



Ricerca di Sistema elettrico

# Modello matematico di stima della vita di una batteria in funzione di varie condizioni di stress

N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci

Report RdS/PTR(2019)/102

## MODELLO MATEMATICO DI STIMA DELLA VITA DI UNA BATTERIA IN FUNZIONE DI VARIE CONDIZIONI DI STRESS

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

Dicembre 2019

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"*

Work package: *"WP1 - Accumulo elettrochimico"*

Linea di attività: *LA12 - Studi sull'invecchiamento delle batterie 1*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Procini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 FENOMENI DI INVECCHIAMENTO DELLE BATTERIE LITIO-IONE.....	6
2.1 PROVE VITA PER LE CELLE LITIO-IONE.....	9
2.1.1 <i>Procedura di prova per cicli vita</i> .....	12
2.1.2 <i>Procedura per il test di misura della capacità</i> .....	13
3 MODELLAZIONE DEL COMPORTAMENTO DELLE CELLE.....	14
3.1 CAPACITÀ PREDITTIVA DEL MODELLO ANALITICO.....	15
3.2 MODELLO DI MARKOV CON PROBABILITÀ DI TRANSIZIONE DIPENDENTE DAL NUMERO DI CICLI.....	17
3.2.1 <i>Stress multipli</i> .....	24
3.2.2 <i>Capacità predittiva del modello</i> .....	25
4 CELLE NMC- LTO.....	32
4.1 CONFRONTO CON ALTRI MODELLI DI INVECCHIAMENTO PROPOSTI IN LETTERATURA.....	36
5 CONCLUSIONI.....	38
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	40

## Sommario

Il lavoro svolto durante la presente annualità rappresenta un ulteriore sviluppo delle ricerche portate avanti all'interno del piano della Ricerca di Sistema Elettrico negli ultimi tre anni e che riguardano l'impatto di alcuni fattori esterni di funzionamento, quali corrente e profondità di scarica, sulla durata di vita di alcune celle, con lo scopo di costruire un modello che possa descrivere l'andamento della capacità nei vari casi. In particolare, è stato ripreso e ampliato un modello proposto nel PAR 2017, basato su un modello più semplice di catene di Markov. Il nuovo modello ottenuto (indicato nel lavoro come "Markov modificato", MM) non è assimilabile ad un processo di Markov, in quanto la probabilità di transizione varia al variare del numero di cicli effettuati dalla cella, pur conservando una struttura matematica simile. Il modello MM è ovviamente più complesso del modello di Markov originale, ma riesce a riprodurre il brusco calo di capacità che avviene in prossimità della condizione di fine vita (80% del valore nominale della capacità) per le celle analizzate. Oltre a questo, è stata valutata la capacità di questo modello di predire l'andamento della capacità per una cella litio-ione con nichel-manganese-cobalto (NMC) al catodo e grafite all'anodo, sottoposta ad un ciclo di vita in cui sono presenti diversi fattori di invecchiamento, utilizzando i risultati ottenuti per le celle sottoposte a singoli fattori di invecchiamento.

Sono state inoltre riportati i risultati preliminari su delle celle Li-ione con tecnologia al titanato di litio (LTO) per l'anodo. Le celle sono state costruite su commissione, ma hanno mostrato una eccessiva variabilità nelle prestazioni dopo la formazione, che ha portato ad un restringimento notevole del campione a disposizione. Anche per queste celle, è stata valutata la validità del modello MM, comparata con altri modelli proposti in letteratura.

## 1 Introduzione

Il presente lavoro si inquadra nell'ambito del WP1 "Accumulo elettrochimico" del piano triennale per la ricerca. In particolare, la predisposizione e la realizzazione di opportuni set di prove sperimentali per verificare la capacità di un modello matematico, sviluppato sulla base dei dati sperimentali accumulati negli anni precedenti, di stimare la durata di vita di una batteria (a livello di cella) in base all'incidenza dei diversi fattori di stress e alla loro correlazione sull'invecchiamento delle celle.

L'esigenza di un modello predittivo nasce in fase di progettazione dei sistemi di accumulo. Inoltre, generalmente gli utenti finali gradirebbero sapere qual è la durata residua di una batteria, anche per ridurre l'ansia sulla durata e sulla sicurezza della batteria. La previsione del degrado della capacità, e più in generale dei comportamenti legati all'invecchiamento della batteria, è inoltre utile in fase di progettazione per favorire il miglioramento dell'efficienza e dell'affidabilità dei sistemi energetici.

Prevedere la traiettoria di invecchiamento della batteria è tecnicamente difficile perché il degrado della batteria è un processo non lineare complesso con reazioni fisiche e chimiche accoppiate e la durata della batteria dipende fortemente dalle condizioni esercitate sulla stessa durante l'applicazione. Una delle soluzioni più semplici per ottenere la traiettoria di degrado della capacità della batteria è quella di condurre esperimenti diretti in una specifica condizione di carico. Tuttavia, questa soluzione richiede generalmente un tempo sperimentale piuttosto lungo di diversi mesi o addirittura anni. D'altro canto, i test accelerati devono essere opportunamente ricalibrati per essere applicati all'invecchiamento di celle in condizioni normali secondo dei protocolli non banali [1].

Per ottenere previsioni efficaci sull'invecchiamento della batteria, anche per le applicazioni on-line, il punto di partenza sono le traiettorie di degrado esistenti, a cui possono essere applicati vari algoritmi per estrarre la tendenza al degrado della batteria nel tempo, in modo che le previsioni future possano essere fatte con un ragionevole grado di fiducia. Esistono molti algoritmi per queste previsioni, come ad esempio quelli basati sull'intelligenza artificiale o quelli basati sui filtri, molto utili nelle previsioni on-line [2]. Esistono poi approcci di previsione basati sull'adattamento dei dati di invecchiamento raccolti che vengono utilizzati in un modello di degrado ragionevole. Successivamente, è possibile prevedere il livello di degrado della batteria in vari periodi usando il modello stabilito. Un tipo di modello efficace è rappresentato dalla classe dei modelli basati sulla fisica e chimica dei sistemi di accumulo, che usano diverse equazioni differenziali parziali per spiegare direttamente i comportamenti di invecchiamento della batteria. Questi modelli sono solitamente molto accurati, ma sono anche generalmente molto dispendiosi in termini computazionali. In alternativa, vengono spesso adottati modelli empirici come il modello a singolo esponenziale, il modello a doppio esponenziale, il modello lineare o quello polinomiale. Comune questi modelli empirici, avendo una forma matematica esplicita, sono facili da implementare però tendono ad essere sensibili al rumore, soprattutto quando i dati di allenamento sono limitati.

L'analisi dell'invecchiamento a livello di cella è una delle prassi fondamentali per la progettazione riuscita e affidabile dei sistemi di accumulo di energia di grande formato basati sulla tecnologia agli ioni di litio. Idealmente, il modello di invecchiamento dovrebbe essere valido per qualsiasi condizione reale. Il modello dovrebbe inoltre essere sviluppato in base all'analisi delle diverse cause che influiscono sull'invecchiamento, vale a dire stress o fattori di impatto quali: SOC, temperatura, DOD, velocità corrente ( $C_{rate}$ ) e Ampere-ora (Ahthroughput) o numero di cicli, opportunamente definiti.

Nel presente lavoro, abbiamo preso in considerazione un modello presentato nel PAR2017 e, sulla base dei dati raccolti, abbiamo apportato delle modifiche e ne abbiamo verificato la capacità di predizione. Le procedure di prova vita sono incentrate su celle litio-ione NMC-grafite, ma sono state estese anche a celle con tecnologia del tipo titanato di litio all'elettrodo negativo ed NMC all'elettrodo positivo.

## 2 Fenomeni di invecchiamento delle batterie litio-ione

Negli ultimi due decenni le batterie sono diventate una parte importante del nostro stile di vita, dall'elettronica portatile ai veicoli elettrici e, più recentemente, all'integrazione di energia rinnovabile nella rete elettrica. Oltre ai risultati ottenuti con l'obiettivo di aumentare densità di energia e potenza, sono stati fatti molti sforzi per comprendere i processi di degrado intrinseco che si verificano durante la vita di servizio e che portano a un continuo deterioramento dello stato di salute della cella, quali la perdita di capacità o l'incremento della resistenza interna. Il degrado della batteria è influenzato da molti fattori, sia a livello di singola cella che a livello di assemblaggio, e i loro effetti sono spesso correlati. Man mano che il sistema viene assemblato, partendo da singole celle fino a moduli e pacchi batteria, le possibili cause di stress per le batterie aumentano e il loro accoppiamento si intensifica. È quindi fondamentale comprendere il fenomeno dell'invecchiamento il prima possibile nella catena della complessità.

A livello di singola cella, i fattori di degradazione hanno origini termodinamiche e cinetiche. Le variazioni delle proprietà iniziali della cella sono influenzate dall'ambiente (ad es. temperatura o pressione) e dal ciclo di lavoro (ad es. tensione, intensità di corrente, ecc.) [3],[4]. Le batterie si deteriorano anche quando non vengono utilizzate (il cosiddetto "invecchiamento da calendario"). Al contrario, l'invecchiamento ciclico si riferisce all'invecchiamento dovuto al ciclo continuo di carica/scarica della batteria. L'invecchiamento da calendario si verifica inevitabilmente durante la durata della batteria, indipendentemente dalla modalità operativa, e tutti i fattori dell'invecchiamento del calendario influiscono anche sull'invecchiamento ciclico. Quest'ultimo, tuttavia, è influenzato da fattori aggiuntivi, quali l'intensità di corrente e la profondità di scarica dei cicli. Questi fattori di invecchiamento agiscono in maniera tale che gli effetti non sono linearmente correlati, il che complica notevolmente la comprensione e la descrizione del processo di invecchiamento.

Esistono diversi meccanismi di invecchiamento e per facilitare la loro comprensione e interpretazione, sono comunemente raggruppati in tre diverse modalità di degrado:

- perdita di conducibilità (CL);
- perdita di materiale attivo (LAM), dovuto a processi di degradazione che determinano una riduzione nell'utilizzo del materiale dell'elettrodo attivo;
- perdita della scorta di litio (LLI), causato da reazioni collaterali che consumano irreversibilmente una porzione del litio disponibile nella cella.

La CL include il degrado delle parti elettroniche della batteria, come ad esempio la corrosione del collettore di corrente o la decomposizione del legante. La LAM è correlata alle trasformazioni strutturali del materiale attivo e alla decomposizione degli elettroliti, quali l'ossidazione dell'elettrolita, il gradiente di intercalazione nelle particelle attive e il disturbo della struttura cristallina. La LLI è attribuita alla variazione del numero di ioni di litio disponibili per i processi di intercalazione e de-intercalazione della cella elettrochimica quali la decomposizione degli elettroliti, la placcatura di litio e la formazione di granuli di ioni di litio.

Alcuni meccanismi di degrado sono causati dall'azione meccanica dello spostamento, intercalazione e de-intercalazione degli ioni: nei materiali attivi agli elettrodi, l'inserimento/estrazione degli ioni di litio è, in generale, accompagnato da deformazione locale e variazione di volume dei materiali. A causa delle intrinseche condizioni di lavoro di non equilibrio delle celle, questa deformazione è disomogenea all'interno del materiale, e causa un elevato stress interno che alla fine porta a fratture, frammentazioni o polverizzazioni. A causa di una perdita di contatto con gli agenti conduttivi o con l'elettrolita, i materiali attivi possono diventare parzialmente inattivi, contribuendo così alla perdita della capacità complessiva e alla perdita di potenza e favorendo la frattura o la de-laminazione all'interfaccia elettrodo/elettrolita. In Tabella 1 è riportata una sintesi dei meccanismi di degrado e delle possibili cause.

Il degrado può essere misurato attraverso la perdita progressiva della capacità (che si traduce in una diminuzione dell'autonomia della carica) e l'aumento della resistenza interna, che porta ad una diminuzione della potenza erogata. Il fatto che le perdite di prestazioni siano progressive pone il problema della definizione di fine-vita (EOL, End of Life) per le batterie Li-ione. Nel presente lavoro, la condizione di EOL è fissata alla riduzione del 20% della capacità iniziale in accordo con lo standard ISO 12405-2

“Electrically propelled road vehicles -- Test specification for lithium-ion traction battery packs and systems -  
- Part 2: High-energy applications”.

Esistono inoltre dei fattori di rischio nel funzionamento delle batterie:

- Alte temperature: accelerano le reazioni collaterali, tra cui i tassi di crescita dello strato di interfaccia solida di elettrolita (SEI) sull'anodo, con conseguente aumento della resistenza della cella e della LLI [3], favoriscono la dissoluzione dei metalli dal catodo e la decomposizione elettrolitica. Temperature estremamente elevate possono scatenare una "fuga termica", che porta all'incendio della cella.
- Basse temperature: rallentano il trasporto di ioni di litio in entrambi gli elettrodi e nell'elettrolita. Laddove l'elettrolita incontra l'elettrodo di grafite, i tentativi di carica rapida a basse temperature possono creare un ammasso di ioni di litio. Ciò può causare la placcatura (locale) di litio della grafite. La placcatura di litio disomogenea continua alla fine causerà la crescita di dendriti di litio, che possono penetrare nel separatore e cortocircuitare la cella.
- Sovraccarica / scarica: quando una cella viene sovraccaricata, il catodo viene sovra-de-litiato (nessun litio attivo disponibile) e l'anodo viene sovralimentato (non c'è più "spazio" per il litio). Il materiale catodico soffre di un cambiamento strutturale irreversibile quando è eccessivamente de-litiato, seguito dalla dissoluzione degli ioni metallici di transizione e dalla decomposizione del materiale attivo. La decomposizione dell'elettrolita e un aumento significativo della resistenza interna totale sono stati riscontrati durante il processo di sovraccarica. La sovraccarica della cella può generare un calore significativo sia a causa del riscaldamento per effetto Joule sia per il calore generato da una serie di reazioni collaterali che avvengono su entrambi gli elettrodi. Durante la scarica eccessiva, il potenziale dell'anodo aumenta in modo anomalo, il che porta alla dissoluzione anodica del collettore di corrente in rame (Cu) e alla formazione di ioni  $Cu_2^+$ . Al momento della ricarica, la reazione inversa può formare dendriti di rame, che possono provocare un corto circuito interno.
- Correnti elevate: correnti di carica e scarica eccessive possono causare un sovraccarico e una scarica localizzati, portando alle stesse reazioni di degradazione del sovraccarico e della scarica eccessivi generalizzati. Le correnti elevate comportano una maggiore dispersione di calore, che può aumentare la temperatura della cella e contemporaneamente i tassi dei processi di invecchiamento. Per gli anodi in grafite, la carica rapida provoca anche una placcatura metallica del litio a causa della limitata capacità della grafite di accettare ioni di litio ad alti tassi.
- Sollecitazioni meccaniche: le celle sono sottoposte a sollecitazioni da fonti diverse, come ad esempio l'espansione del materiale dell'elettrodo durante il funzionamento, l'evoluzione di gas in celle vincolate meccanicamente oppure la presenza di un carico esterno durante il servizio. Le sollecitazioni più elevate tendono ad essere generate nelle particelle di elettrodi vicino al separatore, dove è più probabile che si verifichino crepe e fratture. Quando lo stress supera un certo limite, l'elettrodo subisce un guasto materiale, associato a crepe o fratture. Ciò si traduce in un significativo degrado delle prestazioni delle celle con conseguente perdita di capacità.

Questi fattori portano di solito alla morte improvvisa della batteria e non verranno presi in considerazione nel presente studio.

Comprendere l'impatto dei fattori dell'invecchiamento è anche essenziale per sviluppare strumenti diagnostici e prognostici affidabili. I metodi basati sui dati si basano in gran parte sulla quantità e sulla qualità dei dati sperimentali sull'invecchiamento, ma in pratica è impossibile testare le batterie in tutta la gamma di potenziali condizioni operative. Per un'applicazione specifica, alcuni dei fattori di stress possono svolgere ruoli più importanti nell'invecchiamento della batteria rispetto ad altri e quindi una relazione quantitativa tra condizioni operative, fattori di stress e processi di invecchiamento deve essere focalizzata su quelli con il maggiore impatto.

**Tabella 1: principali meccanismi di degrado nelle batterie al litio, elaborato da [1], [4], [5].**

Fattore esterno	Elettrodo	Meccanismo di invecchiamento	Effetti elettrochimici	Conseguenze	DM	Ridotta da
Temperatura alta	NE	Decomposizione dell'elettrolita	Crescita del SEI	PP	LLI	Additivi per la stabilizzazione del SEI
			Intasamento dei micro-pori	PP & PC	LLI	
	Dissoluzione dei metalli di transizione	Dissoluzione del SEI	Dissoluzione del SEI	PP & PC	LAM	
			Precipitazioni di nuove fasi	PP	LAM	
Temperatura bassa	PE	Ossidazione dell'elettrolita	Formazioni di dendriti	PP	LAM	Pretrattamento del collettore di corrente
			Generazione di gas	PC	LAM	
	Decomposizione dell'elettrodo	Crescita di interfase solida permeabile	Precipitazione di nuove fasi	PP & PC	LAM	
			Formazione di SEI	PP & PC	LLI	
Alte velocità di scarica	NE	Placcatura del litio metallico. Gradienti di tensione per intercalazione (durante i cicli). Formazione di grani di Litio.	Crescita di dendriti	PP & PC	LLI	Diminuzione della finestra di tensione operativa
			Perdita di siti interstiziali	PP & PC	LLI	
			Perdita di siti interstiziali	PP & PC	LAM	
Scariche profonde	NE	Corrosione del collettore di corrente	Formazione di SEI.	PP & PC	LLI	Pretrattamento del collettore di corrente
			Esfoliazione della grafite	PP	LAM	
			Isolamento dei materiali attivi	PP	LAM	
	Aumento della RI	Distribuzione disomogenea della corrente e della tensione	Formazione e crescita di SEI.	PC	LLI	
			Formazione e crescita di SEI.	PP	CL	
PE	Disordine nella struttura cristallina. Decomposizione del binder	Cambiamento di fase.	Perdita di conducibilità.	PP & PC	LAM	
			Perdita di conducibilità.	PP	CL	

Cariche prolungate	NE	Decomposizione del binder.	Perdita di conducibilità.	PC	CL	Scelta del binder
		Dissolvimento dei metalli di transizione.	Precipitazione di nuove fasi.	PP	LAM	Additivi per la stabilizzazione del SEI
		Co-intercalazione del solvente	Crescita di dendriti.	PP	LAM	
			Cambiamenti di fase.	PP & PC	LAM	
Profondità di scarica grande ( $\Delta DOD > 70\%$ )	PE	Decomposizione dell'elettrodo.	Crescita del SEI.	PP & PC	LLI	
			Dissolvimento dei metalli di transizione.	Precipitazione di nuove fasi.	PP	LAM
				Esfoliazione dei materiali attivi.	PC	LAM
	PE & NE	Gradienti di tensione per intercalazione nelle particelle attive.	Generazione di gas.	PC	LAM	
			Cambiamenti di fase.	PP & PC	LAM	
			Cambiamenti di volume.	PC	LAM	
Elevato numero di cicli <sup>1</sup>	PE & NE	Disordini nella struttura cristallina.	Cambiamenti di fase.	PP & PC	LAM	
			Crescita del SEI.	PP & PC	LLI	
			Cambiamenti di fase.	PP & PC	LAM	
	PE & NE	Gradienti di tensione per intercalazione nelle particelle attive.	Rotture nelle particelle di MA	PP	LAM	
			Cambiamenti di fase.	PP & PC	LAM	
			Cambiamenti di fase.	PP & PC	LAM	

## 2.1 Prove vita per le celle litio-ione

I test a cui vengono sottoposte le batterie per indagare l'influenza dei diversi parametri sull'invecchiamento sono in generale prove di vita accelerate, in cui le batterie sono sottoposte a cicli di carica e scarica continui in ambienti controllati. Queste prove vita richiedono in ogni caso un grande impegno di macchine e di tempo.

<sup>1</sup> Equivalenti ad una decrescita dei 2/3 della capacità iniziale o ad un pari incremento della resistenza interna rispetto al valore iniziale.

La campagna ENEA sulle prove è stata avviata nel 2015 e le attrezzature utilizzate e gli schemi sperimentali proposti sono descritti dettagliatamente nel relativo report della ricerca di sistema [6]. Nel seguito riassumeremo brevemente il protocollo sperimentale.

Lo scopo delle prove è indagare l'effetto di alcuni fattori esterni sulla durata di vita delle batterie. In particolare, sono state eseguite delle prove vita variando l'intensità della corrente e la profondità di scarica. Nella Tabella 2 è riportato il prospetto sintetico delle prove di invecchiamento eseguite. Poiché in letteratura c'è unanimità sull'andamento dell'influenza della temperatura sull'invecchiamento delle celle, e poiché la disponibilità di strumentazione imponeva una restrizione sul numero di prove vita effettuabili, questo fattore di stress, seppur fondamentale nell'invecchiamento delle celle, è stato tenuto costante. Al fine di accelerare il degrado delle prestazioni delle celle, si è scelto di effettuare le prove vita alla temperatura (dell'ambiente di prova) fissa di 35 °C. I cicli si intendono in equilibrio di quantità di carica erogata/accumulata e l'intensità di corrente di carica è fissata a  $C_{rate}= 0,5$ .

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

**Tabella 2: Prove vita e frequenza dei test periodici di controllo del decadimento delle prestazioni**

	T=35 °C corrente di carica 0,5 C		T=20 °C
Num. Batteria	Corrente di scarica (C-rate)	SOC <sub>iniziale</sub> -SOC <sub>finale</sub>	Intervallo fra test (n.cicli)
1	1 C	80-20	200
2	2 C	80-20	200
3	3 C	80-20	100 <sup>2</sup>
4	5 C	80-20	100
5	1 C	90-10	160
6	1 C	70-30	320
7	5 C	70-30	320
8	3 C	90-10	160
9	3C@80%DOD, 2C@60%DOD	90-10, 70-30	90

I test sono stati eseguiti su celle EiG PLB C020 20Ah, che sono batterie litio-ione-polimero con una tecnologia NMC al catodo, grafite all'anodo, e una struttura a busta ("pouch cell") (vedi Figura 1).

Le principali caratteristiche elettriche e di funzionamento di queste celle sono riportate in Tabella 3. Le nostre prove si collocano all'interno dei limiti indicati dal costruttore nel datasheet.

<sup>2</sup> Ad eccezione del primo test avvenuto dopo 200 cicli



Figura 1: Cella EiG PLB C020

Tabella 3: Principali caratteristiche delle celle EiG PLB C020

Caratteristiche elettriche e Condizioni di funzionamento					
			<b>Voltaggio nominale</b>	<b>3.65 V</b>	
				20 Ah	
			<b>Energia specifica</b>	174 Wh/Kg	
			<b>Densità di energia</b>	370 Wh/L	
			<b>Potenza specifica (DoD 50%, 10 sec)</b>	2300 W/kg	
			<b>Densità di potenza (DoD 50%, 10 sec)</b>	4600 W/L	
<b>Condizioni di carica</b>		<b>Condizioni di scarica</b>		<b>Temperature di funzionamento</b>	
Metodo di carica <sup>3</sup>					
Voltaggio max.	4,15 V	Voltaggio minimo	2,5 V	Temperatura di carica	0°C / +40°C
Corrente di carica <sup>3</sup>					
		Max corrente in scarica (picco < 10 sec)	10 C		
Cycle life a 25°C (1 C carica/ 1 C scarica, 100%DoD): 1000 cicli all 80% della capacità nominale					

L'apparecchiatura utilizzata per le prove vita è descritta in maniera sintetica nella Tabella 4. In particolare, sono riportate le principali caratteristiche ed il campo di funzionamento dei convertitori AC/DC bidirezionali (ciclatori) usati sia nella fase di formazione delle celle che per l'esecuzione delle prove vita e dei test di capacità e di resistenza interna, e delle camere climatiche in cui sono state condotte le prove vita e i test.

Tabella 4: Descrizione sintetica della strumentazione di laboratorio utilizzata

Apparecchiature Prova Accumulatori (Ciclatori)
--

<sup>3</sup> Valori e metodi raccomandati

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

Per ogni cella sottoposta a test, si è provveduto ad eseguire i passi sottoelencati:

- 1) Ispezione iniziale
  - 2) Formazione elettrica
  - 3) Cicli vita e test periodici
  - 4) Ispezione finale
- 1) **Ispezione iniziale:** la procedura include un'ispezione visiva, per verificare l'assenza di danneggiamenti della cella visibili dall'esterno e la corrispondenza delle caratteristiche fisiche con quelle fornite dal costruttore. Nel nostro caso, su nessuna delle celle testate sono stati rilevati danneggiamenti o difformità dalle caratteristiche fisiche fornite nel datasheet.
  - 2) **Formazione elettrica:** si esegue una sequenza di cicli standard (scarica a corrente costante (CC) a C/2, pausa 1 ora, carica corrente costante-tensione costante (CC-CV) con corrente a C/2 e pausa 1 ora) che termina quando la capacità di scarica relativa a due scariche consecutive non varia più del 3% del valore della capacità nominale. La procedura garantisce che le celle abbiano raggiunto un'adeguata stabilizzazione delle prestazioni, prima di iniziare l'effettiva sequenza di prova.
  - 3) **Cicli vita e test periodici:** dettaglio nel seguito.
  - 4) **Ispezione finale:** consistente nel controllo di eventuali danneggiamenti e deformazioni che siano avvenuti durante le prove. Delle batterie analizzate, solo la batteria n. 2 ha presentato una variazione di forma, dovuta ad un rigonfiamento dell'involucro. Lo spessore della cella è passato dal valore iniziale di 7,2 mm a quello finale di 10,4 mm, con una variazione percentuale del 40% circa. Dopo la sospensione delle prove vita, non si è verificato nessun ulteriore aumento del rigonfiamento, né una regressione dello stesso.

### 2.1.1 Procedura di prova per cicli vita

Nel corso delle prove sono misurati e registrati diversi parametri, fra i quali ci sono: data ed ora; tempo di prova; tensione batteria, corrente, capacità ed energia della batteria; temperatura dell'ambiente di prova e della batteria. I parametri sono misurati e registrati con una frequenza sufficientemente elevata da acquisirne tutte le variazioni rilevanti e renderle disponibili per l'ulteriore elaborazione dei dati. A seconda

della tecnologia del ciclatore utilizzato, la rilevazione avviene ad una frequenza stabilita per ogni fase e/o quando la variazione di alcuni parametri è superiore ad un certo limite. I dispositivi di misura soddisfano i seguenti requisiti minimi:

**Tabella 5. Accuratezza di misura.**

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

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

Per assicurare che le condizioni iniziali delle prove siano sempre uguali, all'inizio di ogni prova viene eseguito un ciclo standard realizzato alla stessa temperatura a cui si eseguono le prove vita ( $T=35^{\circ}\text{C}$ ).

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

Le prove vita (riportate in Tabella 2) si possono suddividere in: prove vita per la corrente di scarica (celle dalla 1 alla 4); prove vita per la profondità di scarica (celle 5 e 6) e prove miste (celle 7 e 8). Per tutte le prove, lo stato di carica medio ( $\text{SOC}_{\text{medio}}$ ) della batteria è fissato a pari al 50% della capacità della batteria.

Le prove vita per la corrente di scarica sono state realizzate per 4 valori di intensità di corrente di scarica:  $I=C_{\text{rate}}$ , dove  $C_{\text{rate}} = (1, 2, 3, 5)$ . Le celle vengono ciclizzate fissando la variazione della profondità di scarica a  $\text{DOD}=60\%$  ( $20\% \leq \text{SOC} \leq 80\%$ ), e la corrente di carica è fissata a  $I=0,5C$ .

Dopo una fase iniziale di stabilizzazione termica, la cella è sottoposta ad un ciclo standard seguito da una pre-scarica che la porta alla condizione iniziale di  $\text{SOC}=80\%$ . La cella è quindi sottoposta ad  $N/2$  cicli vita, dopo i quali viene eseguito un test intermedio di capacità (2.1.2) a  $T=35^{\circ}\text{C}$ , seguita da una pre-scarica CC a  $I=0,5C$  che riporta la cella allo  $\text{SOC}=80\%$ . Questo ciclo serve a riequilibrare la cella dal punto di vista energetico. Dopo aver effettuato il test intermedio vengono eseguiti altri  $N/2$  cicli giornalieri equivalenti ai primi (i valori di  $N$  per le singole celle sono riportati in Tabella 2).

Per quanto riguarda le prove vita per misurare gli effetti della profondità di scarica, i valori selezionati per la variazione della profondità di scarica sono  $\text{DOD} = (80\%, 60\%, 40\%)$ , con  $\text{SOC}_{\text{medio}}=50\%$ . La corrente di carica è  $0,5C$  e quella di scarica è  $1C$ . Le prove vita procedono in modo del tutto analogo al caso precedente, con una pausa iniziale di stabilizzazione termica, dopo la quale la cella è sottoposta ad un ciclo standard seguito da una fase di pre-scarica che porta la cella alla condizione iniziale di  $\text{SOC}$ , cui fanno seguito  $N/2$  cicli vita, seguiti da un test intermedio e da altri  $N/2$  cicli.

La batteria 7 è stata invecchiata seguendo cicli con profondità di scarica pari  $\text{DOD}=40\%$  ( $30\% \leq \text{SOC} \leq 70\%$ ) e una corrente di scarica pari a  $C_{\text{rate}}=5C$ , mentre la batteria 8 è stata invecchiata seguendo cicli con profondità di scarica pari  $\text{DOD} = 80\%$  ( $90\% \leq \text{SOC} \leq 10\%$ ) e una corrente di scarica pari a  $C_{\text{rate}}=3$ . Abbiamo quindi combinato in questo caso i valori di due differenti stress (corrente e profondità di scarica) per verificare gli effetti dello stress multiplo.

Per capire se il modello sia in grado o meno di predire la durata di vita della batteria quando questa sia sottoposta a stress variabili nel corso della propria vita, abbiamo sottoposto la batteria n. 9 ad un test vita il cui ciclo di invecchiamento consiste nella ripetizione di un macro-ciclo formato da 8 cicli ad una corrente con  $C_{\text{rate}}=3$  e  $\text{DOD}=80\%$  e 10 cicli ad una corrente con  $C_{\text{rate}}=2$  e  $\text{DOD}=60\%$ , dove la durata di ogni macrociclo è di due giorni.

### 2.1.2 Procedura per il test di misura della capacità

Al termine degli N cicli di lavoro, si procede con la misurazione delle performance della cella in termini di capacità e resistenza interna. Poiché la resistenza interna non è oggetto del presente studio, procederemo con la spiegazione del solo test di misura della capacità

La procedura di test viene eseguita in camera climatica alla temperatura di 20°C. Il test di misura della capacità consiste nel misurare il valore della capacità, dopo una pausa di stabilizzazione termica, per la cella sottoposta ad un ciclo standard. La cella viene scaricata CC a I=0,5C e in seguito sottoposta ad una carica CC-CV a I=0,5C fino a SOC=100%. La procedura è ripetuta per una corrente di 1C. Ognuno di questi processi è intervallato da pause opportunamente calibrate. Il test viene ripetuto due volte ad ogni sessione di misurazione.

### 3 Modellazione del comportamento delle celle

Per poter confrontare i risultati sperimentali di test vita la cui durata del ciclo è differente, è necessario trovare una grandezza diversa dal numero di cicli, che rappresenta in queste situazioni una variabile disomogenea tra le prove. È quindi interessante analizzare l'andamento della capacità in funzione della carica cumulativa, definiti dall'equazione:

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

dove I(t') è la corrente istantanea che attraversa la cella. In questo modo possono essere confrontati gli andamenti delle capacità per celle i cui cicli di lavoro hanno profondità di scarica diverse. A titolo di esempio, in Figura 2 sono confrontati gli andamenti delle capacità relative (ovvero il rapporto fra la capacità misurata e quella nominale) al variare della carica cumulativa per le celle b7 e b8.

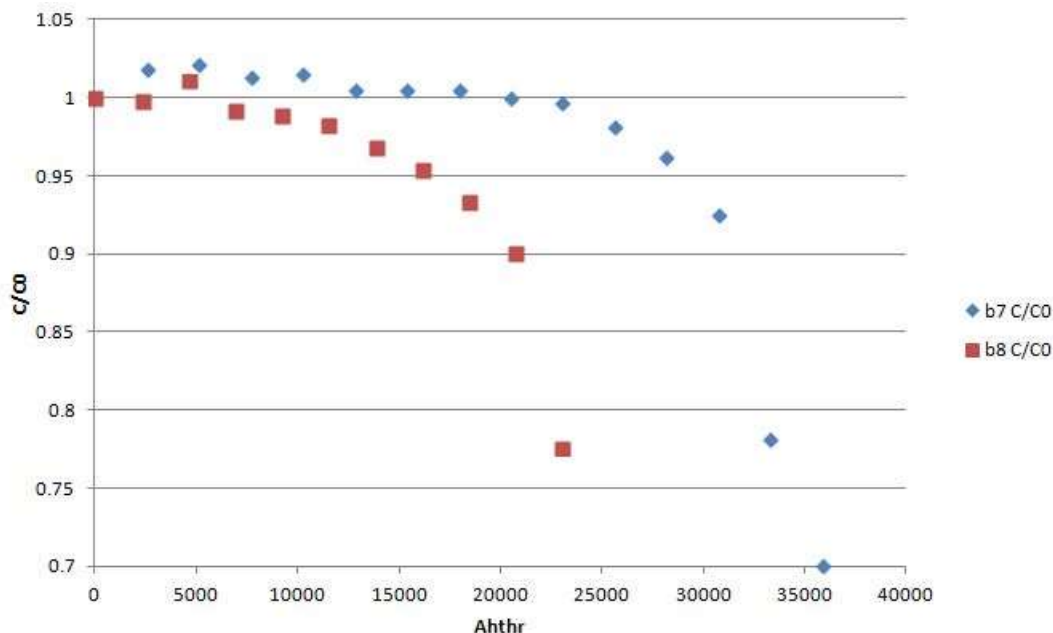


Figura 2: Confronto fra l'andamento della capacità relative per le batterie n. 7 e n. 8

Nella Figura 3 è mostrata graficamente la relazione che intercorre fra la quantità di carica cumulativa fornita fino al raggiungimento della condizione di fine vita (C/C0=0.8) e i fattori di stress analizzati per le celle b1-b8.

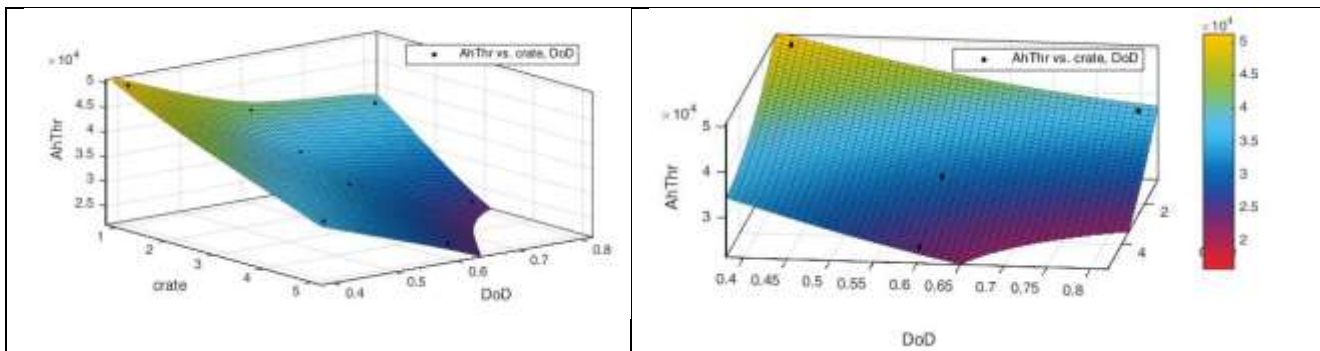


Figura 3: Rappresentazione grafica dell'andamento della carica cumulativa in funzione della C-rate e della profondità di scarica dei cicli vita.

La curva è interpolabile con una funzione polinomiale di secondo grado rispetto alle due variabili indipendenti e i risultati ottenuti con MatLab® sono riportati nella Tabella 6 (con  $x=C_{rate}$  e  $y=DoD$ ).

Tabella 6: Coefficienti e misure del grado di bontà della funzione interpolante polinomiale di secondo grado.

$f(x,y) = p00 + p10*x + p01*y + p20*x^2 + p11*x*y + p02*y^2$	
<b>Coefficients (with 95% confidence bounds):</b>	
$p00 =$	7.798e+05 (1.714e+05, 1.388e+06)
$p10 =$	-7.193e+04 (-2.384e+05, 9.457e+04)
$p01 =$	-6.918e+05 (-2.638e+06, 1.255e+06)
$p20 =$	8206 (-1.139e+04, 2.78e+04)
$p11 =$	-3.665e+04 (-1.921e+05, 1.188e+05)
$p02 =$	3.752e+05 (-1.144e+06, 1.894e+06)
<b>Goodness of fit:</b>	
SSE:	7.215e+08
R-square:	0.9862
Adjusted R-square:	0.9517
RMSE:	1.899e+04

### 3.1 Capacità predittiva del modello analitico

In questa sezione verificheremo la capacità predittiva del semplice modello analitico di Tabella 6.

Stimiamo il valore dei coefficienti del modello utilizzando solamente i dati da b2 a b8. Useremo questi valori per stimare il valore di fine vita per la cella b1.

Il risultato della stima dei parametri è riportato in Tabella 7

**Tabella 7: Coefficienti stimati con b2-b8.**

Coefficients (with 95% confidence bounds):	
p00 =	7.092e+05 (-1.101e+06, 2.519e+06)
p10 =	-8.399e+04 (-5.519e+05, 3.839e+05)
p01 =	-3.755e+05 (-6.638e+06, 5.887e+06)
p20 =	1.019e+04 (-4.685e+04, 6.723e+04)
p11 =	-4.101e+04 (-4.633e+05, 3.813e+05)
p02 =	1.232e+05 (-4.794e+06, 5.04e+06)
Goodness of fit:	
SSE:	3.016e+08
R-square:	0.9937
Adjusted R-square:	0.9624
RMSE:	1.737e+04

Utilizzando questi dati, il valore di AhThroughput a fine vita per b1 (x=1; y=0.6) è 4.30E+05, mentre utilizzando i parametri ottenuti utilizzando tutti i dati, il risultato è 4.14E+0, con uno scarto rispetto al dato reale che si assesta su 7.5% e 3.5%, rispettivamente.

Come seconda prova, stimiamo i parametri con i dati b1-b7 e utilizziamo per fare una previsione sulla durata di vita della batteria B8. In questo caso, i valori dei fattori di stress cui è stata sottoposta b8 sono fuori dal perimetro dei valori di stress delle celle utilizzate per la stima della curva di interpolazione, in contrasto con il caso precedente.

**Tabella 8: Coefficienti stimati con B1-B7**

Coefficients (with 95% confidence bounds):	
p00 =	9.718e+05 (3858, 1.94e+06)
p10 =	-6.756e+04 (-2.558e+05, 1.207e+05)
p01 =	-1.441e+06 (-4.892e+06, 2.011e+06)
p20 =	4364 (-2.16e+04, 3.033e+04)
p11 =	3455 (-2.225e+05, 2.294e+05)
p02 =	9.768e+05 (-1.764e+06, 3.718e+06)
Goodness of fit:	
SSE:	5.251e+07
R-square:	0.9986
Adjusted R-square:	0.9916
RMSE:	7246

La previsione per il valore di fine vita della b8 è 3.02E+05, mentre il valore ottenuto utilizzando i dati completi è 2.92E+05, con uno scarto fra i due valori del 3.4%. Rispetto al valore sperimentale, lo scarto è del 34% e del 30% rispettivamente. Il dato è molto meno soddisfacente rispetto al caso b1. Poiché neanche il modello completo ha una capacità predittiva soddisfacente per questo dato, proviamo con un'altra cella i cui valori di stress siano fuori della curva di interpolazione, ovvero b7. In Tabella 9 sono riportati i parametri ottenuti utilizzando i dati di tutte le batterie esclusa b7.

**Tabella 9: Coefficienti stimati con B1-B6 e B8**

Coefficients (with 95% confidence bounds):	
p00 =	8.768e+05 (1.093e+05, 1.644e+06)

p10 =	2.74e+04 (-3.729e+05, 4.277e+05)
p01 =	-1.282e+06 (-4.32e+06, 1.755e+06)
p20 =	4364 (-2.16e+04, 3.033e+04)
p11 =	-1.548e+05 (-6.105e+05, 3.008e+05)
p02 =	9.768e+05 (-1.764e+06, 3.718e+06)
<b>Goodness of fit:</b>	
SSE:	5.251e+07
R-square:	0.999
Adjusted R-square:	0.994
RMSE:	7246

Il risultato stimato per b7 in questo modo è: 4.57E+05, mentre quello stimato con i dati completi è: 3.35E+05. In questo caso lo scarto fra i due dati è alto: 36%. Rispetto al dato reale, lo scarto è del 38% e dell'1.5% rispettivamente.

Da questa breve analisi, si può dire che l'espressione analitica non ha grandi capacità predittive al di fuori dei limiti del set di dati analizzati. Inoltre, la curva non dà indicazioni su come i fattori di stress incidano sull'andamento della capacità nel tempo, ma solo un valore di previsione per il fine vita.

### 3.2 Modello di Markov con probabilità di transizione dipendente dal numero di cicli

Nella sua forma più semplice, un modello di invecchiamento consiste in una correlazione empirica fra le variabili osservabili (capacità e/o resistenza interna) in funzione del tempo, dei cicli, della carica cumulativa e dei vari fattori di invecchiamento quali la temperatura, la corrente, lo stato di carica, ecc. Nel presente studio, ci proponiamo di trovare un modello che descriva il cambiamento della capacità relativa  $C/C_0(x)$ , definita come:

$$\frac{C}{C_0}(x) = \frac{C(x)}{C(0)} \quad (2)$$

dove  $C(0)$  è il valore della capacità iniziale (o nominale) della batteria, e  $C(x)$  è il valore della capacità misurata ad un dato tempo  $t$ , che è funzione della carica cumulativa  $Ah_t$ .

Esistono differenti approcci per affrontare il problema della modellazione dell'invecchiamento delle batterie, anche in ragione del fatto che il problema coinvolge differenti settori dalla conoscenza, che vanno dall'ingegneria elettrica fino alla chimica. Tra quelli più diffusi, ci sono i modelli elettrochimici, che descrivono la batteria a partire dai fenomeni fisici che avvengono al suo interno, e i modelli a circuiti equivalenti, in cui la batteria è rappresentata da un circuito elettrico formato da resistenze e condensatori più o meno complesso. Questi ultimi sono molto diffusi poiché presentano un livello di accuratezza soddisfacente anche a fronte di una complessità più bassa rispetto ai modelli elettrochimici e tempi di simulazione decisamente più ridotti. Al contrario di questi, i modelli statistici e i modelli numerici si basano prevalentemente sull'utilizzo dei dati raccolti e pertanto richiedono molto tempo ed una quantità elevata di dati per prevedere correttamente il comportamento della batteria.

Al contrario, i modelli stocastici descrivono la batteria in maniera astratta e sono meno impegnativi dal punto di vista computazionale rispetto agli altri modelli. In particolare, i modelli stocastici sono in grado di rappresentare bene fenomeni quali il guasto improvviso della batteria, il recupero di carica e il recupero di capacità (un effetto che implica un recupero parziale della capacità della batteria e che può avvenire durante un periodo di inattività nella fase di carica e scarica) e la legge di Peukert.

Un modello di degrado basato sui processi di Markov è stato proposto da Risse *et al.* [7]. Il modello proposto è generalizzabile a diverse tipologie di batterie e molto flessibile. Il processo di degrado della capacità della batteria è rappresentato da una catena di Markov composta da tre fasi, indicate come dormiente, attiva e morta, e quattro stati, capace di cogliere i fenomeni che avvengono durante l'invecchiamento di una batteria, compresa la formazione iniziale.

La fase dormiente rappresenta la porzione di capacità legata che può essere convertita in fase attiva durante la formazione e il ciclaggio; la fase attiva rappresenta la capacità disponibile immediatamente. Una volta che i materiali attivi vengono trasferiti dalla fase attiva alla fase morta, non possono essere più utilizzati nei processi di carica e scarica.

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

$$T = \begin{pmatrix} 1 - k_{liv1 \rightarrow d} & 0 & k_{s \rightarrow liv1} & 0 \\ 0 & 1 - k_{liv2 \rightarrow d} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - k_{s \rightarrow liv1} & 0 \\ k_{liv1 \rightarrow d} & k_{liv2 \rightarrow d} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

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

$$\bar{f}_n = \{f_{liv1}(n), f_{liv2}(n), f_s(n), f_d(n)\}^T \quad (4)$$

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

$$\bar{f}_{n+1} = T \bar{f}_n = T^{n+1} \bar{f}_0 \quad (5)$$

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

La catena di Markov descritta dalla matrice di transizione è stazionaria e definisce lo stato  $f_d$  come uno stato assorbitore. Inoltre, la somma di tutti gli elementi del vettore di stato rimane costante, garantendo la conservazione della massa nel processo.

La capacità disponibile è data dalla somma dei due stati attivi,  $f_{liv1}$  e  $f_{liv2}$ , moltiplicata per la capacità iniziale. I risultati riportati negli studi di Risse [7] dimostrano che i modelli stocastici possono rappresentare in maniera adeguata i fenomeni di degrado delle batterie.

Abbiamo applicato il modello ai nostri dati, riducendolo in un modello a tre fasi: dormiente, attiva, morta e solo tre stati: dormiente, attivo, morto, poiché la formazione della batteria è stata eseguita prima del test vita, quindi non è necessaria la presenza dello stato  $f_{liv2}$ . Lo stato generico del sistema dopo un numero  $n$  di cicli è dato da:

$$\bar{f}_n = \{f_l(n), f_s(n), f_d(n)\}^T \quad (6)$$

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

$$T = \begin{pmatrix} 1 - k_{l \rightarrow d} & k_{s \rightarrow l} & 0 \\ 0 & 1 - k_{s \rightarrow l} & 0 \\ k_{l \rightarrow d} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

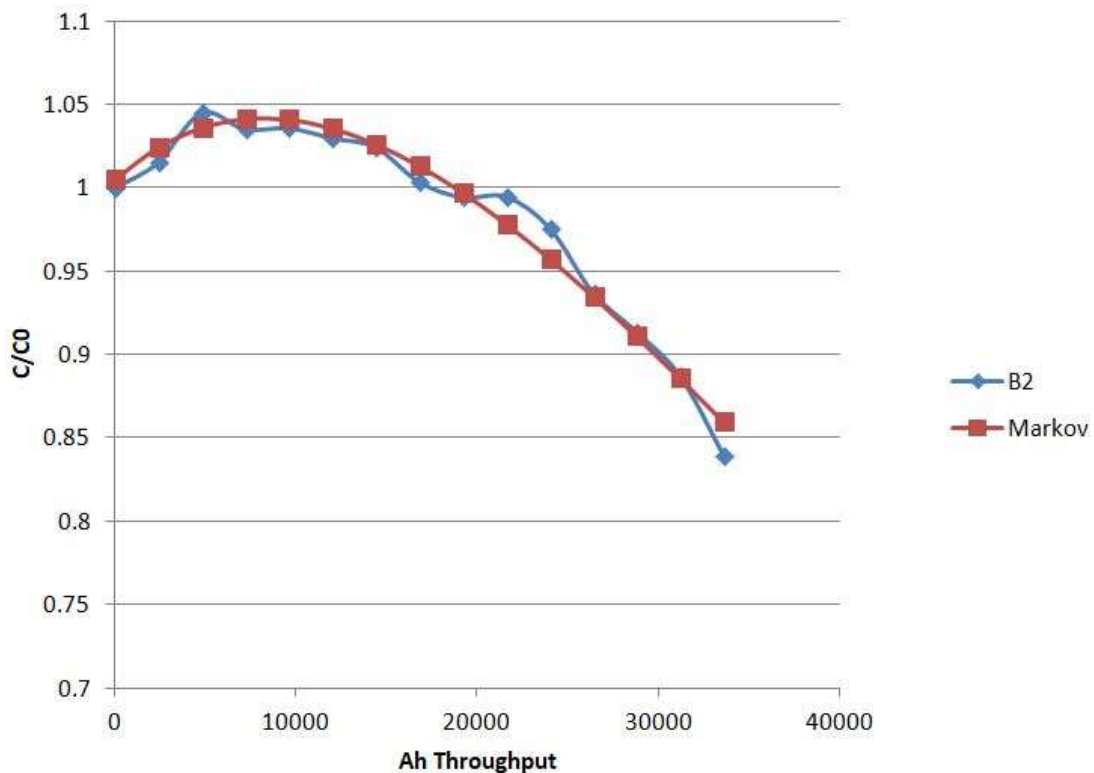
Partendo da uno stato iniziale  $\bar{f}_0 = \{f_{l,0}, f_{s,0}, f_{d,0}\}^T$ , lo stato dopo  $n$  cicli è dato da:

$$\bar{f}_n = T f_{n-1} = T^n \bar{f}_0. \quad (8)$$

Tenendo conto della definizione di fase attiva, dormiente e morta, si deduce che la capacità misurata è proporzionale alla frazione del sistema nella fase attiva. Applicando la formula (8), la fase attiva dopo n cicli è data da:

$$P_{\text{live}}(n) = f_{l,0}(1 - k_{l \rightarrow d})^n + f_{s,0}k_{s \rightarrow l} \left( \frac{(1 - k_{l \rightarrow d})^n - (1 - k_{s \rightarrow l})^n}{k_{s \rightarrow l} - k_{l \rightarrow d}} \right) \quad (9)$$

Tuttavia, si evidenzia che il modello, quando applicato ai dati sperimentali in nostro possesso, riesce a riprodurre l'andamento del degrado delle batterie solo quando l'intensità degli stress applicata non è troppo elevata, discostandosi negli altri casi. In particolare, quando l'andamento della capacità presenta un cambiamento di pendenza (come è il caso quando le intensità degli stress applicati sono alte) il modello non riesce a riprodurlo. A titolo esemplificativo, riportiamo alcune curve di degrado e il fitting del modello di Markov nelle figure seguenti:



**Figura 4: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e di Markov per la batteria 1.**

Come si vede nella Figura 4, il modello riesce a cogliere l'andamento generale della capacità. Dalle Figura 5 per la batteria n. 7 e Figura 6 per la batteria n. 8 si evidenzia invece una deviazione della curva sperimentale dalla curva teorica che si accentua proprio verso la fase finale del decadimento. Si può vedere che lo scostamento meno evidente per la batteria n. 8 rispetto alla batteria n. 7.

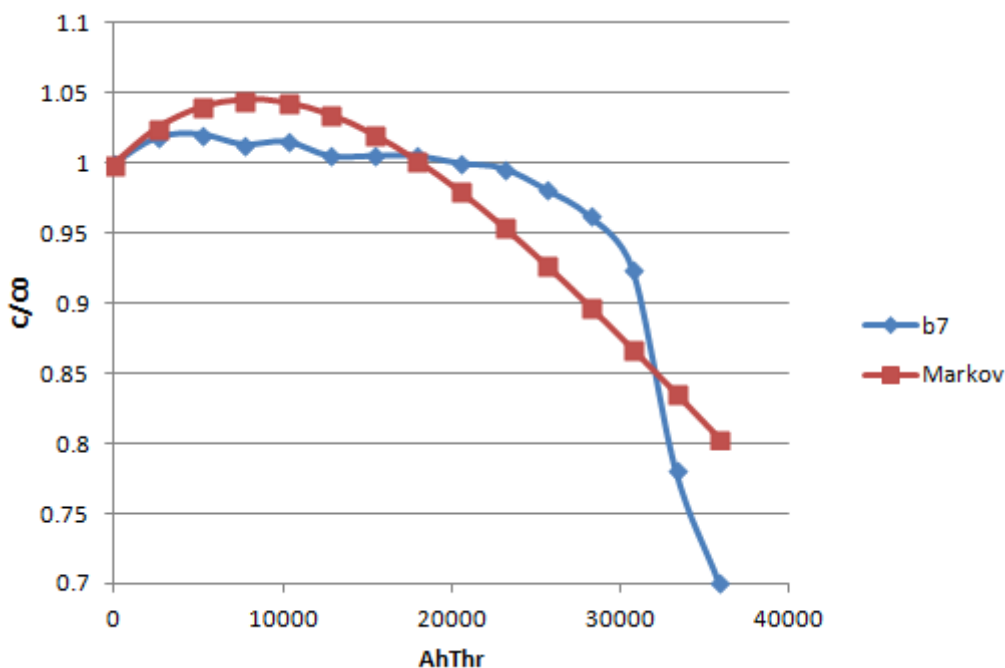


Figura 5: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e di Markov per la batteria 7

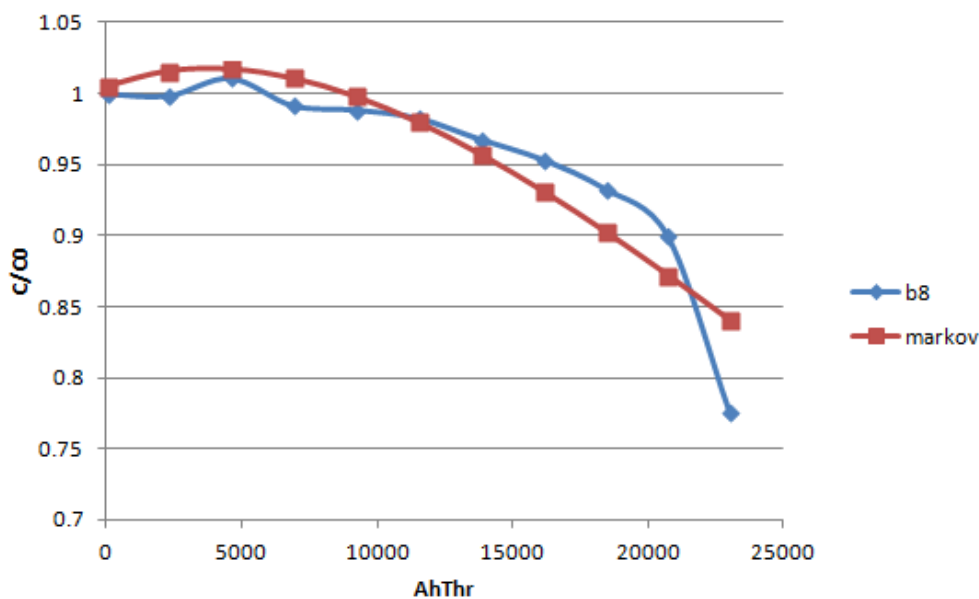


Figura 6: Confronto fra l'andamento della curva di degrado sperimentale e di Markov per la batteria 8

I risultati sopra esposti richiedono una modifica del modello che, così com'è stato elaborato, non riesce a riprodurre l'andamento dei dati sperimentali. Per questo motivo, sono state introdotte delle modifiche al modello.

In particolare, il ginocchio presente nella curva di degrado fa pensare ad una sorta di fenomeno di transizione. Per poter descrivere questo fenomeno non lineare è stata introdotta una probabilità di transizione che dipende dal numero di cicli  $n$  (opportunamente definiti). Questo rende il modello non-markoviano, dato che per definizione un processo markoviano è un processo aleatorio in cui la probabilità di transizione che determina il passaggio a uno stato di sistema dipende solo dallo stato del sistema immediatamente precedente e non da come si è giunti a questo stato. Nonostante questo, per semplicità ci si riferirà nel seguito al modello (10) come modello di Markov modificato (MM).

Gli ulteriori parametri introdotti rendono ancora più adattabile il modello. La matrice di transizione è rappresentata nella formula (10).

$$Q^n = \begin{pmatrix} 1 - a\left(\frac{n}{d}\right)^e - b & c & 0 \\ 0 & 1 - c & 0 \\ a\left(\frac{n}{d}\right)^e + b & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

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

$$\bar{f}_n = \{f_l(n), f_s(n), f_d(n)\}^T = Q^n \bar{f}_0 \quad (11)$$

La matrice di transizione (10) si riduce a quella del modello di Markov originariamente scelto per descrivere la capacità delle batterie analizzate, quando il termine  $a\left(\frac{n}{d}\right)^e \rightarrow 0$ . Il modello differisce da quello presentato nel report [9] perché la probabilità di transizione dallo stato attivo allo stato dormiente è nulla il che risulta più aderente ai fenomeni fisico-chimici che avvengono durante il degrado della cella.

A differenza del modello di Markov (7), per il modello introdotto non è possibile trovare una espressione analitica chiusa per  $f_l(n)$ , per cui è necessario ricorrere ad una soluzione numerica. A tal fine è stato utilizzato il programma MatLab® per determinare i parametri della matrice di transizione e delle fasi iniziali.

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

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

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

In questo modo, possiamo utilizzare il modello MM, che è intrinsecamente discreto. Ovviamente, questa non è l'unica quantizzazione possibile, ma una diversa scelta non dovrebbe inficiare la validità del modello, sebbene possa dare risultati diversi per i parametri, purché sia rispettata la linearità della trasformazione. Riportiamo i risultati ottenuti con questo modello per le batterie 1-4 nella Tabella 10.

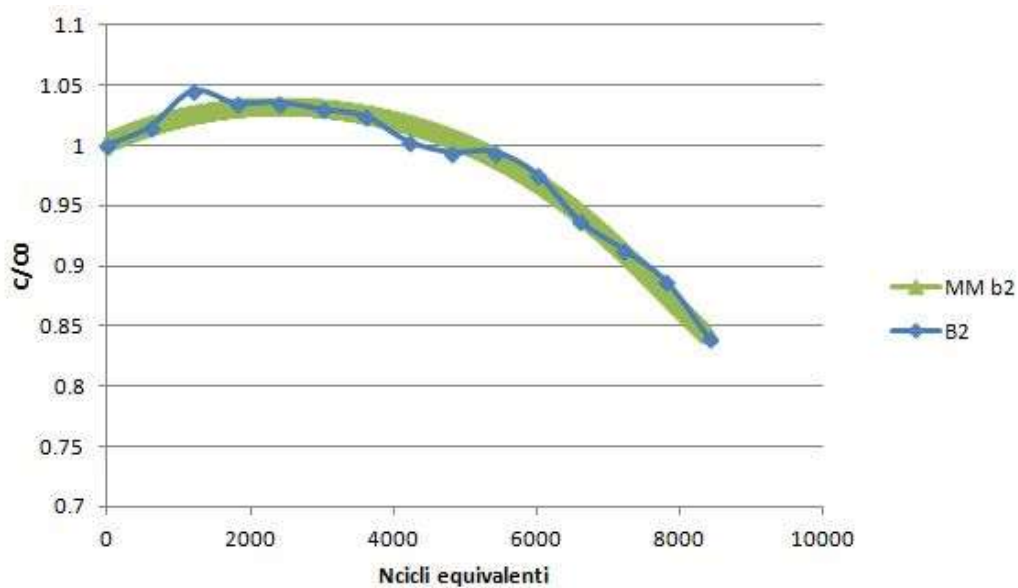
A titolo esemplificativo, in Figura 7 è riportato il confronto fra l'andamento sperimentale del degrado per la batteria n. 2 e i risultati ottenuti dal modello (10) in funzione del numero di cicli equivalenti. Il modello coglie l'andamento della batteria in maniera migliore rispetto al modello originale nella fase finale della curva.

**Tabella 10: Parametri del modello di MM per le batterie con differente C-rate in funzione del numero di cicli equivalenti**

N cicli equivalenti	b1	b2	b3	b4
f <sub>l</sub>				
f <sub>s</sub>	1.114	1.016	1.036	1.185
a	0.0001846	0.0003431	0.000104	0.0001705
b	8.733e-05	9.388e-05	0.000107	9.571e-05
c	9.667e-05	0.0001235	0.0001035	8.01e-05
d	1.003e+04	9200	7138	5609
e	14.86	10.98	15.88	26.54
R2	0.994	0.9873	0.9842	0.9496

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

- a.  $f_l(0) \equiv f_{l0} = 1.005$ ;
- b.  $f_s(0) \equiv f_{s0} = 1.1$ .



**Figura 7: Confronto fra i dati sperimentali e il modello MM per la batteria n. 2 in funzione del numero di cicli equivalenti.**

I parametri  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  hanno un significato intrinseco alla natura delle celle considerate, poiché contengono una rappresentazione del loro stato iniziale. Per verificare l'influenza dei parametri  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$ , abbiamo effettuato una serie di simulazioni dove i valori dei due parametri sono distribuiti indipendentemente secondo una Gaussiana, con valore centrato in  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$ , rispettivamente, e una varianza relativa pari allo 0.03.

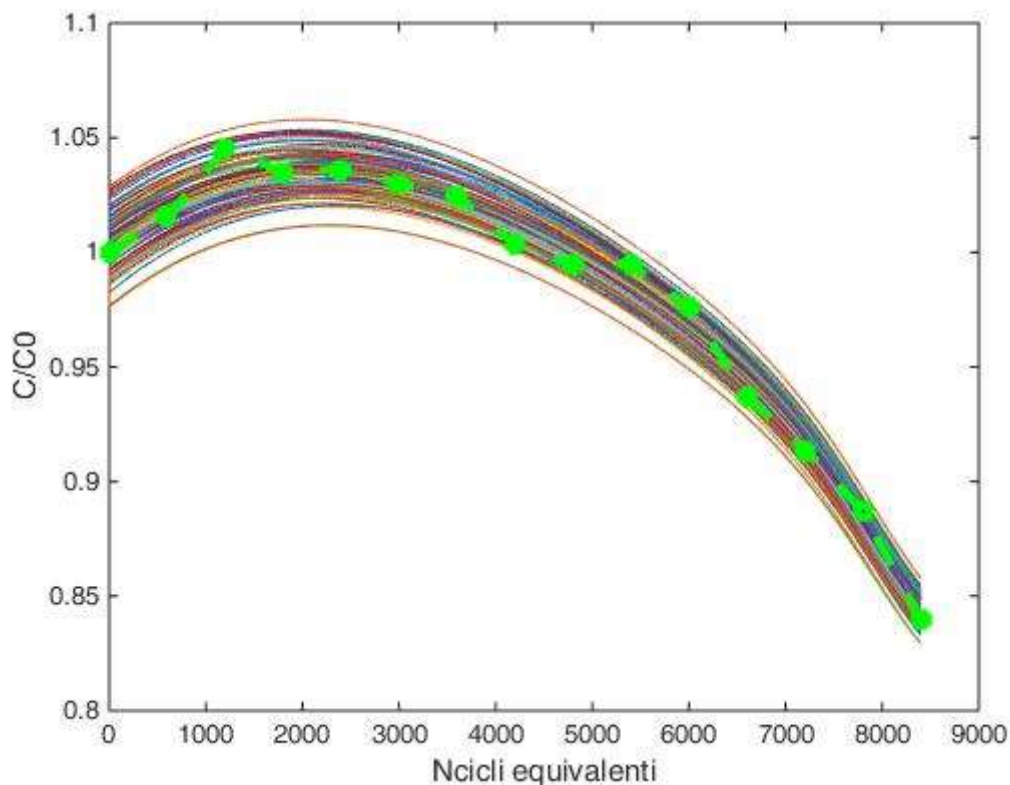
I risultati sono riportati in Figura 8, per un campione di 100 valori iniziali di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  e, per confronto, è riportata anche la curva sperimentale (in verde con simboli rotondi). Si può notare che le curve tengono a convergere all'aumentare del numero di cicli, indicando una limitata influenza dei valori dei due parametri

nella parte finale della vita per l'ampiezza della variazione scelta<sup>4</sup>. Possiamo quindi concludere che l'errore introdotto fissando il valore di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  sia irrilevante.

In Tabella 11 riportiamo i valori dei parametri per le batterie invecchiate a diverse correnti di scarica per il modello con valori di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  fissati. La discrepanza di b2 (già vista anche in Tabella 10) potrebbe dipendere dal fatto che la batteria ha subito un rigonfiamento prima del fine vita, a segnalare qualche tipo di malfunzionamento interno che si è evidenziato nelle analisi post-mortem [8].

**Tabella 11: Parametri del modello di MM a con valori di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  fissati, in funzione del numero di cicli equivalenti.**

N cicli equivalenti	b1	b2	b3	b4
a				
b	8.847e-05	9.762e-05	0.000112	0.0001189
c	0.0001018	0.0001183	0.0001298	0.0001331
d	9970	9175	7172	5669
e	16.43	10.19	16.74	36.66
R2	0.994	0.9873	0.9842	0.9496



**Figura 8: Effetti della variazione di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  sull'andamento della capacità in funzione del numero di cicli equivalenti. In verde con simboli rotondi, la curva sperimentale ottenuta per la batteria n. 2.**

Lo stesso modello è stato applicato ai dati ottenuti per le batterie invecchiate con DOD diversi. I risultati sono riportati nella Tabella 12.

<sup>4</sup> NB: tutti gli altri parametri sono rimasti fissati al valore determinato dal tool di MatLab per  $f_l(0) = f_l0$  e  $f_s(0) = f_s0$ .

**Tabella 12: Parametri ricavati dal modello (7) a valori fissati di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  per le batterie con differenti DOD in funzione del numero di cicli equivalenti**

N cicli equivalenti	b6	b1	b5
a			
b	4.993e-05	8.847e-05	9.817e-05
c	5.802e-05	0.0001018	0.000112
d	1.139e+04	9970	9844
e	8.65	16.43	44.15
R <sup>2</sup>	0.9777	0.994	0.9844

### 3.2.1 Stress multipli

Per quanto riguarda le prove effettuate sulle le batterie n. 7 e n. 8, i risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 13.

**Tabella 13: Parametri del modello (7) a valori fissati di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$  per le batterie n. 7 e n. 8 in funzione della capacità cumulativa.**

N cicli equivalenti	b7	b8
a		
b	4.396e-05	9.183e-05
c	4.583e-05	8.713e-05
d	7202	6086
e	8.203	17.31
R <sup>2</sup>	0.9818	0.9964

In Figura 9 è riportata la curva di degrado ottenuta per la batteria n. 8 con il modello di MM, insieme ai dati sperimentali. Confrontandola con la curva in Figura 6 è chiaro come il modello modificato sia in grado di riprodurre meglio il comportamento meno regolare delle celle sottoposte ad intensità di stress alte.

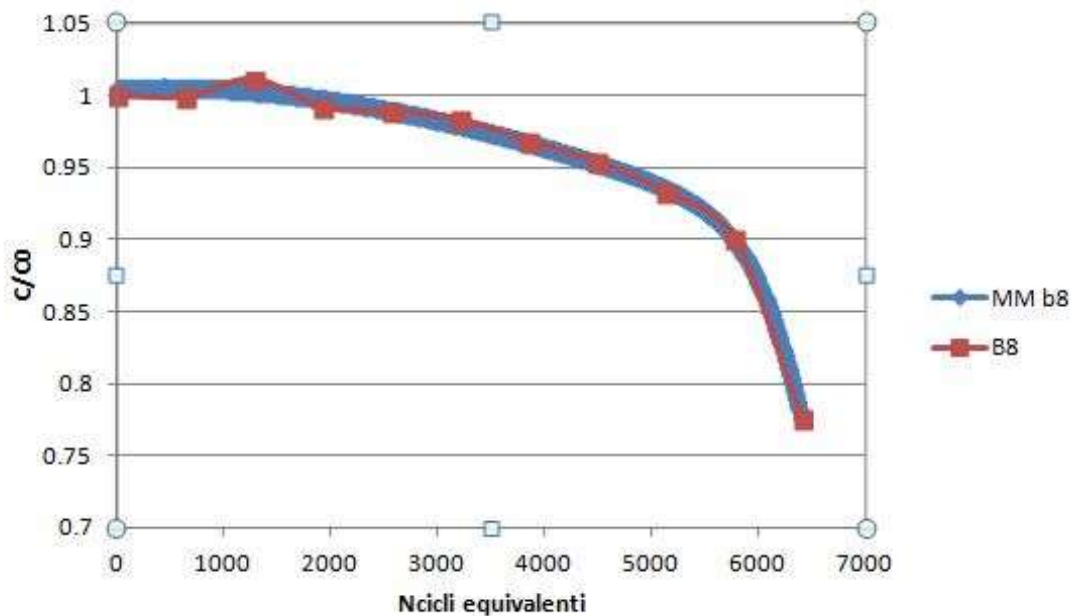


Figura 9: Confronto fra il modello di Markov modificato e i dati sperimentali della batteria n. 8.

### 3.2.2 Capacità predittiva del modello

Per capire quale sia la capacità predittiva del modello, ovvero se sia in grado o meno di predire la durata di vita della batteria quando questa sia sottoposta a stress diversi nel corso della propria vita, prendiamo in considerazione la batteria n. 9, che è stata sottoposta ad un test vita il cui ciclo di invecchiamento consiste nella ripetizione di un macrociclo formato da 8 cicli ad una corrente con  $C_{rate}=3$  e  $DOD=80\%$  e 10 cicli ad una corrente con  $C_{rate}=2$  e  $DOD=60\%$ , dove la durata di ogni macrociclo è di due giorni. I risultati sono riportati in Figura 10. Per confronto, sono riportati anche i dati sperimentali delle batterie 8 e 2. Se l'effetto dei diversi fattori di stress dovesse sommarsi in maniera lineare, la curva di degrado della batteria n. 9 dovrebbe essere compresa fra quelle della n. 8 e della n. 2. Tuttavia, i dati sperimentali mostrano che la curva risulta piuttosto appiattita su quella della batteria n. 8, almeno nella fase iniziale. Inoltre, confrontando i due pannelli riportati in Figura 10, si nota che l'andamento cambia se si considera il numero di cicli equivalenti o il numero di cicli di lavoro. Infatti, mentre nei casi precedenti (b1-b8) tra i valori delle due definizioni di cicli c'è una semplice relazione di proporzionalità, nel caso della batteria n. 9 risulta complesso definire il ciclo di lavoro: questo, infatti, potrebbe essere il macrociclo composto da 18 cicli di carica e scarica (che però non ha corrispondenza nei cicli semplici di carica e scarica finora considerati) oppure i singoli cicli di carica e scarica, che però risultano disomogenei fra loro per intensità di scarica e durata. Nella nostra opinione, risulta invece più immediato l'uso dei cicli equivalenti (che ricordiamo essere un'espressione alternativa della carica cumulativa), per i quali ogni ciclo viene "pesato" in base alla profondità di scarica del ciclo di lavoro, rendendoli omogenei rispetto alla grandezza "carica fornita dalla batteria". In questo modo, il numero di cicli equivalenti che compongono il macrociclo è composto da  $8 \cdot 4 = 32$  cicli equivalenti per la fase  $C_{rate}=3$  e  $DOD=80\%$ , e  $10 \cdot 3 = 30$  cicli equivalenti per la fase  $C_{rate}=2$  e  $DOD=60\%$ , per un totale di 62 cicli equivalenti per macrociclo.

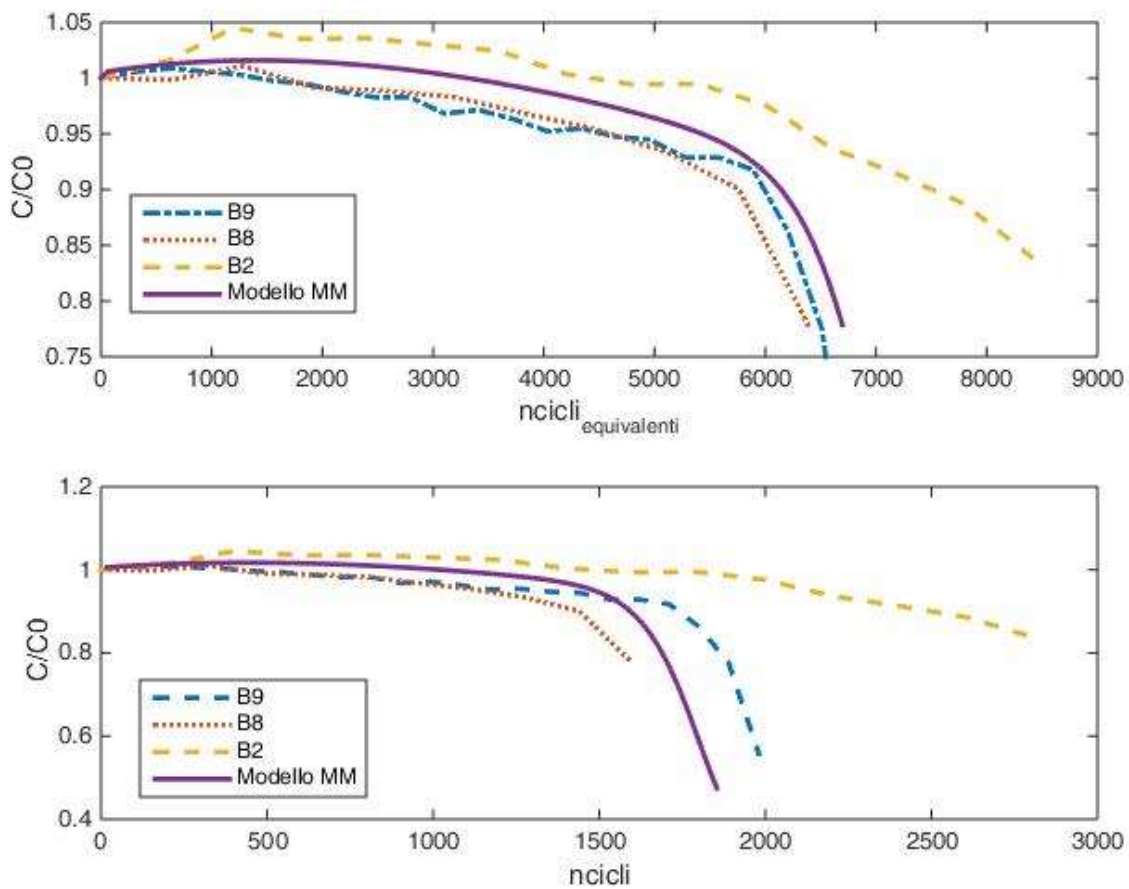
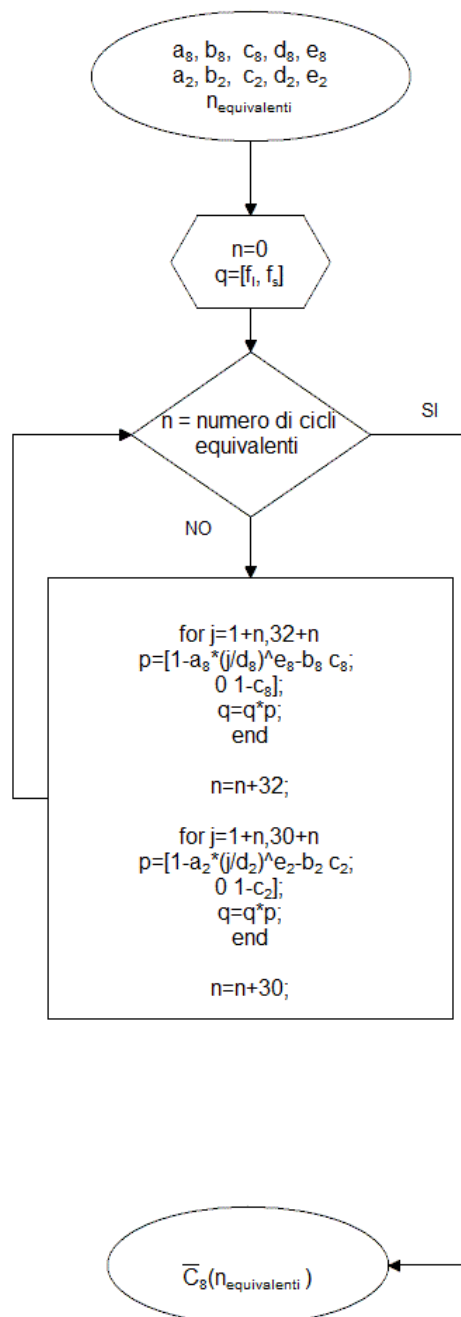


Figura 10: Andamento della capacità per la cella b9 rispetto al numero di cicli equivalenti (sopra) e cicli di lavoro (sotto) e confronto fra le previsioni del modello MM per le rispettive stime dei parametri.

Nella Figura 10 sono stati riportati anche i risultati della simulazione di vita ottenuta applicando il modello MM, sia quando si considerino i cicli equivalenti che i cicli di lavoro. Nella Figura 11 è riportata la flowchart del programma: come input abbiamo i parametri dai dati sperimentali per b2 e b8, nonché i valori fissati di  $f_l(0)$  e  $f_s(0)$ . Questi rappresentano i valori iniziali del vettore  $q$  (la cui terza componente, non riportata, rappresenta la fase morta). I parametri delle batterie b8 e b2 sono stati opportunamente inseriti nella matrice di transizione (10) che è poi stata utilizzata nell’algoritmo composto dalle equazioni (10) e (11), rappresentato dai loop for riportati nel flowchart. In questo modo è possibile ottenere la simulazione del decadimento della capacità di b9.



**Figura 11: Flowchart del programma di simulazione della durata di vita basata sul modello di MM.**

Gli errori percentuali sulla stima della durata di vita della cella ottenuti con questo modello sono riportati in Tabella 14, dove sono stati confrontati i cicli (lavoro ed equivalenti) misurati sperimentalmente quando la capacità era al 78% del valore iniziale (il valore misurato della capacità più prossimo alla condizione di fine vita dell'80%) con quanto ottenuto dal modello di MM. Per confronto, è riportato anche il risultato ottenuto per il modello proposto in [9]. Si può vedere che entrambi i modelli hanno un errore molto più grande quando si considerino i cicli lavoro (definiti come una carica e una scarica contigue, quindi) rispetto ai cicli equivalenti. Inoltre, questo errore è in entrambi i casi di segno opposto a quello ottenuto quando si considerano i cicli equivalenti. Questo rafforza l'idea iniziale che il numero di cicli di lavoro non sia una variabile adatta alla descrizione del modello quando i cicli stessi non siano omogenei fra di loro per quantità

di carica cumulativa. Osservando i risultati rispetto ai cicli equivalenti, l'errore risulta minore per il modello proposto nel presente lavoro

**Tabella 14: Errore sulla stima del numero di cicli a fine vite del modello di MM.**

	Sperimentale b9	Markov modificato	Errore %	Modello [9]	Errore %
<b>N° cicli equivalenti</b>	6510	6696	2.8	6820	4.8
<b>N° cicli</b>	1890	1693	-10.5	1692	-10.5

Tuttavia, le misurazioni della capacità sono soggette a molti errori che introducono una fonte di variabilità incontrollabile. Queste variazioni possono derivare da diverse fonti:

- 1) Incertezze intrinseche del sistema: a causa delle incertezze negli assemblaggi di produzione e delle proprietà dei materiali, le batterie possono avere capacità iniziali diverse. Ogni batteria può anche essere influenzata individualmente da impurità o difetti, che possono portare a diversi tassi di invecchiamento [10].
- 2) Incertezze di misurazione: è probabile che sorgano incertezze dal rumore di fondo dei dispositivi di misurazione.
- 3) Incertezze nell'ambiente operativo: la velocità di perdita della capacità può essere influenzata da condizioni d'uso come un periodo più o meno lungo di vita di scaffale prima dei test.
- 4) Incertezze di modellazione: il modello è un'approssimazione del degrado della batteria, che comporterà alcuni errori di modellazione.

Per ovviare in parte agli errori casuali, evidenziati dai punti 1-3 precedenti, andiamo ad analizzare cosa succede aggiungendo un rumore bianco ai parametri del modello. Come già fatto per le variazioni di  $f_i(0)$  e  $f_s(0)$  in Figura 8, riportiamo l'influenza dell'errore relativo ai vari parametri sull'andamento della capacità nelle Figura 12 e Figura 13, a titolo esemplificativo per la batteria b2. Gli effetti più drammatici ai fini della valutazione della durata di vita delle batterie sono dovuti all'incertezza sui parametri a, d ed e, che influenzano solo la parte finale della curva. Tuttavia, è da ricordare che, per i dati riportati in Figura 13, i parametri variano in maniera indipendente fra loro, mentre sono strettamente correlati quando si applica la tecnica di regressione per determinarne il valore, determinando quindi un range di errore più ristretto.

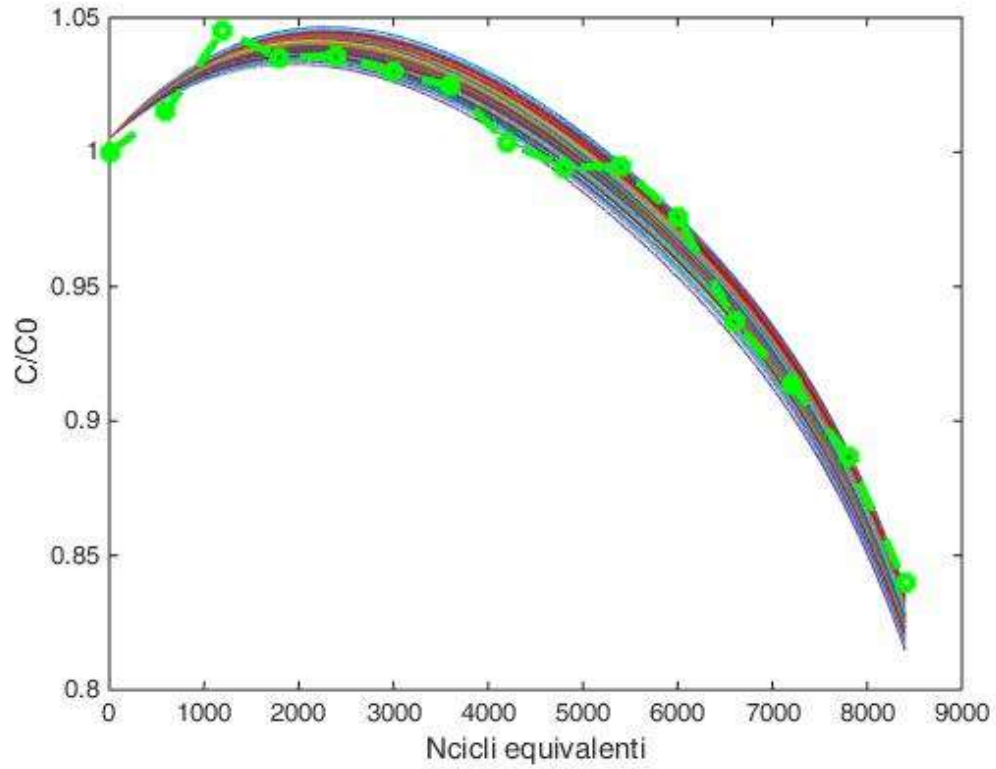


Figura 12: Influenza dei parametri b e c sull'andamento della capacità (batteria n. 2).

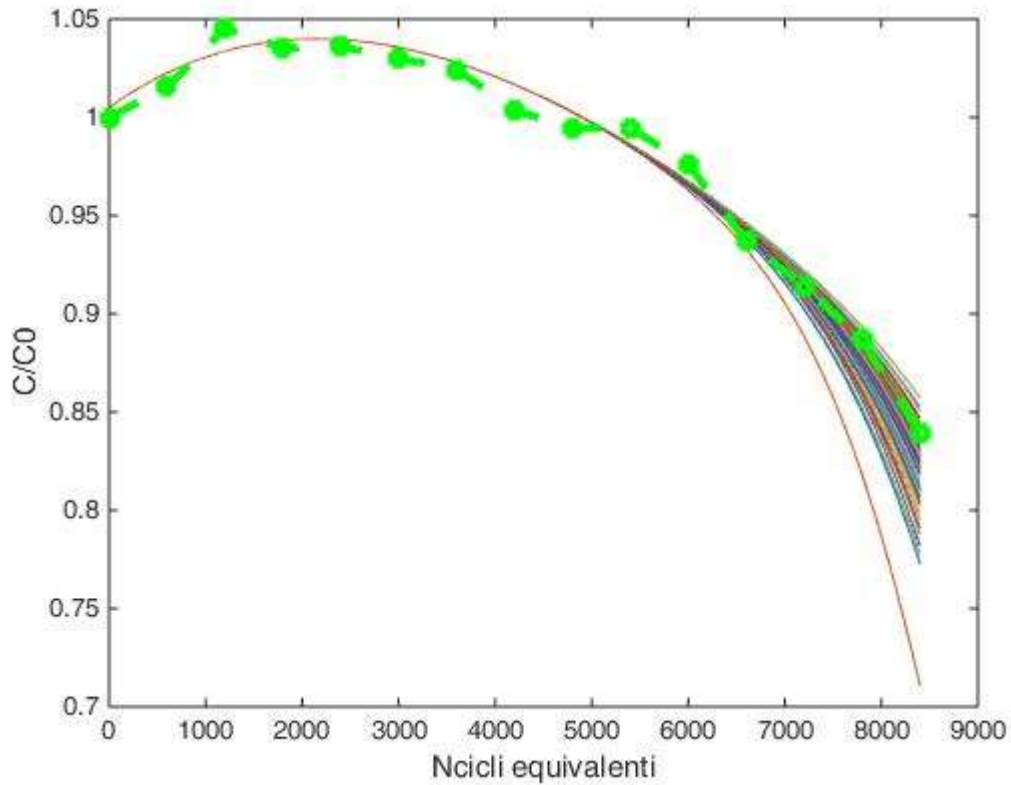
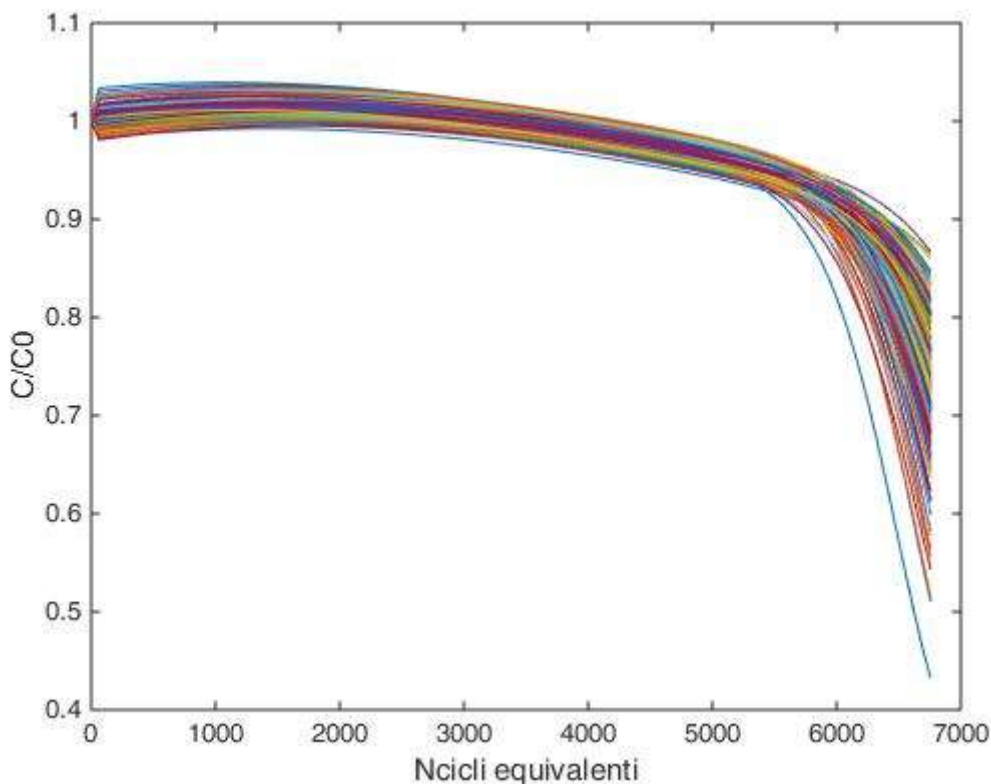


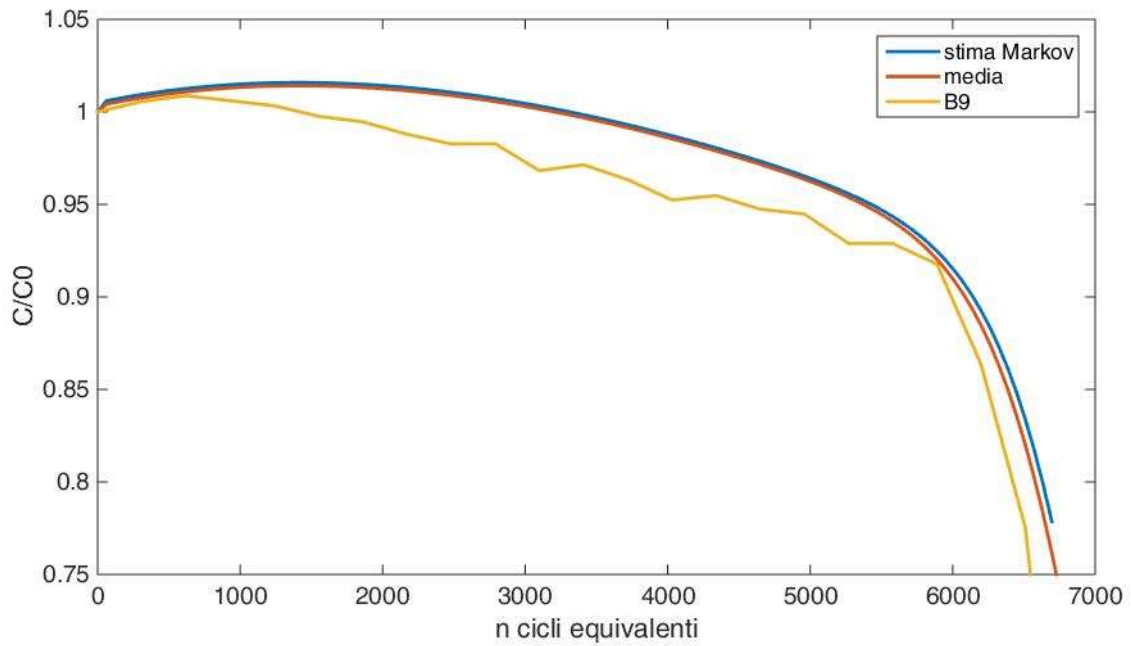
Figura 13: Influenza dei parametri a, d ed e sull'andamento della capacità (batteria n. 2).

Applicando questo processo a tutti i parametri di b2 e di b8, ovvero aggiungendo ad ognuno un rumore bianco distribuito secondo una gaussiana centrata in zero che va a sommarsi al valore del parametro ottenuto dai dati sperimentali, si ottiene la distribuzione di capacità per b9 in funzione del numero di cicli equivalenti riportati così come rappresentato in Figura 14:



**Figura 14: Andamento della curva di degrado per distribuzioni gaussiane dei parametri.**

Mediando i risultati ricavati dalla simulazione, otteniamo una curva che è ovviamente molto vicina a quella ottenuta simulando la catena di Markov con i parametri estratti dai risultati sperimentali di b2 e b8, ma che riproduce meglio i risultati sperimentali. Questo risultato rafforza il fatto che una statistica più corposa di dati sperimentali potrebbe aiutare ad individuare meglio il range di validità delle previsioni.



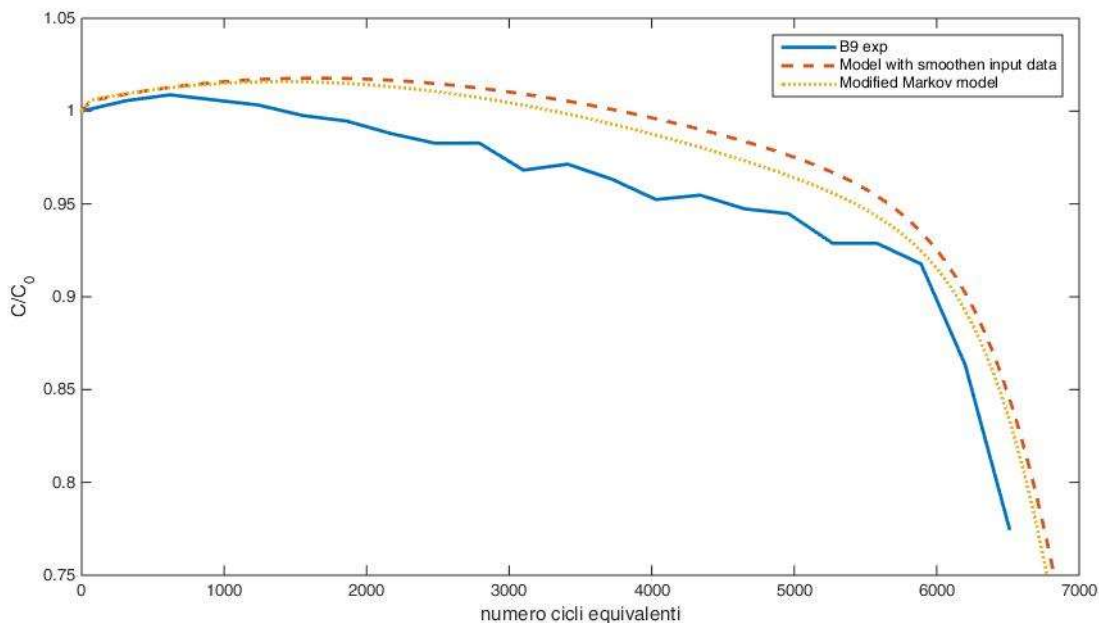
**Figura 15: Confronto fra la curva sperimentale, la stima del modello di MM e dalla media della simulazione.**

Gli errori percentuali sulla stima della durata di vita della cella ottenuti con questo modello sono riportati in Tabella 15, rispetto al numero di cicli equivalenti quando la capacità relativa ha raggiunto lo 0.78%.

**Tabella 15: Errore sulla stima del numero di cicli a fine vite del modello di Markov semplificato e della media delle simulazioni con distribuzione gaussiana dei parametri del modello.**

	Sperimentale b9	Markov semplificato	Media
<b>N° cicli equivalenti</b>	6510	6696	6634
<b>Errore %</b>	-	2.8	1.9

Infine, abbiamo valutato l’impatto della variabilità delle misure sperimentali valutando i parametri del modello utilizzando il risultato di un processo di smoothing dei dati sperimentali. In particolare, è stata usata la media mobile e il filtro di Savitzky-Golay. Quest’ultimo si è dimostrato molto più efficiente nel riprodurre le caratteristiche principali della curva di degrado di b8 rispetto alla media mobile, mentre nel caso di b2 i risultati erano molto simili. In Figura 16 è riportata la curva ottenuta da questi parametri utilizzati nel modello di MM. Per confronto, sono riportate la curva sperimentale e quella del modello con i parametri ottenuti dai dati grezzi. Come si può vedere, le due curve sono sostanzialmente equivalenti.



**Figura 16: Curva del modello con parametri ottenuti dal processo di smoothing dei dati sperimentali per le batterie n. 2 e n. 8.**

#### 4 Celle NMC- LTO

Per individuare come cambia il comportamento della capacità al variare delle chimiche utilizzate, abbiamo preso in considerazione delle celle ai polimeri di litio con chimica NMC-111 al catodo e LTO all’anodo, con collettori in alluminio ed elettrolita composto da una soluzione 1M di litio esafluoro-fosfato in carbonato di etilene: dimetil carbonato (1:1 vol.%) contenente il 2% di vinil carbonato. Queste celle sono state costruite su apposita commissione. Alcune specifiche sono riportate in Tabella 16. Nel seguito, per brevità, le indicheremo come “celle LTO”.

Queste celle si differenziano da quelle analizzate in precedenza in quanto la grafite nell’elettrodo negativo è stata sostituita con il titanato di litio, mentre la chimica all’elettrodo positivo è uguale nei due casi. I principali vantaggi di un anodo LTO sono la capacità di sostenere correnti di scarica maggiori, l’ampio intervallo di temperature di funzionamento, una resistenza interna intrinseca bassa e una durata di vita lunga. Infatti, per questa tipologia di batterie i fenomeni di degrado, soprattutto in condizioni di alte correnti e profondità di scarica, sono attribuibili maggiormente all’elettrodo positivo.

**Tabella 16: Specifiche delle celle LTO/NMC utilizzate.**

Tensione nominale	2.5 V
-------------------	-------

Tensione massima	2.8 V
Tensione minima	1.7 V
Capacità	18 Ah

Questa tecnologia è più sicura rispetto alla grafite in quanto più stabile nei confronti di fenomeni di sovraccarica. Tuttavia, le celle con questo anodo hanno una densità di energia minore rispetto ai sistemi basati sulla grafite in quanto presentano un potenziale di lavoro più basso. Il protocollo di lavoro fornito del costruttore prevedeva di eseguire un ciclo iniziale di carica e scarica della batteria a  $C_{rate}=C/10$ . Una volta effettuato questo ciclo è stato eseguito un test per valutare la capacità e la resistenza interna.

I test hanno evidenziato una notevole variabilità fra i valori iniziali della capacità per le cinque celle analizzate, valori riportati in Tabella 17. In particolare, si può notare che i risultati per la cella LTO 3 si discostano notevolmente dagli altri valori. Ulteriori indagini hanno evidenziato la cella come difettosa, per cui è stata scartata.

**Tabella 17: Valori iniziali delle capacità per le celle LTO/NMC analizzate.**

batteria	CO @ C/2	CO @ 1C	Scarto quadratico CO @ C/2	Scarto quadratico CO @ 1C
LTO 1	17.83867	17.127	0.663923	0.887887
LTO 2	15.743	14.937	1.640581	1.556811
LTO 3	12.73833	6.4525	--	--
LTO 4	16.17633	15.012	0.718288	1.375277
LTO 5	17.33467	16.4825	0.096606	0.088672
LTO 6	16.557	15.7035	0.217951	0.231575
LTO 7	17.577	16.798	0.305973	0.37611
LTO 8	18.00733	17.27	0.967236	1.177828
LTO 9	16.85267	16.0035	0.029304	0.032841
LTO 10	17.128	16.329	0.010847	0.020816

Nelle ultime due colonne sono riportati gli scarti quadratici rispetto al valore medio, calcolato escludendo i risultati per la cella 3. La varianza del campione così ottenuta è pari a 0.588727 per le capacità ottenute a C/2, e 0.65901 per quelle ottenute a 1C. Come paragone, la varianza delle celle EIG presentate nei capitoli precedenti è circa la metà di quella delle LTO.

Poiché le schede tecniche delle celle non riportavano le correnti massime di carica e scarica consentite, abbiamo condotto un'indagine sperimentale, adottando un approccio conservativo che testava le celle iniziando con correnti di carica e scarica pari a 2C. La ricarica a corrente costante (carica CC) si interrompeva quando la tensione arrivava al limite superiore di funzionamento. Per questo test sono state scelte le due celle con capacità maggiore: LTO 8 e LTO 7. I test sono stati eseguiti sotto cappa, ad una temperatura ambiente compresa fra i 16 e i 18 gradi centigradi.

Con cicli di carica e scarica a 2C la carica cumulativa erogata dalle celle è stata pari a circa il 73% della capacità misurata con cicli standard, mentre per quanto riguarda il rendimento energetico questo è

risultato del 77%, mentre per i cicli standard otteniamo un rendimento energetico medio pari al 92%. È interessante notare che il comportamento della cella durante il ciclaggio dipende dalla temperatura esterna. Per verificarlo, abbiamo eseguito il test vita a 2C in camera climatica ad una temperatura  $T=35^{\circ}\text{C}$ . I valori di capacità ottenuti quando la cella è immersa in un bagno termico a  $35^{\circ}\text{C}$  risultano molto vicini ai valori nominali di capacità. Inoltre, questo aumento della capacità cumulativa è più spiccato per correnti di carica e scarica più alte [12].

Successivamente, la cella LTO 8 è stata testata con una serie di cariche e scariche a 5C. Abbiamo potuto constatare che la quantità di carica cumulativa ottenuta in scarica è molto piccola (in media, meno di 1/10 della capacità disponibile), mentre in carica la batteria raggiunge immediatamente la condizione di fine carica sulla tensione e non riesce quindi ad immagazzinare nessuna capacità. I test di capacità eseguiti immediatamente dopo su questa cella hanno però evidenziato il malfunzionamento della stessa. Questo problema potrebbe essere anche dovuto al superamento dei limiti di funzionamento sulle correnti. Abbiamo quindi provveduto a ripetere le prove con LTO 7, mantenendo però cautelativamente la corrente massima delle prove a 4C. La curva caratteristica è riportata in Figura 17. Come è possibile notare, la tensione di inizio carica a 4C è notevolmente più alta rispetto a quella a 0.5C, mentre avviene l'inverso per la tensione iniziale di scarica. Questo è dovuto al fatto che la batteria è in grado di scambiare solo una frazione limitata della quantità di carica potenzialmente disponibile quando viene sollecitata con correnti di 4C. La quantità di carica erogata durante un ciclo a 4C è infatti solo il 28% di quella erogata durante un ciclo standard.

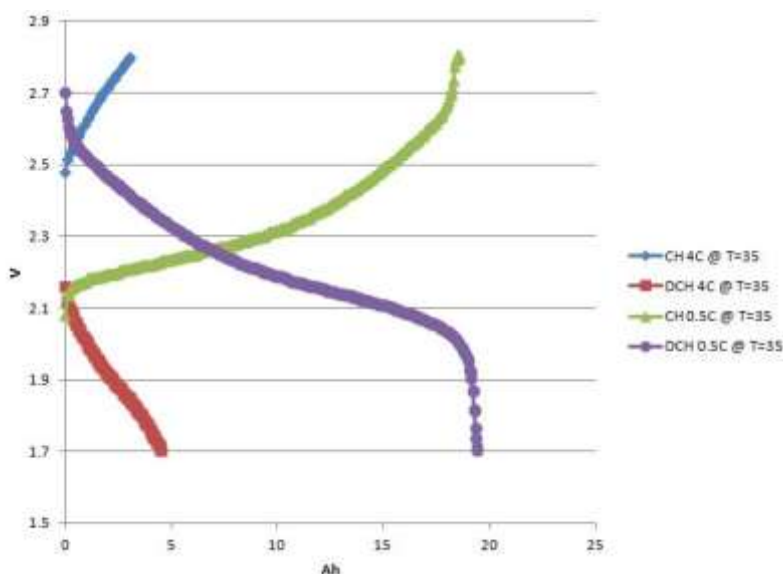


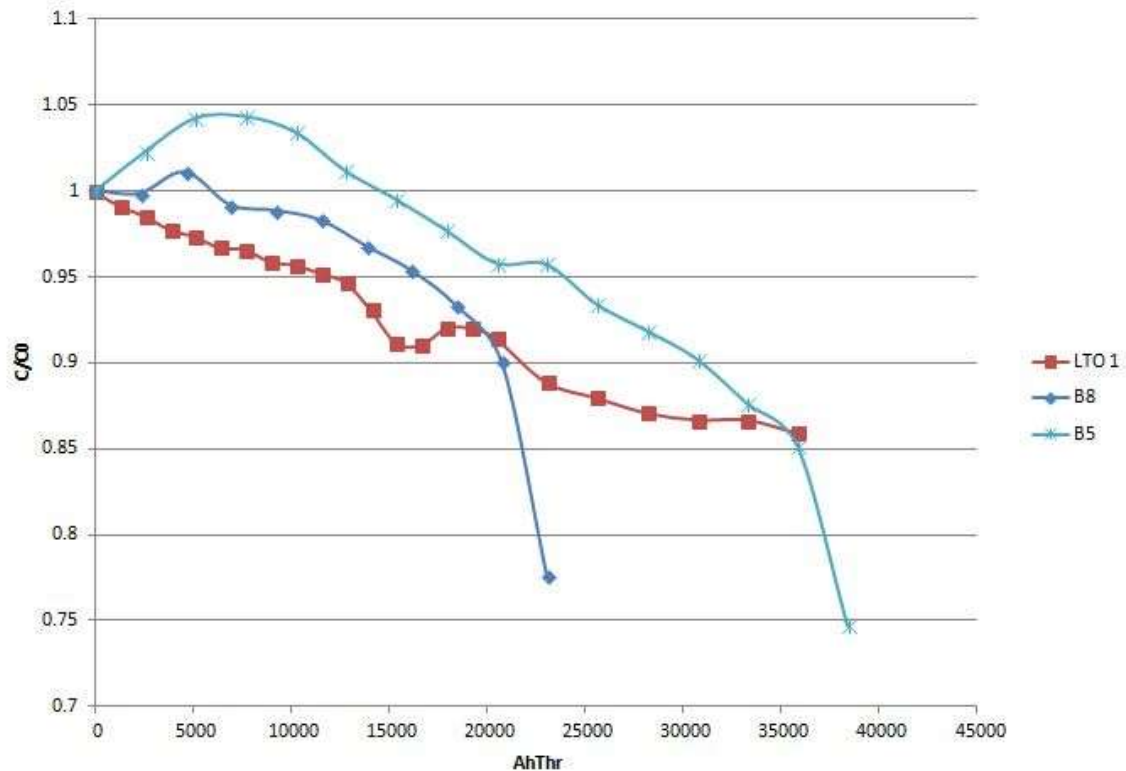
Figura 17: Curva caratteristica per la cella LTO 7 a  $T=35^{\circ}\text{C}$ .

Date queste indagini preliminari, sono state scelte le prove vita riportate in Tabella 18. Inizialmente, sono state selezionate le celle LTO 1 e LTO 7.

Tabella 18: Prove vita LTO.

N. Batteria	$T=35^{\circ}\text{C}$			$T=20^{\circ}\text{C}$
	Corrente di scarica ( $C_{rate}$ )	Corrente di carica ( $C_{rate}$ )	$\text{SOC}_{\text{iniziale}}-\text{SOC}_{\text{finale}}$	Intervallo fra test (n. cicli)
1	2 C	0.5 C	90-10	160

Le capacità degradano con un andamento quasi lineare, come si osserva in Figura 18. Per confronto, sono state riportate le curve per b5 (SOC 90-10%  $C_{sc}=1C$ ) e b8 (SOC 90-10%  $C_{sc}=3C$ ). Nella fase iniziale le EIG superano nelle prestazioni la LTO. Tuttavia, la linea di degrado di LTO 1 ha una pendenza minore rispetto alle EIG, il che fa pensare ad una durata di vita maggiore anche rispetto alla b5, che è stata invecchiata con una sollecitazione di corrente minore, come è possibile intuire anche dalla Figura 18.



**Figura 18: Andamento della capacità per la cella LTO 1.**

La cella LTO 5 è ancora nella fase iniziale di vita, come si può vedere in Figura 19. Infatti, inizialmente era stata selezionata la LTO 7 per la prova vita. Tuttavia, a causa di un errore umano, la cella ha subito una sovra-scarica. Sebbene apparentemente la cella non sembra aver riportato danni, è stato deciso di dismetterla. A parte la doppia curva iniziale, che rappresenta un'anomalia, l'andamento sembra confrontabile con quello della LTO 1, sebbene manchino dati sufficienti per permettere qualsiasi previsione sull'andamento della vita.

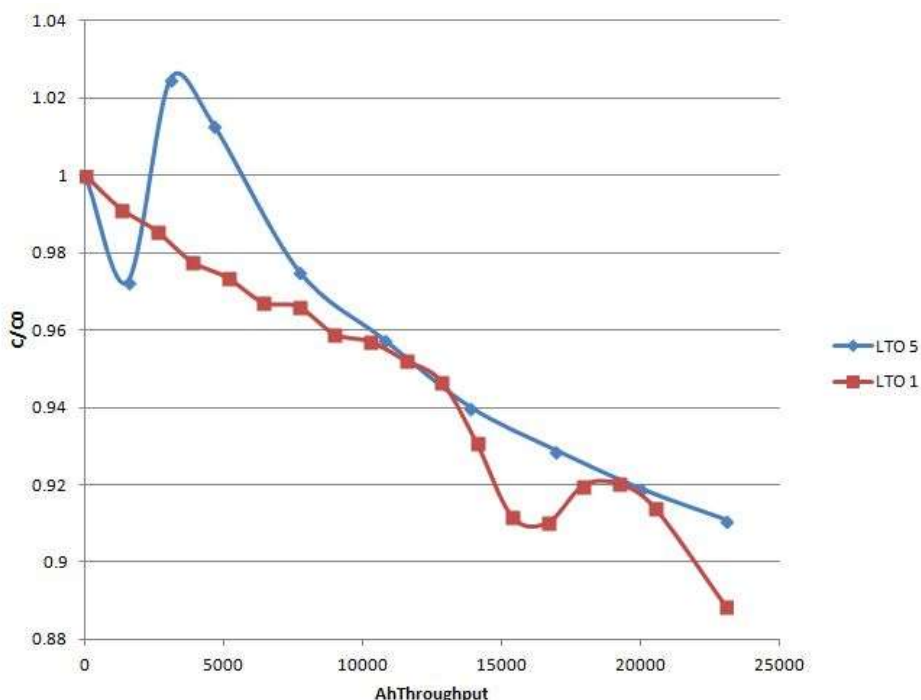


Figura 19: Andamento della capacità per la cella LTO 1 e LTO 5.

Il modello di MM sembra adattarsi bene a descrivere anche l’andamento delle celle LTO, sebbene al momento non ci siano dati sufficienti per ulteriore validazione del modello a batterie con questa chimica.

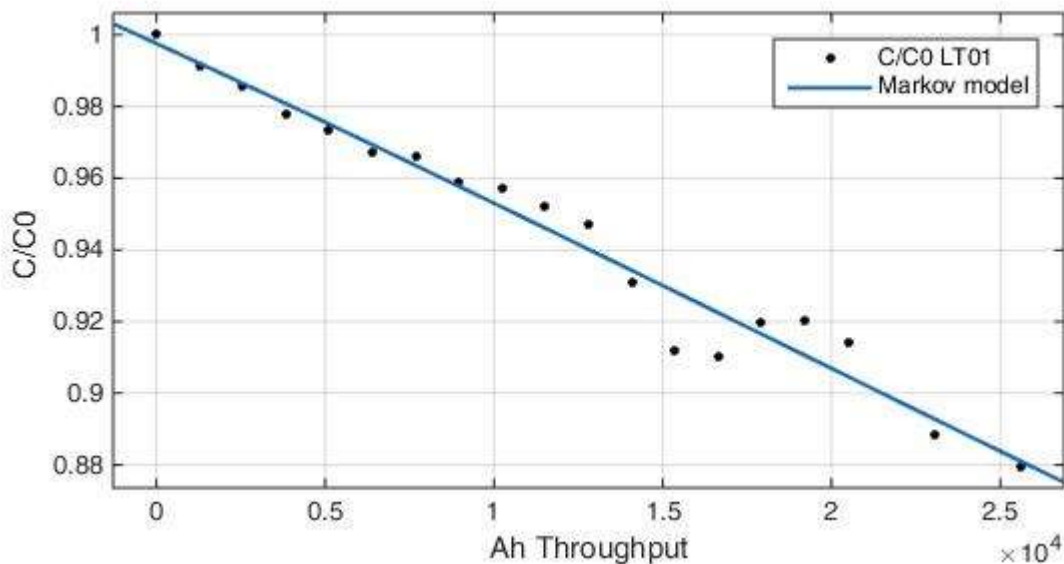


Figura 20: Capacità di LTO1 e la curva ottenuta dal modello MM.

#### 4.1 Confronto con altri modelli di invecchiamento proposti in letteratura

Tra i modelli più diffusi in letteratura per descrivere l’invecchiamento delle batterie ci sono i modelli esponenziali. Un modello recente che ha trovato ampia diffusione in letteratura è il modello esponenziale doppio, come proposto da Bolun Xu [13]. Il modello tiene conto della non-linearità del degrado delle celle

e parte dall'ipotesi che la velocità di degrado sia proporzionale al numero di ioni attivi rimasti nella batteria e alla formazione e sviluppo del SEI. Entrambi questi fenomeni sono non-lineari. L'equazione che descrive la vita è data dall'espressione:

$$L = 1 - \alpha e^{-N\beta f} - (1 - \alpha)e^{-Nf} \quad (12)$$

dove:  $N$  è il numero di cicli,  $L$  è la durata di vita della batteria ( $L = 0$  ad inizio vita,  $L = 1, N \rightarrow \infty$ ),  $\alpha, \beta$  due parametri che dipendono dal SEI, mentre  $f$  è un parametro che dipende dalle condizioni di ciclaggio e con il vincolo fisico  $\alpha < 1$ .

Le nostre misure, che riguardano il rapporto  $C(N)/C_0$ , corrispondono alla formula:

$$\frac{C(N)}{C(0)} = 1 - L(N) = \alpha e^{-N\beta f} + (1 - \alpha)e^{-Nf} \quad (13)$$

Un altro modello proposto in letteratura da He et al. [14] è mutuato dal modello dell'aumento della impedenza interna dovuta alla crescita del SEI. L'espressione è simile alla (12) e si riferisce al valore della capacità  $Q$ :

$$Q = ae^{b.k} + ce^{d.k} \quad (14)$$

Dove  $k$  è il numero di cicli, i parametri  $a$  e  $c$  sono legati alla capacità iniziale, mentre  $b$  e  $d$  sono legate alla velocità di degrado.

Con queste equazioni abbiamo provato a fittare i dati delle LTO. I risultati sono riportati in Tabella 15. Come si vede, per la LTO 1 il fitting con il modello di Eq. (13) è molto buono, ma comparabile con quello del modello di Markov. Inoltre, risultati confrontabili si ottengono anche usando le curve polinomiali di secondo grado. Viceversa, la cella LTO 5, che presenta una grande variabilità nell'andamento della curva di degrado della capacità, non riesce ad essere rappresentata dal modello (13) né dal modello (14), mentre l'approssimazione ottenuta con il modello di MM è soddisfacente.

**Tabella 19: Coefficiente di determinazione per i diversi modelli applicati ai dati LTO.**

Modello di fitting	R <sup>2</sup> per LTO 1	R <sup>2</sup> per LTO 5	R <sup>2</sup> per EIG b1
Markov modificato	0.9768	0.9244	0.9719
Eq. (13)	0.9768	0.7949	0.5549
Eq. (14)	0.9749	0.8204	0.8344
Polinomiale grado 1	0.9715	-	-
Polinomiale grado 2	0.9779	-	-

Anche se il coefficiente di determinazione della Eq. (14) per LTO 1 è soddisfacente, controllando il grafico si nota come nelle regioni esterne al fitting la curva non riesca a riprodurre un andamento fisicamente corretto, come si può notare in Figura 21. Ancora peggiore risulta la situazione per la LTO 5, che presenta un andamento di curva simile, ma un valore ancora più basso di R<sup>2</sup>.

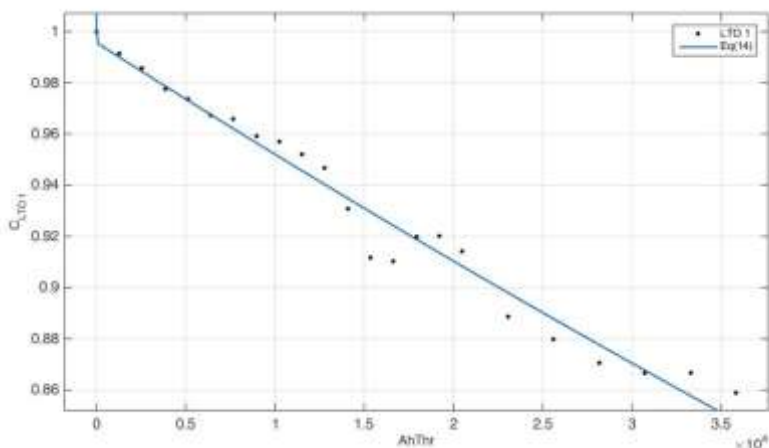


Figura 21: Fitting dell'equazione (14) per i dati della capacità di LTO 1.

Per confronto, è stato portato un esempio di fitting per una cella EIG, in particolare la B1 che è quella che ha subito cicli vita con le sollecitazioni più leggere. Anche in questo caso, il modello (13) presenta una non soddisfacente adesione ai dati sperimentali. Anche il modello (14), che pure mostra una  $R^2$  migliore, non riesce a riprodurre l'andamento della curva di degrado, non cogliendone nessuna delle caratteristiche fondamentali, come si vede in Figura 22.

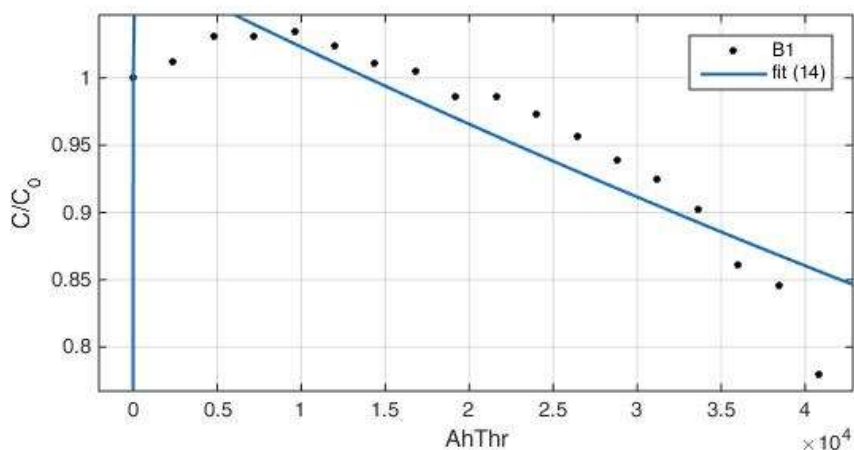


Figura 22: Curva di fitting esponenziale per la batteria b1.

Possiamo quindi concludere che, per i dati in nostro possesso, il modello (14) non riesce a riprodurre gli andamenti delle curve sperimentali. Viceversa, il modello (13) sembra cogliere le principali caratteristiche dell'andamento della capacità per le celle LTO, anche se non può essere applicato alle celle EIG. Il modello di MM può essere applicato anche alle celle LTO, anche se al momento non se ne possono verificare le capacità predittive per assenza di ulteriori dati.

## 5 Conclusioni

Il presente studio si basa sui risultati di prove vita volte a determinare gli effetti che alcuni fattori di stress, quali la profondità di scarica e la corrente di scarica, hanno sulla durata di vita ciclica delle batterie litio-ione. In particolare, sono state prese in considerazione delle celle che usano una tecnologia basata sull'ossido di litio nichel manganese cobalto (NMC) per la realizzazione dell'elettrodo positivo e grafite all'elettrodo negativo. Essendo le tecnologie di costruzioni di anodo e catodo fondamentali nel processo di degrado delle celle litio-ione, i risultati ottenuti nel corso dello studio valgono strettamente solo per la tecnologia analizzata. I risultati ottenuti sono comunque in linea con quanto noto in letteratura scientifica,

ovvero un più veloce degrado delle batterie sottoposte ad alte correnti di scarica e a profondità di scarica maggiori. Parallelamente alle indagini effettuate sulle celle NMC-grafite, sono state iniziate le indagini su celle NMC-LTO. Le celle che sono state analizzate sono state costruite su commissione, in modo tale che le loro caratteristiche fossero il più possibili simili a quelle delle celle NMC-grafite, fatta eccezione per l'elettrodo negativo. Tuttavia, le celle hanno mostrato una eccessiva variabilità nelle prestazioni già dopo i cicli della formazione che ha portato a riconsiderare il protocollo sperimentale per le prove vita su queste celle, in quanto non si può essere sicuri che la variabilità riscontrata per il valore della capacità iniziale non si ripercuota anche sulle prestazioni durante i cicli vita. I risultati sperimentali sono ancora preliminari, ma sembrano compatibili con quanto riportato in letteratura.

I dati sono stati utilizzati quindi per lo studio di una metodologia che permetta delle stime di vita ragionevoli anche con un numero limitato di prove a disposizione. Questo pone dei limiti alla scelta dei possibili approcci, poiché i cosiddetti approcci "data-driven" hanno bisogno di un notevole numero di dati su cui basarsi. Ci siamo quindi orientati su un modello che si richiama alla struttura di processo Markoviano. Tale modello descrive l'evoluzione di frazioni del sistema che si trovano in differenti stati per mezzo di una matrice di transizione. I tre stati possibili sono dormiente, nel quale si trova la carica potenziale ma non direttamente disponibile per il ciclaggio; attivo, in cui si trova la carica disponibile per il ciclaggio; morto, nella quale la carica non è più disponibile. Quest'ultimo è uno stato assorbitore del sistema, ossia la frazione di sistema che arriva a questo stato non può transire in nessun altro stato. A distinguere il modello proposto da una catena di Markov è il fatto che la matrice di transizione varia al variare della vita della batteria. Questo modello ha mostrato un buon grado di curve fitting per le curve di degrado delle celle analizzate. Per quanto riguarda la capacità di predire l'andamento della curva di degrado della capacità quando si analizza una cella sottoposta a stress misti, il modello proposto riesce a stimare la durata di vita della batteria con un errore del 3% circa per le celle NMC-grafite. Considerando che i parametri del modello sono stati estratti da set di dati ottenuti da singoli test per ogni stress, il risultato è da ritenersi soddisfacente. Ci si aspetta che possa migliorare aumentando la statistica dei dati.

Per quanto riguarda le celle NMC-LTO, il modello è stato validato con i risultati parziali e confrontato con altri modelli: il modello esponenziale proposto da Xu et al. [13] sembra adattarsi anche all'andamento delle celle NMC-LTO, mentre non riesce a riprodurre quello delle celle NMC-grafite. Il modello di MM proposto si adatta bene anche alle curve ottenute per le celle LTO, dimostrando la versatilità del metodo proposto.

## 6 Riferimenti bibliografici

- [1] Xiaopeng Tang, et al., Aging trajectory prediction for lithium-ion batteries via model migration and Bayesian Monte Carlo method, *Applied Energy*, Volume 254, 2019, 113591.
- [2] Yi Li, et al., Data-driven health estimation and lifetime prediction of lithium-ion batteries: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 113, 2019, 109254.
- [3] Amartya Mukhopadhyay, Brian W. Sheldon, Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Progress in Materials Science*, Volume 63, 2014, Pages 58-116.
- [4] J. Vetter, et al., "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, 147 (2005), pp. 269-281.
- [5] Carlos Pastor-Fernández, et al., "A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems", *Journal of Power Sources*, Volume 360, 2017, Pages 301-318.
- [6] N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, "Stato dell'arte dei modelli di invecchiamento per le celle litio-ion. Applicazione al caso di studio delle celle NMC invecchiate in ENEA", Report RDS/ PAR2016/163
- [7] Risse S, et al., Capacity fading in lithium/sulfur batteries: a linear four-state model. *J Power Sources* 2014; 267:648-54.
- [8] A. Bacaloni, et al., Characterization of Li-ion batteries for safety and health protection, *IJOEHY*, Vol 10 No 1 (2019): pag 1-52

- [9] N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, "Modello di invecchiamento per le celle litio-ione applicato a celle NMC invecchiate in ENEA", Report RDS/PAR2017/174
- [10] Harris, S.J.; Harris, D.J.; Li, C. Failure statistics for commercial lithium ion batteries: A study of 24 pouch cells. *J. Power Sources* 2017, 342, 589–597.
- [11] S. Lui et al., Analysis of cyclic aging performance of commercial Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based batteries at room temperature, *Energy*, Volume 173, 2019, Pages 1041-1053.
- [12] Florian Hall, Jonas Touzri, Sabine Wußler, Hilmi Buqa, Wolfgang G. Bessler, Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell, *Journal of Energy Storage*, Volume 17, Pages 109-117, 2018
- [13] B. Xu, A. Oudalov, A. Ulbig, G. Andersson and D. S. Kirschen, "Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment," in *IEEE Transactions on Smart Grid*, vol. 9, no. 2, pp. 1131-1140, March 2018.
- [14] Wei He, et al., Prognostics of lithium-ion batteries based on Dempster–Shafer theory and the Bayesian Monte Carlo method, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 23, 2011, Pages 10314-10321.

## 7 Abbreviazioni ed acronimi

$c_e$ : cicli equivalenti

CC: corrente costante

CC-CV: corrente costante-tensione costante

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

CL: perdita capacità

DOD: profondità di scarica

LAM: perdita di materiale attivo

LLI: perdita della scorta di litio

MM: modello Markov modificato

QCC: quanto di carica cumulativa

SOC: stato di carica

SEI: interfaccia solida dell'elettrolita