 , b_4 scaricate a stessa profondità di scarica $D = 0.6$ e a C_{rate} crescenti, in particolare: $C_{rate,b_1} = 1$, $C_{rate,b_2} = 2$, $C_{rate,b_3} = 3$, $C_{rate,b_4} = 5$

5.1 Caso 1: modello classico

Analizziamo la funzione (7) e verifichiamo se riesce a descrivere in modo abbastanza fedele la perdita di capacità delle celle in esame che vengono scaricate a C_{rate} crescenti. Considerati i risultati già noti dell'articolo [6], fissiamo le seguenti quantità (senza unità di misura)

- $R = 8.31$
- $T = 35 + 275.15$
- $E_a = 30000$
- $B = 31500$

e rappresentiamo come varia la funzione (7) rispetto a z in Figura 13 e 14. Con l'auto di Matlab abbiamo implementato la funzione discretizzando il valore di z che varia di uno step $h = 0.05$ (es. $z_1 = 0.25$, $z_2 = 0.25 + h = 0.30$ etc..)

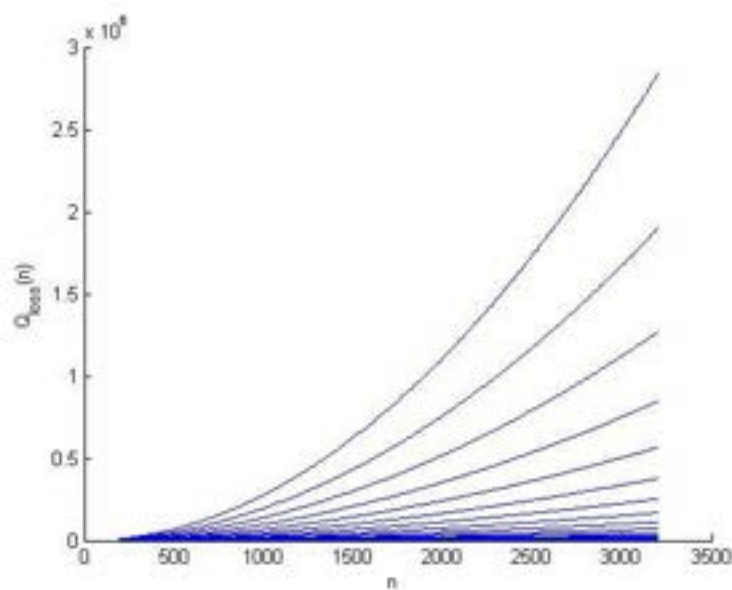


Figura 13. Funzione perdita di capacità per $1 \leq z \leq 2$

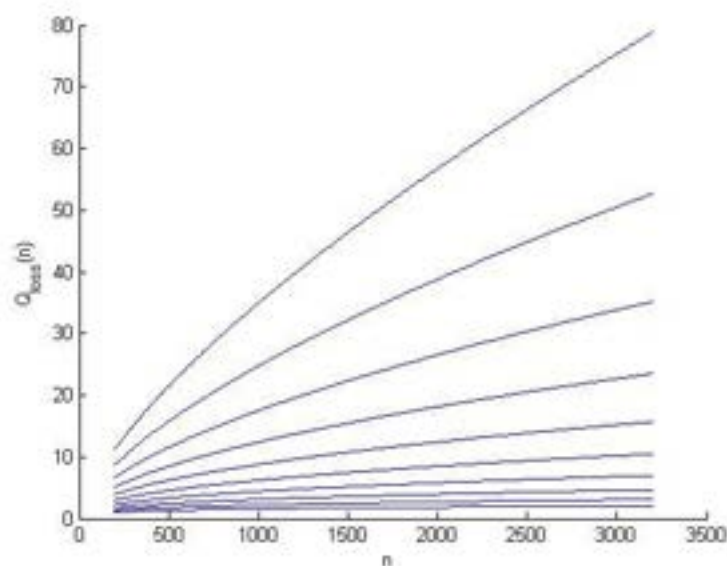


Figura 14. Funzione perdita di capacità per $0.25 \leq z \leq 0.7$

Notiamo subito che:

- Per $0.25 \leq z \leq 0.7$ la funzione Q_{loss} è concava;
- Per $z \geq 1$ e nel caso particolare da noi considerato $1 \leq z \leq 2$, Q_{loss} è convessa.

Per determinare il parametro z , che rappresenta la potenza nella legge di perdita di capacità, consideriamo i dati a disposizione di Q_{loss} delle quattro celle. Poiché in un secondo momento prenderemo i valori del logaritmo dobbiamo tener conto solo dei valori di Q_{loss} positivi.

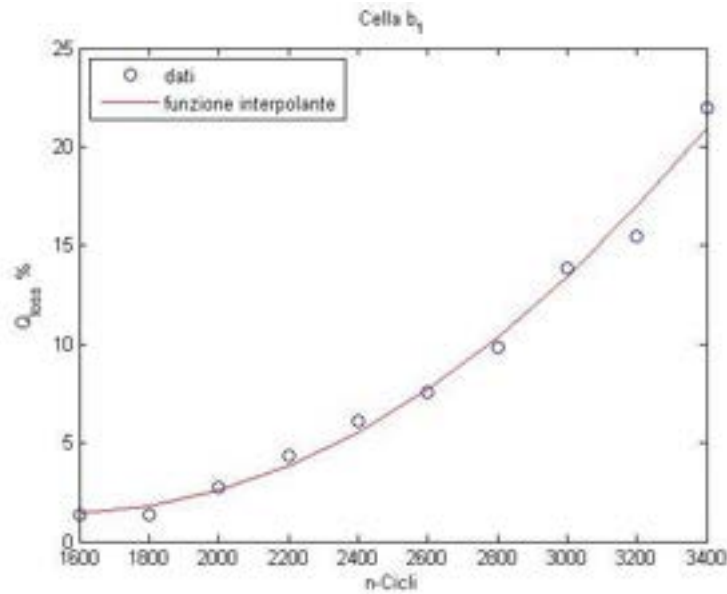


Figura 15. Rappresentazione dati e funzione interpolante di Q_{loss} della cella b_1

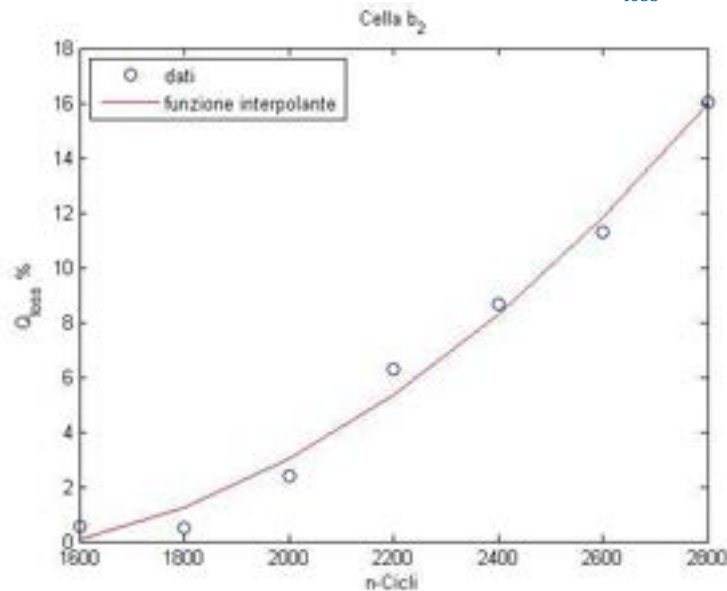


Figura 16. Rappresentazione dati e funzione interpolante di Q_{loss} della cella b_2

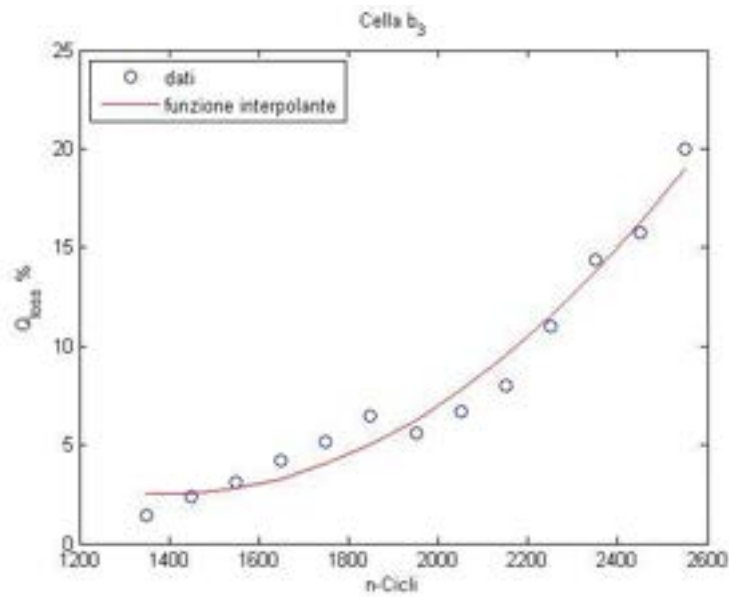


Figura 17. Rappresentazione dati e funzione interpolante di Q_{loss} della cella b_3

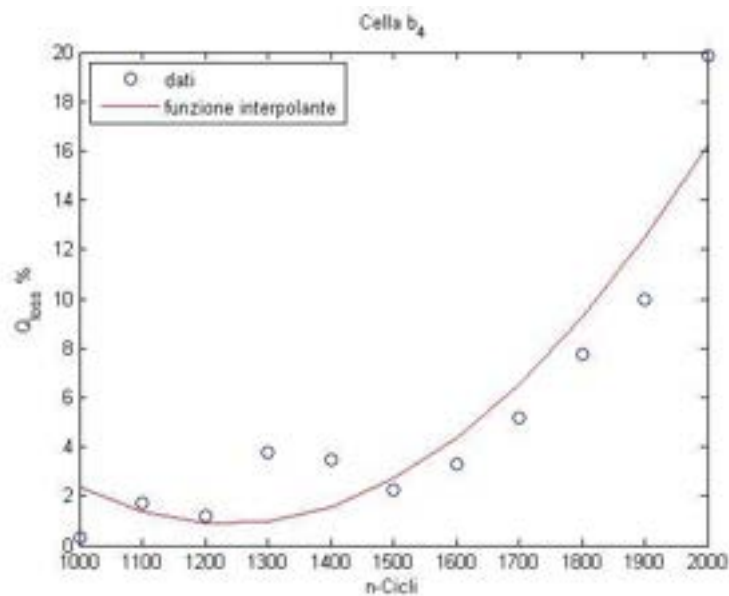


Figura 18. Rappresentazione dati e funzione interpolante di Q_{loss} della cella b_4

Innanzitutto in Figura 15, 16, 17 e 18 riportiamo i grafici della funzione (7) delle le singole celle: si nota una certa somiglianza con il grafico di Figura 13 e, dato che le funzioni ottenute sono tutte convesse, ci aspettiamo di trovare $z \geq 1$

Per ottenere i parametri procediamo esattamente come nell'analisi di (5). Sia il modello

$$Q_{loss} = B e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} n^z,$$

consideriamo la funzione

$$y_p = p(1) e^{\left(\frac{-p(2)}{RT}\right)} x^{p(3)}$$

dove p è il vettore dei parametri da trovare, ovvero $p = [p(1), p(2), p(3)]$ che sono rispettivamente B , E_a e z , x è il vettore che ha come elementi il numero di cicli e y_p è il valore della funzione che corrisponde alla perdita di capacità in percentuale e che dipende dai parametri $p(1)$ e $p(2)$ e $p(3)$.

Inizializzato il vettore dei parametri con $p_0 = [p_0(1), p_0(2), p_0(3)] = [3200, 3200, 0.55]$, abbiamo implementato la funzione di ottimizzazione *fminsearch* che ha come obiettivo quello di trovare il minimo (locale) di una problema non vincolato. Nel nostro caso la funzione da minimizzare è l'errore quadratico normalizzato

$$E_{rr} = \sum_{i=1}^j \left(\frac{y_{p_i} - y_i}{y_i} \right)^2$$

con j che indica il numero di dati che abbiamo a disposizione (varia di cella in cella). Lo possiamo scrivere in maniera più chiara come

$$E_{rr} = \sum_{i=1}^j \left(\frac{Q_{loss}^{modello} - Q_{loss}^{dato}}{Q_{loss}^{dato}} \right)^2$$

L'ottimizzazione della funzione errore ci fornisce i parametri ottimi $p(1)^*$, $p(2)^*$, $p(3)^*$ (Tabella 14) tali che il vettore y sia il più vicino possibile a quello calcolato secondo il modello (7).

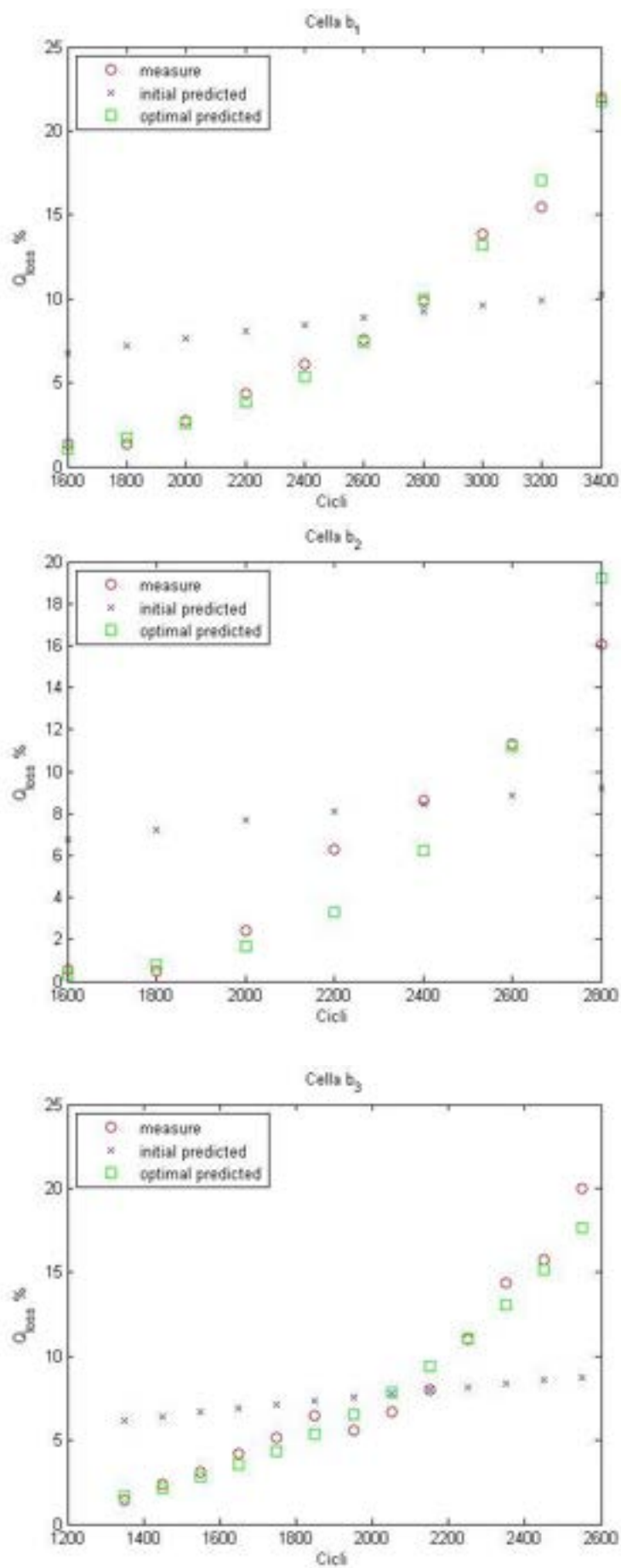
Tabella 14. Valori ottimi di z , B , E_a

Batteria	C_{rate}	B	E_a	$Be^{-\frac{E_a}{RT}}$	z	E_{rr}
b_1	1	20.9054124	83910.0454	1.5172e-13	4.006	0.16724
b_2	2	502.0728382	157536.2714	1.4722e-24	7.285	0.82609
b_3	3	302.915962	82083.3097	4.5349e-12	3.696	0.22985
b_4	5	0.654356401	90819.0749	3.3094e-16	5.024	1.3325

Osservazione: i valori di z , anche se maggiori di 1 (come previsto), sono abbastanza diversi e variano in maniera arbitraria al contrario di ciò che volevamo dimostrare. A parte per la cella b_2 , si aggirano intorno al valore medio di $z \simeq 4.2$ e ciò potrebbe essere giustificato dal fatto che la cella b_2 , durante il suo ciclo vita, ha mostrato un brusco calo delle prestazioni e un rigonfiamento dell'involucro esterno e per la quale le prove sono state arrestate prima del fine vita.

Gli altri parametri B ed E_a non variano come descritto nell'articolo di Wang [5] e l'errore nel caso di b_4 è molto grande.

Per completezza riportiamo in Figura 19 la rappresentazione nel piano cartesiano dei dati misurati (le componenti del vettore y), di quelli iniziali (le componenti del vettore y_{p_0}) e dei dati finali (le componenti del vettore y_{p^*}) che sono quelli per cui i parametri trovati minimizzano l'errore quadratico.



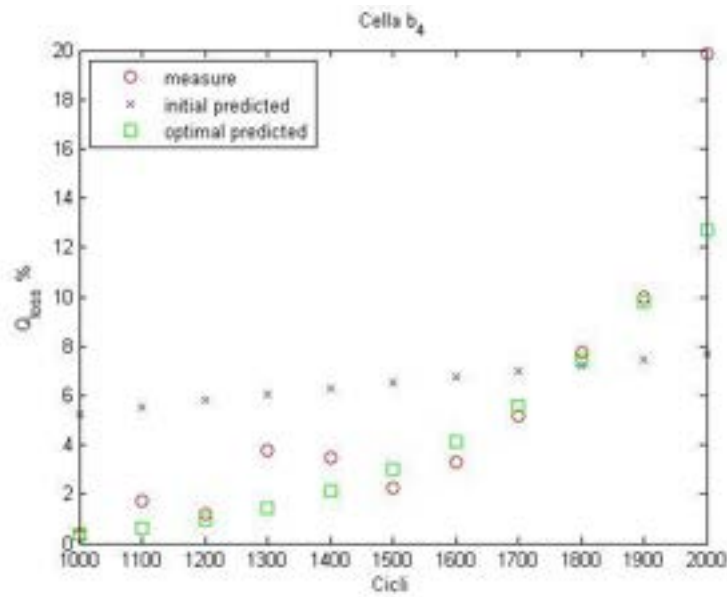


Figura 19

5.1.1 Eliminazione di alcuni dati

Durante i cicli la batteria b_2 si è rigonfiata e quindi sembra opportuno non considerare gli ultimi due dati registrati. Inoltre, la funzione (7) è monotona crescente mentre in alcuni casi, i dati che abbiamo a disposizione non rispettano la monotonia. In questo paragrafo quindi consideriamo di nuovo le batterie omettendo i dati più rumorosi e per semplicità, si indicherà questo caso con il simbolo *. Ricordiamo che la numerazione parte dal primo dato positivo.

Abbiamo:

- b_1^* la batteria b_1 senza il primo dato;
- b_2^* la batteria b_2 senza il primo e l'ultimo dato;
- b_3^* la batteria b_3 senza il settimo dato;
- b_4^* la batteria b_4 senza il quarto e il quinto dato.

I nuovi valori di z , E_a e B ottenuti sono

Tabella 15.

Batteria	C_{rate}	B	E_a	z	E_{rr}
b_1^*	1	18823.8	104684.2	4.164	0.11104
b_2^*	2	0.2	158052	8.352	0.46396
b_3^*	3	38955.5	38955.5	3.703	0.19875
b_4^*	5	80.9	105824.1	5.153	0.77359

Osservazione: Gli errori sono diminuiti anche se i valori di z sono rimasti all'incirca gli stessi: sono tutti aumentati leggermente.

5.1.2 Polinomio interpolante di secondo grado

In questo paragrafo si affronta lo stesso problema considerando i valori che assume la funzione interpolante i dati Q_{loss} corrispondenti a un determinato n -ciclo. Per completezza, terremo presente anche il caso in cui i dati più rumorosi sono stati eliminati poiché, nonostante nella sezione precedente abbiamo visto che tale soluzione non ha avuto un notevole impatto sui risultati, ora potrebbe rivelarsi importante. Riportiamo di seguito le 8 funzioni interpolanti ottenute con Matlab; sia x la variabile indipendente che indica il numero di cicli e $q(x)$ il valore di Q_{loss} .

Tabella 16. Polinomi interpolanti i dati Q_{loss}

Batteria	polinomio interpolante di secondo grado
b_1	$q_1(x) = 5.668016723 \cdot 10^{-6}x^2 - 1.7480764814394 \cdot 10^{-2}x + 14.857796965454439$
b_1^*	$q_1(x)^* = 5.762869959 \cdot 10^{-6}x^2 - 1.8000560547294 \cdot 10^{-2}x + 15.549846174805078$
b_2	$q_2(x) = 7.354318185 \cdot 10^{-6}x^2 - 1.9106027744048 \cdot 10^{-2}x + 11.797452285714218$
b_2^*	$q_2^*(x) = 4.7498393 \cdot 10^{-8}x^2 + 1.3683686321429 \cdot 10^{-2}x - 24.507274400000469$
b_3	$q_3(x) = 1.2438971304 \cdot 10^{-5}x^2 - 3.4791975122877 \cdot 10^{-2}x + 26.821639870941045$
b_3^*	$q_3(x)^* = 1.1868801080 \cdot 10^{-5}x^2 - 3.2568311251537 \cdot 10^{-2}x + 24.796110152240409$
b_4	$q_4(x) = 2.6454789368 \cdot 10^{-5}x^2 - 6.5469050703077 \cdot 10^{-2}x + 41.376177673659804$
b_4^*	$q_4^*(x) = 3.2643647205 \cdot 10^{-5}x^2 - 8.3008535445352 \cdot 10^{-2}x + 52.482540919245501$

Calcoliamo i valori delle 8 funzioni corrispondenti a un determinato numero di cicli e li riportiamo nella Tabella 17 evidenziando in giallo i casi migliori.

Tabella 17.

Batteria	C_{rate}	B	E_a	z	E_{rr}
b_1	1	836.6	89501.7	3.816	0.037439
b_1^*	1	1461.9	93096.7	3.921	0.0043169
b_2	2	0.06	193890.3	10.216	2.1206
b_2^*	2	54136.8	227090.1	10.154	0.94366
b_3	3	799.8	82552	3.594	0.15441
b_3^*	3	4939	86842.1	3.576	0.11679
b_4	5	102688	136288	5.795	1.3952
b_4^*	5	1.370	127280	6.810	1.5895

Osserviamo che il valore di z per la cella b_2 , nonostante il valore della funzione errore sia diminuito di molto, rimane molto grande rispetto agli altri trovati.

Per le batterie b_1 e b_3 è consigliabile considerare il caso * poiché l'errore è più piccolo mentre per la batteria b_4 non vi è un miglioramento evidente. Non si riesce però a stabilire un criterio con cui variano i valori di B ed E_a .

Possiamo concludere quindi dicendo che il valore di z nel caso b_1 e b_3 è in media 3.7.

Infine, abbiamo fatto una verifica per capire quanto fedelmente i parametri ottimi ottenuti, implementati nel modello (7), descrivono l'andamento di Q_{loss} .

Vediamo quindi in Figura 13 la rappresentazione delle funzioni interpolanti i dati Q_{loss} delle batterie b_1 , b_2 , b_3 , b_4 e le funzioni ottenute considerando il modello (7) dove al posto di z , B , E_a e n abbiamo messo i parametri ottenuti con *fminsearch* di Matlab.

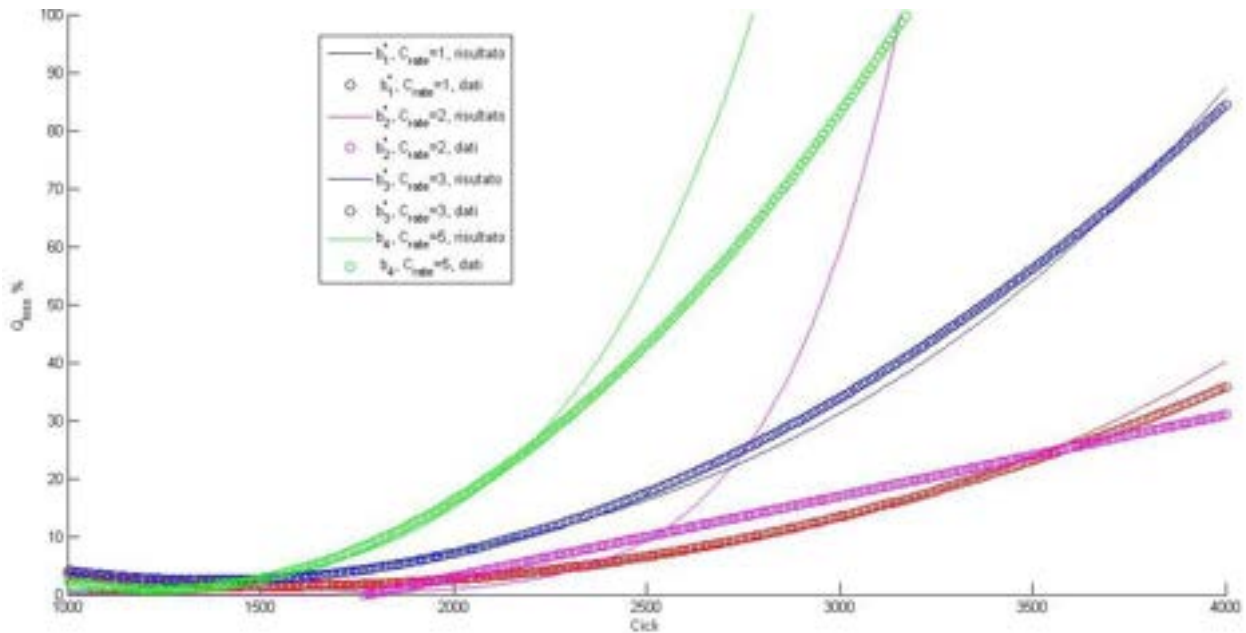


Figura 20.

Si conferma il comportamento anomalo della cella b_2 e infatti la funzione 'dati' non coincide affatto con quella 'risultati'. Anche le funzioni della cella b_4 sono coincidenti per un primo tratto (fino a 2000 cicli circa) poi i comportamenti seguono profili abbastanza diversi. Ricordiamo infatti che l'errore trovato in questo caso è molto grade. Le celle b_1 e b_3 invece hanno un andamento abbastanza simile a quello del modello e $z \approx 3.7$.

5.2 Caso 2: Modello logaritmico.

In questa sezione consideriamo il modello logaritmico (8)

$$\ln(Q_{loss}) = \ln(B) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) + z \ln(n)$$

e procediamo in maniera analoga al caso 1.

Innanzitutto in Figura 21 rappresentiamo la funzione (8) al variare di z nell'intervallo $[0.25, 3]$ con uno step $h = 0.25$

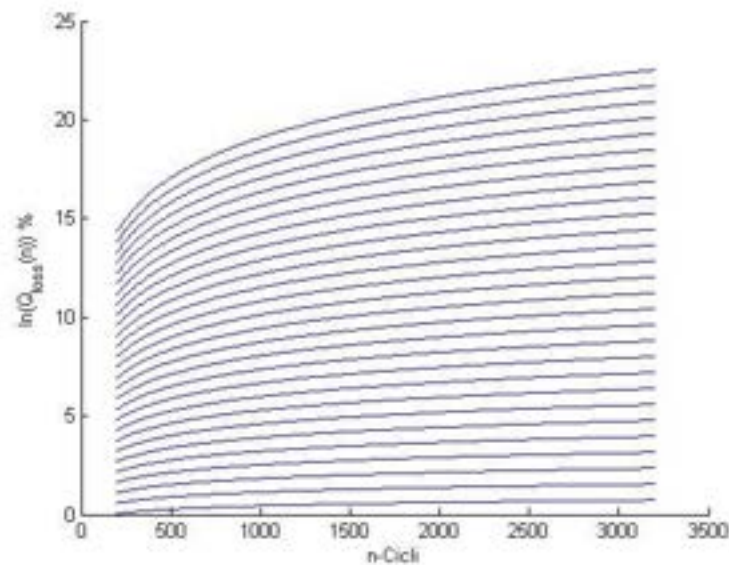


Figura 21. Funzione perdita di capacità $\ln(Q_{loss})$ per $0.25 \leq z \leq 3$

Dopo alcuni tentativi si è notato che la batteria b_4 dà i suoi risultati migliori togliendo anche il secondo dato. Indicheremo questo caso con $\overline{b_4}$. Riportiamo i risultati nella Tabella 18.

Tabella 18.

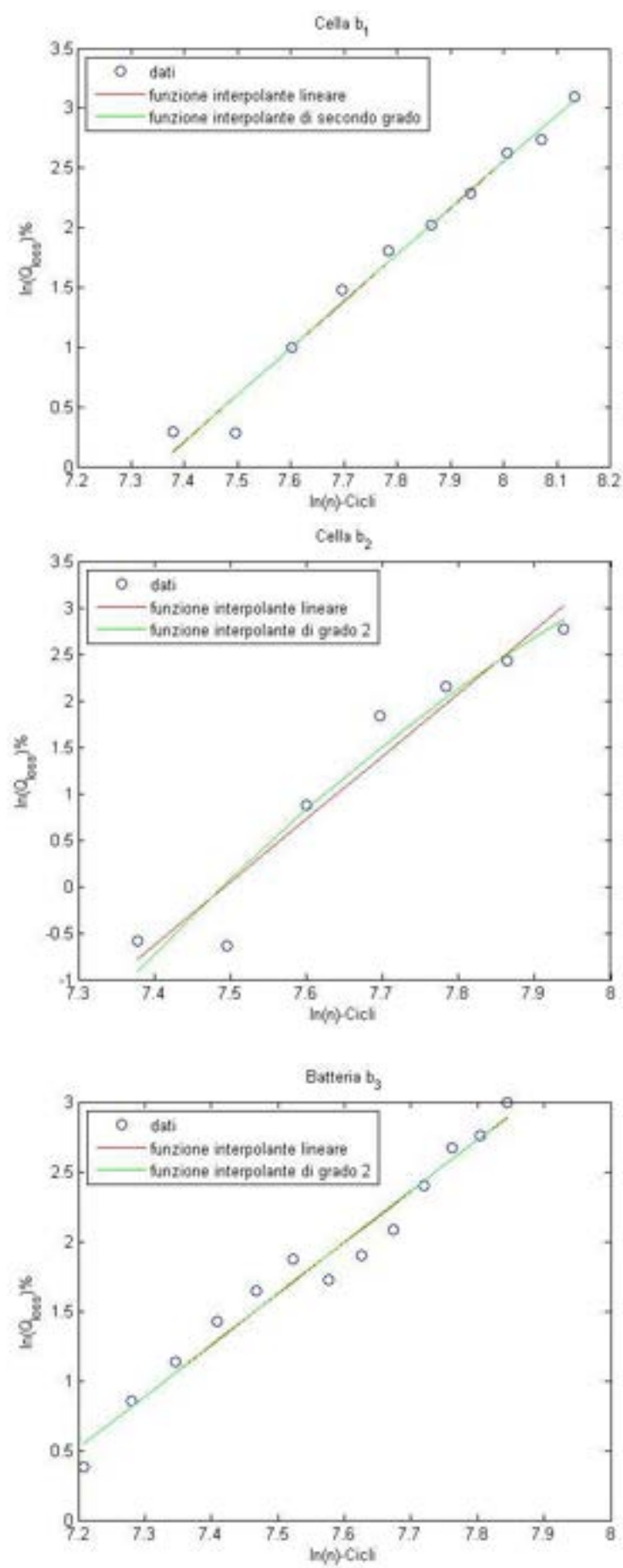
Batteria	C_{rate}	$\ln(B)$	E_a	$\ln(B) - \frac{E_a}{RT}$	z	E_{rr}
b_1	1	2.23970993	67104.9	-23.80	3.240	1.1775
b_1^*	1	2.6	97209.8	-35.15	4.728	0.09221
b_2	2	11.9	157690.6	-49.31	6.565	1.216
b_2^*	2	-6.1	180513.2	-76.11	10.083	0.32452
b_3	3	15.8	114358.3	-28.61	4.026	0.13756
b_3^*	3	5.4	88664.1	-29.05	4.087	0.12488
b_4	5	3.7	77215.8	-26.2331	3.734	2.5579
$\overline{b_4}$	5	6.9	95654.2	-30.26	4.286	0.4406

Abbiamo evidenziato in giallo i valori migliori senza considerare la batteria b_2 per le ragioni precedentemente descritte. Possiamo affermare che il valore di z in media vale $z \simeq 4.4$ ed è leggermente aumentato rispetto a quello ottenuto con il modello classico. Le quantità $\ln(B) - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$ variano in maniera arbitraria. Forse i dati sono troppo rumorosi o forse questo modello non è quello ideale per descrivere la perdita di capacità, al contrario di quanto accade nell'articolo di Wang et al. [5].

5.2.1 Interpolazione.

Riportiamo i dati di $\ln(Q_{loss})$ per le batterie b_1 , b_2 , b_3 e b_4 e le rispettive funzioni interpolanti polinomiali di primo grado in rosso e di secondo grado in verde (Figura 22). Come è stato fatto nel caso precedente, si ripete il procedimento considerando al posto dei dati misurati, i valori calcolati con le funzioni interpolanti.

Poiché, come si nota, non vi è una grande differenza, consideriamo le rette interpolanti riportate in Tabella 19 e i risultati in Tabella 20.



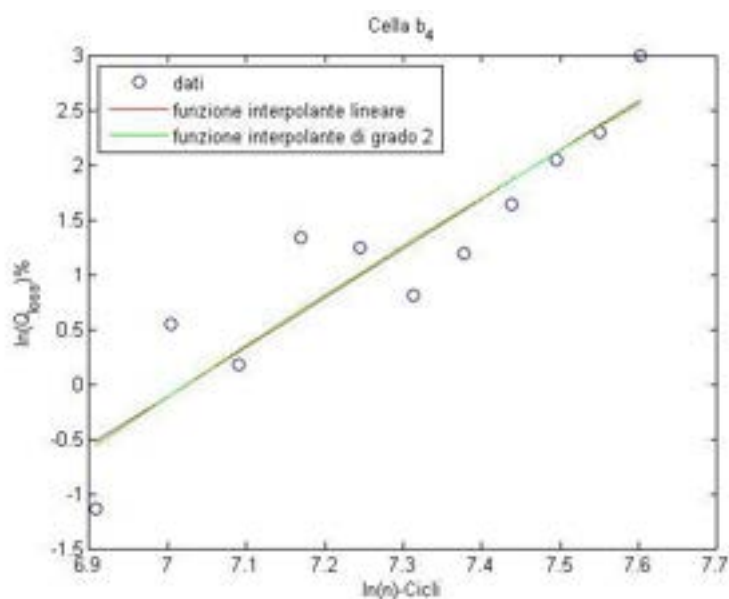


Figura 22.

Tabella 19. Funzioni lineari interpolanti i dati $\ln(Q_{loss})$

Batteria	Retta interpolante
b_1	$r_1(x) = 3.901753688556767 \cdot x - 28.657682731762876$
b_1^*	$r_1^*(x) = 4.100304161500947 \cdot x - 30.232697407901938$
b_2	$r_2(x) = 6.778303171263389 \cdot x - 50.788038643272579$
b_2^*	$r_2^*(x) = 8.218979979033442 \cdot m - 61.855962356215507$
b_3	$r_3(x) = 3.678161771212634 \cdot x - 25.960465119285775$
b_3^*	$r_3^*(x) = 3.685539741487776 \cdot x - 26.001177152109886$
b_4	$r_4(x) = 4.488517546977363 \cdot x - 31.527788875882120$
$\overline{b_4}$	$r_4^*(x) = 5.413206703860542 \cdot x - 38.517851407260352$

Tabella 20. Risultati ottenuti con le funzioni lineari interpolanti

Cella	C_{rate}	$\ln(B)$	E_a	$\ln(B) - \frac{E_a}{RT}$	z	E_{rr}
b_1	1	26.6	142394.0	-28.69	3.902	3.7371e-09
b_1^*	1	-8.7	55649.7	-30.23	4.100	1.0229e-09
b_2	2	-35.7	38933.8	-50.79	6.778	1.1898e-08
b_2^*	2	1.2	144564.8	-54.88	7.401	0.00015481
b_3	3	12.7	99781	-25.96	3.678	3.0891e-09
b_3^*	3	8.4	88779.9	-26.02	3.686	7.2999e-09
b_4	5	-30.2	3494.0	-31.5	4.488	1.8698e-08
b_4^*	5	12.3	130990.2	-38.54	5.413	3.2737e-09

Vediamo infine in Figura 23 la rappresentazione delle funzioni interpolanti i dati $\ln(Q_{loss})$ delle batterie b_1 , b_2 , b_3 , b_4 e le funzioni ottenute considerando il modello (8) implementando i parametri della Tabella 20. Si nota chiaramente che la batteria b_2 ha un comportamento singolare rispetto alle altre. Il fatto che la funzione 'dati' sia coincidente con quella 'risultati' è giustificato dall'errore molto piccolo che si ottiene nel trovare i parametri ottimi.

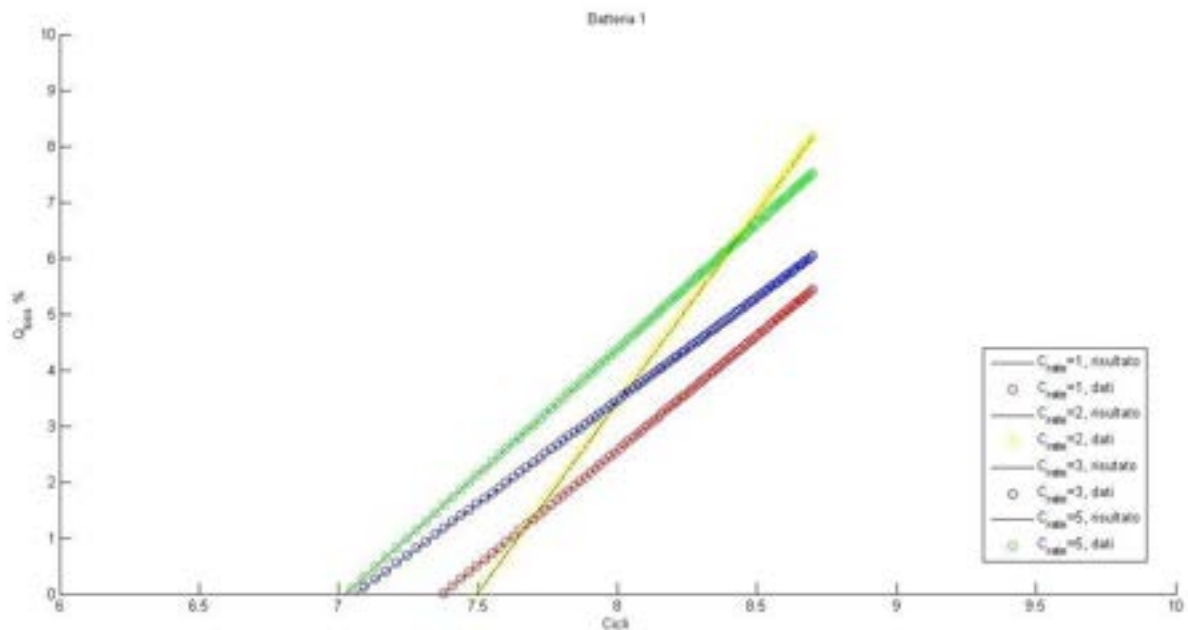


Figura 23

Dopo varie analisi e considerando i vari valori di z possiamo concludere che:

- Il comportamento della cella b_2 non è descritto dal modello e ciò è dovuto dalle anomalie registrate durante i cicli vita;
- Le celle b_1 , b_3 , b_4 hanno $z \approx 4$ anche se quelle che si comportano in maniera più simile sono le celle b_1 e b_3 molto probabilmente perché sono scaricate a C_{rate} minori e i dati sono più stabili;
- L'errore quadratico normalizzato è molto più piccolo nel caso del modello logaritmico quindi è preferibile al modello classico per le successive analisi.

6 Conclusioni

Il lavoro svolto è un'analisi approfondita di due modelli presenti in letteratura per descrivere la perdita di capacità e il numero di cicli che la batteria a Litio può sopportare prima del suo fine vita testati con i dati a disposizione di 6 celle EIG20Ah.

Per prima cosa possiamo dire che combinando il modello

$$\rho\left(\frac{Q}{C_0}\right) = \zeta e^{\theta\left(1-\frac{Q}{C_0}\right)},$$

che descrive il degrado della batteria, insieme alla legge esponenziale

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} e^{\alpha(1-D)}$$

non siamo arrivati a una conclusione accettabile. La funzione che abbiamo derivato per il numero di cicli al variare della C_{rate} non ha minimamente corrispondenza con il comportamento reale delle celle. Come è noto infatti, all'aumentare della C_{rate} , i cicli diminuiscono mentre noi abbiamo ottenuto una funzione crescente.

Successivamente abbiamo considerato i due modelli separatamente. Per quanto riguarda la legge esponenziale

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} e^{\alpha(1-D)}$$

abbiamo indagato sui parametri $N_{cyc,0}$ e α delle celle in esame b_1 , b_5 , b_6 scaricate a diverse profondità di scarica $D_{b_1} = 0.6$, $D_{b_5} = 0.8$, $D_{b_6} = 0.4$.

I dati a disposizione per queste celle sono registrati a due diverse correnti di scarica $C_{rate,1} = 1C$ e $C_{rate,2} = 0.5C$.

È stata utilizzata la funzione *fminsearch* di Matlab che ha trovato i parametri ottimi $N_{cyc,0}$ e α minimizzando l'errore quadratico normalizzato tra il valore della funzione data dal modello e il valore dei dati sperimentali. Abbiamo constatato che il parametro α non è costante come affermato nell'articolo di riferimento [6] ma aumenta con k che definisce la capacità attuale in termini di percentuale di quella iniziale. Le rappresentazioni dei grafici dei dati relativi al numero di cicli in funzione di k per le tre batterie b_1 , b_5 , b_6 sono risultate essere rette 'localmente' parallele e ciò ha suggerito di modificare leggermente il modello in questo modo

$$N_{cyc}(D) = N_{cyc,0} + e^{\alpha(2-D)}$$

Ripetendo lo stesso procedimento con la nuova funzione abbiamo osservato che numero di cicli $N_{cyc,0}$ trovato è abbastanza simile a quello ottenuto con il modello classico anche se non abbiamo i dati relativi a questa quantità e quindi possiamo solo supporre che sia accettabile. Il valore di α invece è risultato essere molto più stabile, quasi costante. In media abbiamo:

- Caso $C_{rate} = 1C$, $\alpha \simeq 4.96$
- Caso $C_{rate} = 0.5C$, $\alpha \simeq 5.20$

Questi valori sono stati calcolati per $k \in [0.7, 1]$ che sono quelli che a noi interessano. Si è visto infatti che per k molto piccoli il valore di α non si mantiene costante.

Infine, utilizzando i dati delle celle b_1 , b_2 , b_3 , b_4 scaricate a stessa profondità di scarica $D = 0.6$ e a C_{rate} crescenti, $C_{rate,b_1} = 1$, $C_{rate,b_2} = 2$, $C_{rate,b_3} = 3$, $C_{rate,b_4} = 5$, abbiamo sottoposto in esame i due modelli equivalenti

$$Q_{loss} = B e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)n^z} \quad \ln(Q_{loss}) = \ln(B) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) + z \ln(n)$$

I risultati ottenuti per la cella b_2 , che ha mostrato un calo delle prestazioni e un rigonfiamento dell'involucro esterno non sono in linea con quelli delle celle b_1 , b_3 , b_4 .

È comunque utile averla inserita nell'analisi perché possiamo supporre che questo parametro sia un indicatore dello stato di salute della batteria. D'altronde, le batterie e i dati in esame non sono molti, quindi sicuramente bisognerebbe approfondire questo aspetto.

In aggiunta, il comportamento della batteria b_4 si distacca un po' da quello delle batterie b_1 e b_3 ; infatti il valore di z trovato è maggiore rispetto a quelli ottenuti per le altre due. Se si fa riferimento al grafico che confronta le funzioni 'risultato', che sono quelle ottenute implementando i valori trovati con *fminsearch* e le funzioni 'dati', che sono quelle avute interpolando i dati sperimentali si nota, nel caso della batteria b_4 , che c'è corrispondenza solo per i primi 2000 cicli. Si può pensare che la causa sia l'elevata C_{rate} e che il modello non sia valido per tutto il ciclo vita della batteria.

Non possiamo dire nulla invece sugli altri due parametri B ed E_a poiché non abbiamo trovato nessuna legge che descriva la loro dipendenza dalla C_{rate} .

I modelli trattati nel presente lavoro e in generale quelli scoperti finora, sono in grado di descrivere la capacità solo dal momento in cui inizia a diminuire. Questo fatto limita l'analisi a una parte dei dati a disposizione perché nel nostro caso le celle hanno un aumento di capacità per i primi 1000 cicli circa. Si dovrebbe pertanto derivare un modello che riesca a descrivere anche l'evoluzione iniziale della capacità.

È inoltre importante sottolineare che non è stato possibile perseguire l'idea originale di utilizzare il filtro di Kalman per la progettazione di un modello predittivo della perdita di capacità. L'analisi effettuata ha mostrato infatti che, per la tipologia di batterie prese in esame, i modelli descrittivi di evoluzione dello stato di carica e della capacità non sono sufficientemente attendibili e coerenti con i dati sperimentali.

In conclusione, per poter progettare uno schema predittivo accurato, è prima necessario condurre ulteriori ricerche e approfondimenti con l'obiettivo di derivare un modello descrittivo di evoluzione più avanzato che sia coerente con i dati sperimentali a disposizione.

7 Riferimenti bibliografici

- [1] N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, “Definizione della procedura sperimentale di invecchiamento delle celle litio-ione”, Report RDS/PAR2015/194.
- [2] 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/PAR2017/163.
- [3] Corradini L. Carli-L. Michelusi, N. “Energy management policies for harvesting-based wireless sensor devices with battery degradation”, IEEE Transactions on Communications, 2013
- [4] Chunyu D. et al. Yingzhi, C. “Multi-stress factor model for cycle lifetime prediction of lithium ion batteries with shallow-depth discharge.” Journal of Power Sources 279 (2015),123-132, 2015.
- [5] Liu P. Hicks-G J. Sherman E. Soukiazian S. Wang, J. “Cycle-life model for graphite-lifepo cells”, Journal of Power Sources 196 (2011) 3942–3948

8 Abbreviazioni ed acronimi

- Libs: batterie Litio-ione;
- $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$: celle (o batterie) in esame.
- C_{rate} : indica il rapporto fra l’intensità di una corrente applicata o estratta da una batteria rispetto all’intensità di corrente necessaria per scaricare la batteria in un’ora;
- C_0 : capacità iniziale della batteria;
- D : depth of discharge, indica la profondità di scarica, ovvero quanta parte della carica totale è stata estratta dalla batteria. Si esprime generalmente come percentuale;
- Q : stato di carica della cella;
- T_n : tempo di durata del ciclo n-esimo;
- T_s : tempo di scarica di un ciclo;
- T_c : tempo di carica di un ciclo;
- N_{cyc} : numero di cicli che la batteria esegue prima del suo EOL;
- $N_{cyc,0}$: numero di cicli a $D = 1$;
- EOL: end of life, fine vita di una batteria;
- k : rapporto tra la capacità in un dato momento (a un particolare numero di ciclo) e la capacità iniziale;
- B : fattore pre-esponenziale;
- E_a : energia di attivazione;
- T : temperatura (Kelvin);
- R : costante dei gas;
- p_0 : vettore di inizializzazione dei parametri da trovare;
- Q_{loss} : percentuale di perdita di capacità in funzione dei cicli

CURRICULA DEL GRUPPO DI STUDIO

Andrea CRISTOFARO

Andrea Cristofaro è stato in servizio come Ricercatore di Automatica presso la Scuola di Scienze e Tecnologie dell'Università di Camerino fino a luglio 2018, e dal 1 settembre 2018 è Professore Associato di Cibernetica presso il Department of Technology Systems, University of Oslo, Norvegia.

La sua attività di ricerca è dedicata al controllo ottimo e alla stima ottima di sistemi dinamici deterministici e stocastici, al controllo di sistemi robotici e all'identificazione di guasti.

È stato docente di numerose discipline presso i corsi di laurea triennale e magistrale in Matematica, Ingegneria e Informatica, tra cui *algebra lineare*, *analisi funzionale*, *controlli automatici*, *controllo ottimo*, *sistemi lineari*.

È autore di circa 80 pubblicazioni scientifiche su riviste di alto livello e in conferenze internazionali. È inoltre membro del comitato editoriale delle riviste *Journal of Engineering* e *International Journal of Control, Automation and Systems*.

Laura AQUILANTI

Laura Aquilanti si è laureata in Matematica e Applicazioni il 6 dicembre 2017 presso l'Università di Camerino con il massimo dei voti ed attualmente è iscritta al corso di dottorato 'Modelli matematici per l'ingegneria' presso l'Università La Sapienza di Roma.