

Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo e applicazione di modelli fisici
di invecchiamento delle batterie (LA 3.4)

G. Lutzemberger, C. Scarpelli



Università di Pisa
DESTEC

Sviluppo e applicazione di modelli fisici di invecchiamento delle batterie (LA 3.4)

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

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.7 – Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Linea di attività: 3.4

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work Package: Fernando Ortenzi

Responsabile Linea di Attività: Giovanni Lutzemberger

Mese inizio previsto: 03/2024

Mese inizio effettivo: 03/2024

Mese fine previsto: 12/2024

Mese fine effettivo: 12/2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: "Accumulo: studi preliminari di funzionalità innovative per la gestione delle batterie". Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte l'ing. Francesco Giuseppe Quilici.

Indice

1	Introduzione	4
2	Modello di cella a circuiti equivalenti (ECM).....	5
2.1	Modello elettro-termico di cella	5
2.1.1	Modello elettrico di cella	5
2.1.2	Modello termico di cella.....	6
2.2	Calibrazione dei modelli circuitale.....	8
2.3	Esempi applicativi	11
2.3.1	Esempio applicativo 1 - LFP.....	11
2.3.2	Esempio applicativo 2 - LCO	14
3	Modellazione Physics-Based (P2D).....	16
3.1	Descrizione del modello completo.....	16
3.1.1	Modelli P2D semplificati	18
3.1.2	Osservazioni circa la modellazione di fenomeni degradativi	19
3.2	Parametrizzazione dei modelli P2D	19
3.2.1	Esempio di parametrizzazione per cella LFP.....	20
3.2.2	Parametrizzazioni di celle LFP-NCA-NMC a confronto	21
4	Interazioni tra i modelli ECM e i modelli P2D.....	23
4.1	Accoppiamento tra parametri ECM e P2D.....	23
4.2	Relazione tra la degradazione dei parametri P2D ed ECM.....	24
4.3	Ottenimento di un modello integrato ECM-P2D.....	25
4.4	Sviluppo in ambiente OpenSource del modello integrato ECM-P2D	26
5	Conclusioni.....	32
6	Riferimenti	33

Indice delle figure

Figura 1 – Modello elettrico equivalente a due blocchi R-C.....	5
Figura 2. Modello termico equivalente di cella	7
Figura 3. Andamenti caratteristici di tensione e corrente durante il test MST	8
Figura 4. Procedura logica di aggiornamento dei parametri circuitali con algoritmo	9
Figura 5. Esempio di Thermal Protocol Test (TPT) con profili di corrente applicati e temperature misurate	10
Figura 6. Andamento dei parametri ottenuto mediante il test MST in funzione di SOC e temperatura	13
Figura 7. Risultati test MST alle temperature di prova di 10°C, 25°C e 40°C	13
Figura 8. Set dei parametri circuitali equivalenti a differenti stati di invecchiamento	14
Figura 9. a), b) Schematizzazioni del modello P2D comunemente utilizzata (estratte da [7-9]); c) Semplificazione del modello P2D nella versione a singola particella estesa "Extendend Single Particle" (ESP).....	17
Figura 10. a) Batteria al litio di tipo LFP prismatica; b) Immagini al microscopio elettronico SEM dei componenti della batteria LFP in esame	21
Figura 11. Accoppiamento parametrico modelli ECM e P2D.....	25
Figura 12. Modello circuitale integrato ad 1 blocco RC ECM-P2B	26
Figura 13. Visualizzazione del modello circuitale di batteria sviluppato in ambiente OpenModelica: interfaccia grafica, collegamento tra componenti e librerie disponibili.....	27
Figura 14. a) Modello integrato ECM-P2D su software OpenSource; b) Modello di batteria impiegato in un caso studio realistico	28
Figura 15. Andamenti delle grandezze di maggior interesse del modello di batteria integrato ECM-P2D in un caso studio realistico.	31

Indice delle tabelle

Tabella 1. Set di equazioni per la modellazione elettrica equivalente.....	6
Tabella 2. Set di equazioni per la modellazione termica equivalente	8
Tabella 3. Caratteristiche della cella LFP da 60 Ah	12
Tabella 4. Caratteristiche batteria LCO da 6 Ah	14
Tabella 5. Equazioni che governano il modello elettrochimico P2D.....	18
Tabella 6. Parametrizzazione fisica cella LFP.....	21
Tabella 7. Parametrizzazione fisica dei modelli P2B di celle di chimica differente.	22

1 Introduzione

Le batterie al litio rappresentano uno dei pilastri tecnologici della transizione energetica, giocando un ruolo chiave nella mobilità elettrica e nell'accumulo energetico stazionario. La loro crescente diffusione richiede modelli accurati per analizzarne le prestazioni, ottimizzarne l'utilizzo e prevederne il degrado. Questo aspetto è particolarmente rilevante in ambiti come quello automotive, dove le batterie devono soddisfare rigorosi requisiti di efficienza, sicurezza e durata.

Tra i vari approcci di modellazione, i modelli **Equivalent Circuit Model (ECM)** e **Physics-based (P2D)** sono ampiamente adottati per descrivere il comportamento delle batterie. Ciascuno di essi offre vantaggi specifici e presenta alcune limitazioni che ne influenzano l'applicabilità. L'ECM è un modello concettualmente semplice e computazionalmente leggero, che rappresenta la batteria attraverso componenti elettrici equivalenti, come resistenze e capacità. Questo metodo consente simulazioni rapide ed è facilmente parametrizzabile grazie a test sperimentali, rendendolo ideale per rappresentare il comportamento elettrico e termico della batteria in condizioni operative standard. Tuttavia, l'ECM fatica a descrivere fenomeni complessi come il degrado chimico e le variazioni a lungo termine dei parametri, che richiedono una comprensione più profonda dei meccanismi fisici sottostanti.

Il modello P2D, al contrario, si basa su equazioni fisiche che descrivono dettagliatamente i processi elettrochimici, come il trasporto ionico, le reazioni elettrodiche e la diffusione. Grazie alla sua natura fisicamente consistente, il P2D è in grado di rappresentare accuratamente fenomeni di degrado e variazioni chimiche, offrendo una visione più approfondita dei fattori che influenzano la durata e le prestazioni della batteria. Tuttavia, questo approccio è computazionalmente più oneroso e richiede una complessa calibrazione sperimentale, che può limitarne l'applicabilità in scenari operativi real-time o in contesti dove la semplicità e la rapidità sono essenziali.

Per superare le limitazioni di ciascun approccio, si è esplorata l'integrazione tra ECM e P2D, sviluppando un modello combinato in grado di sfruttare i punti di forza di entrambi. L'obiettivo è stato quello di creare un modello versatile, capace di rappresentare sia il comportamento macroscopico della batteria, come tensione e potenza, sia i fenomeni fisici e chimici sottostanti, come il degrado e l'invecchiamento. Questo approccio integrato è stato testato in scenari applicativi per batterie automotive, dimostrando di poter correlare efficacemente i parametri fisici del P2D con le prestazioni simulate dall'ECM.

Il modello ECM-P2D proposto è stato sviluppato utilizzando strumenti OpenSource e validato attraverso simulazioni su cicli di carica e scarica tipici delle batterie per veicoli elettrici. I risultati hanno evidenziato la capacità del modello di rappresentare le variazioni dei parametri fisici e di tradurle in variazioni delle prestazioni operative, offrendo una rappresentazione coerente e affidabile. Questo approccio integrato permette di analizzare con maggiore dettaglio il degrado delle batterie, sia in termini di energia disponibile che di prestazioni di potenza, senza sacrificare la semplicità e la rapidità del modello ECM.

L'importanza di questa integrazione risiede nella sua applicabilità a una vasta gamma di scenari operativi. Ad esempio, nel settore automotive, il modello può essere utilizzato per valutare l'impatto del degrado su applicazioni che richiedono prestazioni dinamiche elevate o per sviluppare strategie di gestione e ottimizzazione della batteria. Sebbene siano necessari ulteriori studi per validare il modello su scenari più complessi e diversificati, i risultati ottenuti finora rappresentano una solida base per future ricerche.

2 Modello di cella a circuiti equivalenti (ECM)

L'approccio a modellazione circuitale equivalente consente di simulare il comportamento elettrico e termico di una cella al litio mantenendo un buon compromesso tra la capacità di stimare le grandezze di interesse e la richiesta computazionale. L'aspetto più critico è quello legato alla determinazione dei parametri circuitali, sia elettrici che termici, che viene effettuata mediante opportuni test sperimentali, come verrà discusso nelle successive sezioni, in cui i risultati in termini di tensione, corrente, temperatura verranno convertiti nei parametri rappresentativi del comportamento elettro-termico della cella. L'approccio a modellazione circuitale equivalente è ampiamente diffuso in letteratura, come testimoniano i lavori presentati in [1] e [2]. Tuttavia, uno degli aspetti meno noto risulta essere come correlare questi parametri in funzione dello stato di salute della cella, al fine di simulare il comportamento del dispositivo durante tutto il suo arco di vita.

2.1 Modello elettro-termico di cella

2.1.1 Modello elettrico di cella

L'obiettivo del modello elettrico di cella è quello di stimare le variazioni di tensione e di corrente ai suoi capi in funzione della potenza elettrica da servire, sia durante la fase di carica che quella di scarica. Un approccio molto comune al problema è quello che consiste nell'utilizzare una rete a blocchi n-RC, dove n può essere 0,1,2 o più. Il numero di blocchi RC scelti dipende dal fenomeno di risposta dinamica che si vuole osservare: in generale avere più blocchi consente di cogliere più effetti dinamici, ma ne eleva la richiesta computazionale sia durante la fase di calibrazione che di utilizzo del modello. In Figura 1 è riportato lo schema del circuito elettrico equivalente a 2 blocchi RC, il quale rappresenta un buon compromesso tra accuratezza e complessità del modello.

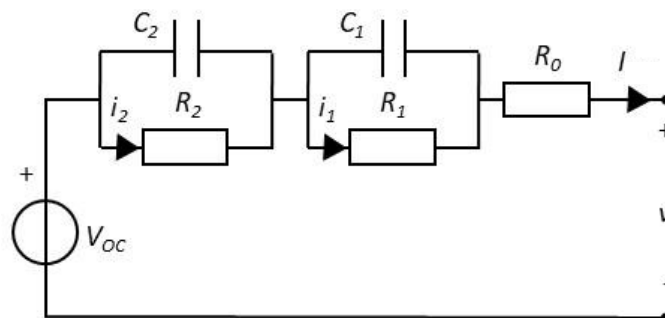


Figura 1 - Modello elettrico equivalente a due blocchi R-C

La figura 1 mostra i parametri tipici con cui viene schematizzato il comportamento elettrico della cella, tra i quali:

- Generatore ideale di tensione V_{OC} , il quale è legato alla tensione di circuito aperto della cella;
- Due blocchi parallelo RC ($R_1 - C_1, R_2 - C_2$), utili per catturare le dinamiche della cella che accadono a differenti scale temporali, come il processo di trasferimento di carica (ordine dei minuti) ed il processo di diffusione (ordine delle decine di minuti);
- Resistenza longitudinale R_0 , la quale è legata alla rappresentazione della caduta di tensione istantanea in seguito all'applicazione di un gradino di corrente.

I parametri del circuito elettrico equivalente dipendono da più variabili, tra le quali si identificano lo stato di carica (SOC), la temperatura della cella e lo stato del suo invecchiamento (SOH). In particolare riguardo alla variabile legata allo stato di vita della cella si può affermare che questa influisca sia sul degradamento della capacità effettiva disponibile, e quindi sul reale stato di carica della cella, che sull'incremento della resistenza interna [3], e quindi sulla variazione di alcuni parametri del circuito appena descritto.

Lo stato di carica della cella viene definito dalla seguente equazione:

$$SOC(t) = SOC_0 - \frac{\int I(t)dt}{C_n} \quad (1)$$

dove C_n è la capacità nominale della cella, espressa normalmente in Ah, e SOC_0 è il valore iniziale del SOC.

Le equazioni di equilibrio del circuito di figura 1 sono visibili nella seguente tabella:

Equazione	Rappresentazione fisica
$V_a = R_0 I$	Caduta di tensione ohmica
$v(t) = V_{OC} - R_1 i_1(t) - R_2 i_2(t) - V_a$	Tensione ai capi della cella
$\tau_1 = R_1 C_1$	Costante di tempo blocco RC 1
$\tau_2 = R_2 C_2$	Costante di tempo blocco RC 2
$\Delta V_d = R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t)$	Caduta di tensione dinamica totale

Tabella 1. Set di equazioni per la modellazione elettrica equivalente

2.1.2 Modello termico di cella

L'obiettivo del modello termico di cella è quello di stimare l'andamento della temperatura in tutte le condizioni di utilizzo possibili, sia in termini di sollecitazioni elettriche (potenza di carica e di scarica) che in termini dell'ambiente operativo; quindi, dipendente dalle condizioni di scambio termico tra la cella e il luogo dove viene inserita. La stima della temperatura di cella è di fondamentale importanza in quanto il comportamento delle batterie al litio ne è fortemente dipendente. In figura 2 è riportato il modello termico circuitale equivalente di cella.

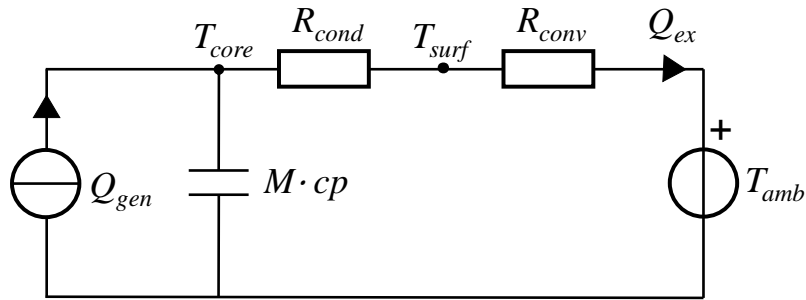


Figura 2. Modello termico equivalente di cella

Il modello termico appena presentato si compone dei seguenti elementi:

- Generatore di potenza termica Q_{gen} , il quale tiene conto delle dissipazioni termiche generate dalla singola cella, nonché quel componente che accoppia i circuiti equivalenti elettrico e termico;
- Capacità termica $M \cdot c_p$, definita in funzione della massa M e della capacità termica specifica della cella c_p ;
- Resistenza termica di conduzione R_{cond} , utile per modellare il transito di potenza termica dal centro della cella alla sua superficie;
- Resistenza termica di convezione R_{conv} , utile per modellare lo scambio termico che avviene tra la cella e l'ambiente in cui viene inserita;
- Generatore di temperatura T_{amb} , il quale identifica la temperatura della sorgente con cui scambia calore la cella.

In particolare, la potenza termica generata all'interno della cella si divide tra la potenza di tipo irreversibile, sempre positiva, trasformata quindi in calore per effetto Joule ed associata alle resistenze del circuito elettrico, e la potenza termica di tipo reversibile, con segno, correlata ai cambiamenti interni degli effetti entropici e quantificata mediante l'introduzione del coefficiente di calore entropico della cella $EHC_{cell} = \frac{\partial V_{OC}}{\partial T}$.

I parametri del circuito termico sono funzione della geometria e dei materiali che compongono la cella e la struttura dove questa viene inserita, oltre alle condizioni dell'ambiente stesso.

Le equazioni rappresentative del circuito termico equivalente sono riportate nella seguente tabella:

Equazione	Rappresentazione fisica
$R_{conv} = \frac{1}{h \cdot A_{ext}}$	Resistenza termica per convezione cella-ambiente
$R_{cond} = \frac{l}{\lambda_{cell} \cdot A_{int}}$	Resistenza termica per conduzione cella
$Q_{gen} = Q_{irr} + Q_{rev}$	Potenza termica generata
$Q_{irr} = R_0 i^2 + R_1 i_1^2 + R_2 i_2^2$	Potenza termica dissipata per effetto Joule
$Q_{rev} = -i_{cell} T_{cell} E H C_{cell}$	Potenza termica di tipo reversibile

Tabella 2. Set di equazioni per la modellazione termica equivalente

2.2 Calibrazione dei modelli circuitali

La calibrazione dei modelli circuitali equivalenti appena descritti viene svolta mediante l'applicazione di protocolli specifici.

Una volta definito il circuito equivalente elettrico della cella, è possibile determinare i valori dei suoi componenti attraverso una specifica procedura sperimentale nota come "Multiple Step Test" (MST). Questo metodo è illustrato in riferimento alla Figura 3, che mostra gli andamenti tipici di tensione e corrente utilizzati per caratterizzare il circuito di Figura 1.

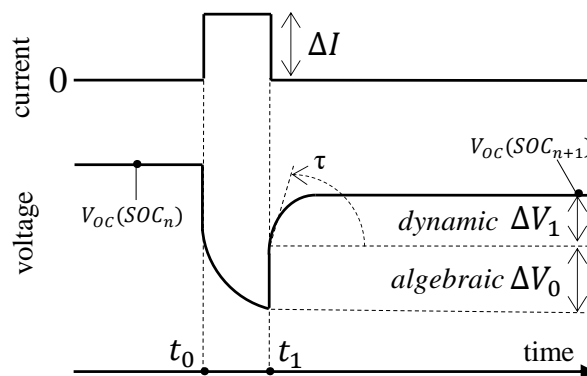


Figura 3. Andamenti caratteristici di tensione e corrente durante il test MST

Durante il test MST, la cella viene sottoposta a diversi gradini di scarica a corrente costante con capacità estratta controllata, come illustrato in Figura 3. Ciò consente di registrare la risposta in tensione della cella, misurando sia la caduta di tensione istantanea (ΔV_a) sia la successiva variazione dinamica della tensione (ΔV_d), fino a raggiungere la misura della tensione di circuito aperto (V_{oc}). Come mostrato in Figura 3, ogni gradino di corrente parte da un valore iniziale noto di SOC (SOC_n) e termina a un altro valore noto (SOC_{n+1}), solitamente con $\Delta SOC = 10\%$ (a 1C il tempo è di 6 minuti), consentendo così di calibrare i componenti del circuito equivalente della cella in funzione di diversi valori di SOC. Poiché i parametri del circuito elettrico sono fortemente dipendenti dalla temperatura, al fine di incrementare l'accuratezza della misura la

corrente applicata durante il test deve essere mantenuta relativamente bassa al fine di mantenere una temperatura quanto più possibile vicina a quella dell'ambiente di prova.

Per tenere conto della dipendenza dalla temperatura, la cella deve essere collocata all'interno di una camera climatica con controllo della temperatura. In questo modo, i parametri derivati dal test MST saranno specifici per la temperatura alla quale è stata eseguita la prova. Ripetendo il test a diverse temperature della camera climatica, si ottiene una parametrizzazione estesa degli elementi del circuito equivalente in funzione della temperatura stessa. Dall'esecuzione dei test MST a varie temperature si ricava inoltre il coefficiente di calore entropico della cella $EHC_{cell} = \frac{\partial V_{OC}}{\partial T}$, in quanto si può misurare come evolve la tensione di circuito aperto in funzione delle diverse temperature. Si noti che essendo V_{OC} dipendente dallo stato di carica anche EHC_{cell} dipenderà anche da questa variabile. Il valore di tale coefficiente viene poi effettivamente determinato tramite l'interpolazione dei suoi valori nell'intero range di temperature testate.

Una volta registrati gli andamenti di tensione e corrente del test MST è necessario passare attraverso una procedura di ottimizzazione dei parametri, la quale è schematizzata in Figura 4. La calibrazione dei parametri per i vari componenti elettrici è stata portata a termine con l'ausilio del programma Dymola Modelica, e nello specifico è stato utilizzato l'ambiente di lavoro "Calibrate" contenuto all'interno della libreria denominata "Calibration", che è ubicata all'interno del package "Design".

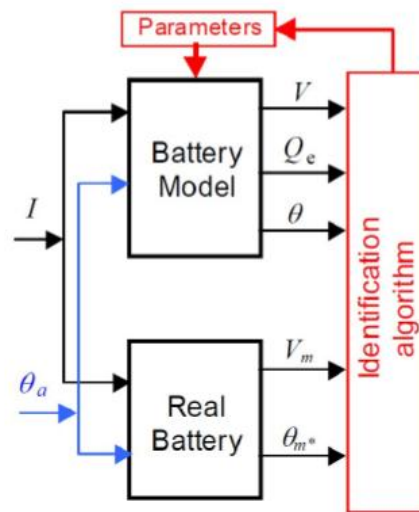


Figura 4. Procedura logica di aggiornamento dei parametri circuitali con algoritmo

L'obiettivo è quello di minimizzare l'errore di tensione tra quella stimata dal modello con la misura andando ad aggiornare in seguito a numerose iterazioni i parametri del circuito elettrico equivalente, basandosi sul valore calcolato passo dopo passo dell'errore quadratico medio (RMSE). Nel caso in esame si è supposta linearità dei parametri circuitali con il SOC, e pertanto le equazioni di riferimento che entrano nella routine dell'ottimizzatore sono le seguenti (a titolo esemplificativo riportate per R_0 , ma valide anche per R_1, C_1, R_2 e C_2):

$$R_{0(t)} = A_{R_0} + (B_{R_0} \cdot SOC_{(t)}) \quad (2)$$

$$R_{0(t)} = A_{R_0} + [B_{R_0} \cdot (SOC_{(0)} - SOC_{(t)})] \quad (3)$$

$$R_{0(t_f)}(n-1) = A_{R_0}(n) \quad (4)$$

In particolare, per la prima scarica si considera l'equazione (2), mentre per le successive l'equazione (3) (dove A_{R_0} è il valore iniziale del parametro R_0 allo step considerato e B_{R_0} è la pendenza di R_0 in funzione del SOC). Si noti che occorre inserire inoltre la condizione di continuità sul valore trovato dei singoli parametri tra uno step di scarica ($n - 1$) ed il successivo (n), come testimoniato dall'equazione (4).

Questo approccio permette inoltre di introdurre la variabilità dei parametri con il degradamento. Infatti, ripetendo il test MST a vari livelli di invecchiamento risulta possibile determinare l'evoluzione dei parametri elettrici equivalenti circuitali nel tempo.

Come per la parametrizzazione del modello elettrico, anche i parametri del modello termico equivalente di una cella al litio possono essere determinati attraverso una specifica procedura sperimentale. Tale procedura, chiamata "Thermal Protocol Test" (TPT), si prefigge due scopi principali: raggiungere un regime termico stabile e successivamente osservare il raffreddamento termico fino al ritorno alla temperatura ambiente. Gli andamenti caratteristici di temperatura durante il TPT sono riportati in Figura 5.

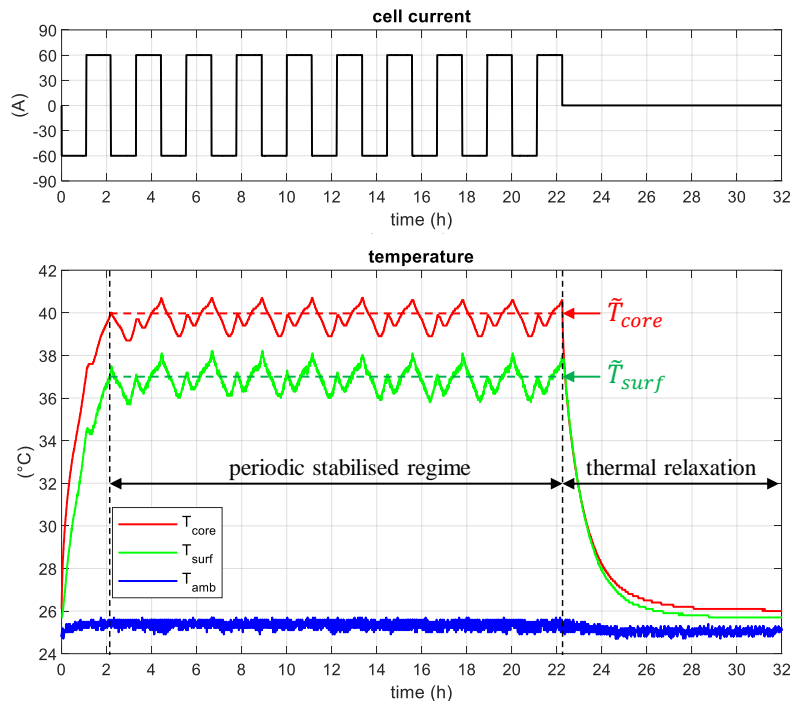


Figura 5. Esempio di Thermal Protocol Test (TPT) con profili di corrente applicati e temperature misurate

Nel corso del TPT, la cella viene collocata in una camera climatica con controllo della temperatura e dello scambio termico. Nell'esempio della Figura 5, la temperatura ambiente è fissata a 25°C. Partendo da questo equilibrio iniziale, la cella viene sottoposta a cicli di carica e scarica simmetrici, che ne determinano un progressivo riscaldamento fino a raggiungere un regime termico stabilizzato senza alterare significativamente lo stato di carica (SOC). Questo regime, indicato in Figura 5 come "periodic stabilised regime", non rappresenta una condizione di temperatura costante, ma una fluttuazione intorno a un valore medio. Come mostrato, le temperature interna (T_{core}) ed esterna (T_{surf}) oscillano attorno ai loro valori medi \tilde{T}_{core} e \tilde{T}_{surf} .

Un punto cruciale riguarda la rilevazione di queste temperature. La temperatura superficiale T_{surf} viene misurata direttamente tramite termocoppie posizionate sull'involucro esterno della cella, mentre la temperatura interna T_{core} , non essendo accessibile, viene approssimata con la temperatura agli elettrodi. Questa semplificazione è supportata da due considerazioni principali:

1. La conducibilità termica tra il centro della cella e gli elettrodi è elevata, grazie alla connessione diretta dei layer metallici interni con i collettori di rame (per l'anodo) e di alluminio (per il catodo). Questo garantisce un'efficiente trasmissione termica longitudinale (dal centro agli elettrodi), molto superiore rispetto a quella trasversale (dal centro alla superficie esterna).
2. Tale approssimazione rimane valida se non si verificano significative generazioni di calore localizzate agli elettrodi. Queste potrebbero derivare dall'effetto Joule, causato dalla corrente che attraversa le resistenze di contatto e cablaggio tra gli elettrodi e il circuito esterno. Tuttavia, come osservato, per correnti massime pari a 1C (in termini di C-rate, ovvero corrispondenti alla capacità nominale della cella), tale condizione è soddisfatta, consentendo di utilizzare la temperatura degli elettrodi come una buona stima della temperatura interna della cella.

Da queste ultime considerazioni si ricavano i parametri circuitali applicando direttamente le seguenti relazioni:

$$R_{cond} = \frac{\tilde{T}_{core} - \tilde{T}_{surf}}{Q_{gen}} = \frac{l}{\lambda_{cell} \cdot A_{int}} \quad (5)$$

$$R_{conv} = \frac{\tilde{T}_{surf} - \tilde{T}_{amb}}{Q_{gen}} = \frac{1}{A_{cell} \cdot h} \quad (6)$$

Il calore specifico equivalente della cella, c_p , viene determinato analizzando i risultati ottenuti durante la fase di rilassamento termico del test TPT, come visibile nella seconda parte del grafico della Figura 5. In questa fase, il comportamento termico della cella è descritto dall'equazione (7). Conoscendo i parametri di scambio termico con l'ambiente, ossia T_{amb} ed h , si può calcolare c_p effettuando un'interpolazione tra l'equazione (7) e i dati sperimentali. Questo consente di stimare la costante di tempo $\frac{1}{a}$ e successivamente di applicare l'equazione (8).

$$T_{surf}(t) \approx T_{core}(t) = (T_0 - T_{amb})e^{-at} + T_{amb} \quad (7)$$

$$a = \frac{h \cdot A_{cell}}{M \cdot c_p} \rightarrow c_p = \frac{h \cdot A_{cell}}{M \cdot a} \quad (8)$$

2.3 Esempi applicativi

In questa sezione sono presentati due esempi quantitativi di quello che è stato descritto. In entrambi i casi si è modellata una singola cella al litio, con l'unica differenza presente nel numero di blocchi RC modellati. Il primo esempio si concentra sulla caratterizzazione di una cella prismatica di tipo LFP, mentre la seconda su una cella a sacchetto di tipo LCO. Nel secondo esempio è inoltre mostrato l'influenza dell'invecchiamento sui parametri di cella.

2.3.1 Esempio applicativo 1 - LFP

Le caratteristiche della cella considerata sono presentate in Tabella 3.

Caratteristiche batteria
Chimica e tipo: Grafite/LFP - Prismatica
Capacità nominale: 60 Ah
Dimensioni: 130 x 186 x 36 mm
Massa: 1.69 kg
Range di tensione: 2.8 - 3.65 V
Tensione nominale: 3.2 V
Corrente di scarica massima: 180 A
Corrente di carica massima: 90 A
Metodo di ricarica: CC-CV (CC fino a 3.65 V, CV cut-off current = C/20)
Temperatura operativa: -20 to 50 °C (scarica @ < 0.3C), 0 to 50 °C (carica @ < 0.3C)
Energia massica: 113 Wh kg ⁻¹
Energia volumetrica: 220 Wh L ⁻¹

Tabella 3. Caratteristiche della cella LFP da 60 Ah

Per calibrare il modello circuitale elettrico equivalente sono stati condotti tre test MST alle temperature di 10°C, 25°C e 40°C, con gradini di correnti di intensità pari a 60 A e durata 6 minuti, in modo tale da estrarre il 10% di SOC. In questo modo ogni parametro del circuito elettrico equivalente dipende dal SOC e dalla temperatura. L'andamento dei parametri circuitali ottenuto è riportato nella Figura 6.

Dalla Figura 6 si può notare come sia molto evidente la dipendenza dalla temperatura dei parametri. Facendo particolare riferimento alla Figura 6b, si può notare come la resistenza R_0 responsabile delle cadute di tensione istantanee sia maggiore a temperature inferiori, e che questa tenda a crescere spostandosi verso valori di SOC bassi, come testimoniato anche in [4].

L'adozione del circuito a 2 blocchi RC ha consentito di individuare ed associare le dinamiche rappresentative del comportamento della cella durante i transitori ai fenomeni elettrochimici corrispondenti, nonché la capacità di poter stimare l'andamento della curva di tensione sperimentale in modo migliore.

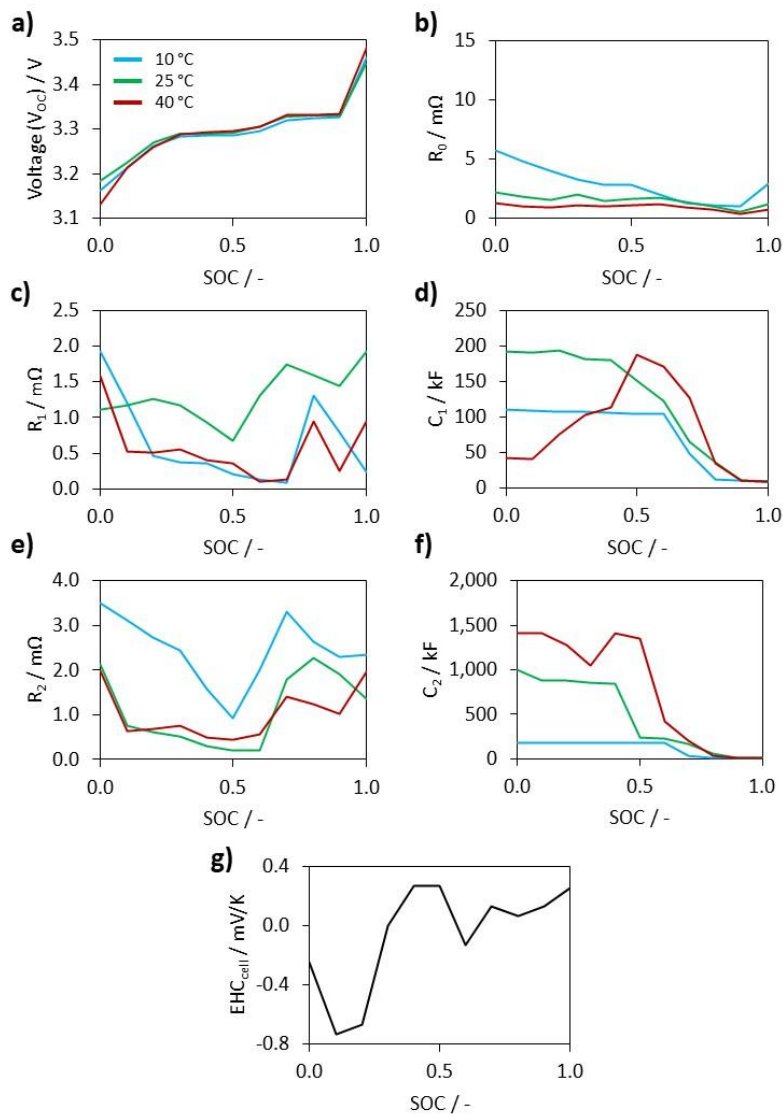


Figura 6. Andamento dei parametri ottenuto mediante il test MST in funzione di SOC e temperatura

I risultati del test MST sono visibili invece in Figura 7, dove è presente anche un confronto tra i dati sperimentali (curve tratteggiate in nero) e le predizioni sul valore di tensione da parte del modello (curve in arancione).

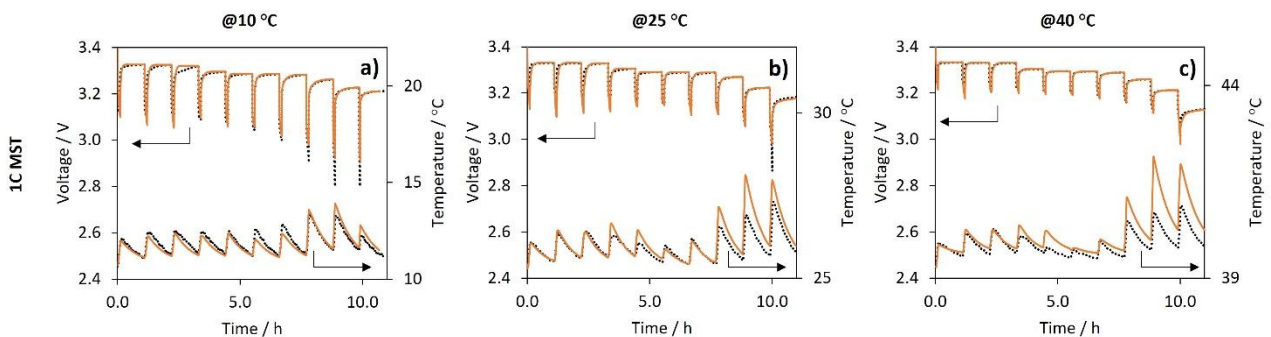


Figura 7. Risultati test MST alle temperature di prova di 10°C, 25°C e 40°C

2.3.2 Esempio applicativo 2 - LCO

Questo esempio ha lo scopo di mostrare l'influenza dell'invecchiamento sui parametri del circuito elettrico equivalente, utilizzando come riferimento l'analisi su tre celle LCO identiche ma in condizioni diverse di degradazione, i cui parametri sono visibili in Tabella 4.

Caratteristiche batteria
Chimica: Lithium-Cobalt-Oxide (LCO)
Capacità nominale: 6 Ah
Tensione nominale: 3.7 V
Range di tensione: 3÷4.2 V
Temperatura operativa: 10÷45 °C
Dimensioni: 45x150x9 mm
Massa: 0.14 kg

Tabella 4. Caratteristiche batteria LCO da 6 Ah

Il modello circuitale elettrico equivalente è stato scelto con 1 blocco RC, ed è stato calibrato per mezzo di dati sperimentali derivanti dalle prove MST eseguite alla temperatura di 25°C. I risultati sono visibili in Figura 8.

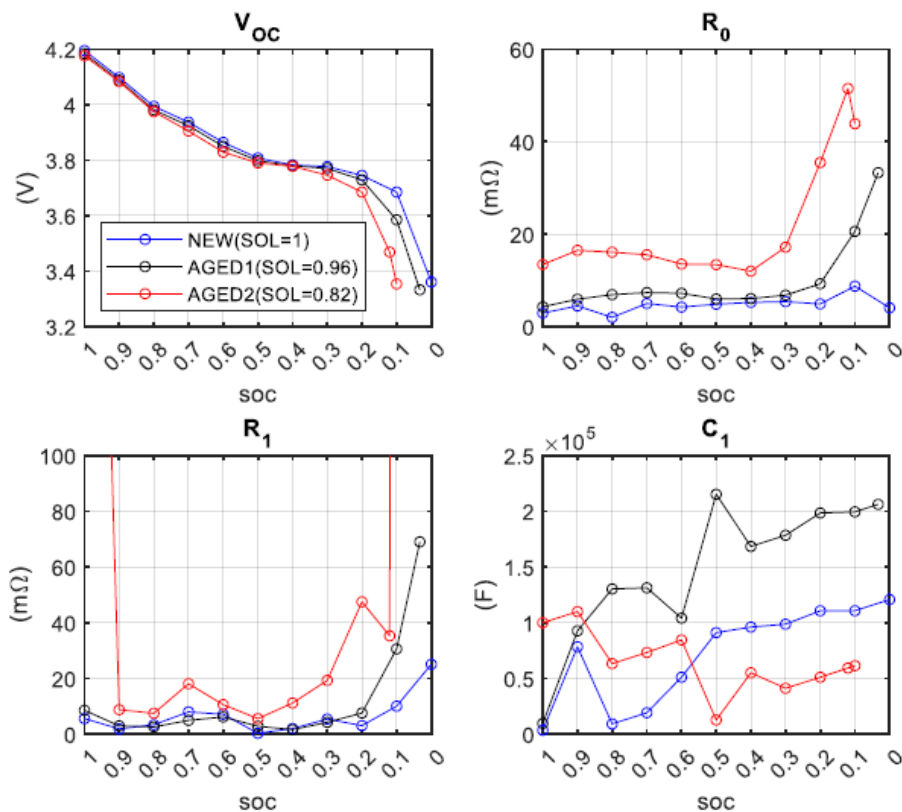


Figura 8. Set dei parametri circuitali equivalenti a differenti stati di invecchiamento

I risultati evidenziano chiaramente come il fenomeno del degradamento si manifesti in modo significativo nella calibrazione dei parametri del modello circuitale equivalente. In particolare, si osserva un impatto rilevante sia sulla capacità effettiva del sistema, che tende a ridursi, sia sui valori delle resistenze interne, le quali aumentano progressivamente con l'invecchiamento della batteria. Questo effetto è particolarmente evidente nella resistenza interna, che può crescere fino a tre volte rispetto al valore iniziale nella maggior parte dell'intervallo di SOC, come testimoniato dai valori di R_0 visibili nella Figura 8. Tale variazione non solo influenza le prestazioni elettrochimiche, ma consente al modello di rappresentare accuratamente il comportamento della batteria lungo il suo ciclo di vita, offrendo una simulazione realistica delle sue condizioni operative in funzione del livello di invecchiamento.

Tuttavia, ai fini applicativi occorre ricordare che applicare questa procedura significherebbe testare a cadenza temporale, anche prefissata, le celle che compongono il pacco batteria, o in un caso differente, effettuare una campagna di test di invecchiamento pre-utilizzo con l'obiettivo di calibrare il modello con l'avanzare del degradamento. L'approccio proposto nel capitolo 4 cerca invece di integrare la semplicità di calcolo dei modelli ECM con le eventuali informazioni provenienti dai modelli PBM, al fine di integrare le predizioni sui valori di degradamento degli elementi della cella con le stime sui valori di tensione e corrente aspettati durante l'utilizzo tipico dell'applicazione, con l'obiettivo di dimensionare il sistema di accumulo mantenendo un approccio olistico sulle problematiche che affliggono tali dispositivi.

3 Modellazione Physics-Based (P2D)

3.1 Descrizione del modello completo

I modelli di batteria di tipo elettrochimici denominati P2D (Pseudo-2-Dimensional) si fondano sulla teoria di Doyle, Fuller, and Newman, inizialmente introdotta in [5], [6]. Questi modelli si basano sulla trattazione degli elettrodi porosi, fornendo una descrizione macroscopica ed omogenea della conservazione di carica e massa sia nei componenti di fase solida (materiale attivo) che nei componenti di fase liquida (elettrolita). Tale trattazione riguarda l'elemento base di una batteria, denominato "cella unitaria" (in inglese "unit cell"). Ogni componente della cella unitaria è trattato come un elemento continuo, incorporando le informazioni microstrutturali e le proprietà delle particelle: definendole come oggetti di geometria sferica (aventi un raggio r , superficie A_{am}) e caratterizzate da parametri specifici di trasporto e proprietà cinetiche. Per il proseguo della descrizione del modello P2D, si faccia riferimento alla Figura 9 seguente. Come illustrato, la cella unitaria è composta dai collettori di corrente (current collector), dagli elettrodi negativo (N) e positivo (P), e da un separatore (S). La coordinata lungo lo spessore della cella (x) è trattata come un dominio monodimensionale, accoppiato con il trasporto di ioni di litio (Li) lungo la coordinata radiale (y) del materiale attivo: così è introdotta la seconda pseudo-dimensione. Nella direzione dello spessore dell'elettrodo (x), il modello risolve l'equazione di conservazione della massa per gli ioni Li tramite le equazioni 9-12 riportate in tabella 5, nelle quali vengono calcolate le variabili concentrazione c e potenziale elettrochimico ridotto nell'elettrolita $\tilde{\mu}_+$. Nelle equazioni, J_{conc} e J_2 rappresentano rispettivamente il flusso diffusivo degli ioni Li e la densità di corrente ionica totale nella fase elettrolitica. L'accoppiamento del dominio monodimensionale (x) attraverso lo spessore con la direzione radiale (y) pseudo-monodimensionale nella fase solida è ottenuto mediante la reazione di trasferimento di carica, rappresentata dalla densità di corrente all'interfaccia delle particelle J_{ct} (equazioni 13-15), modellata utilizzando la cinetica di Butler-Volmer. All'interno dell'elettrodo, il potenziale elettrochimico ridotto degli elettroni $\tilde{\mu}_e$ è determinato usando la legge di Ohm (equazioni 8-9). Infine, l'equazione di conservazione della massa del litio nel materiale attivo dell'elettrodo risolve la concentrazione di litio "intercalato", indicata come c_s (equazioni 18-21). I parametri delle equazioni riportate, che descrivono l'evoluzione del modello elettrochimico di tipo P2D, sono dipendenti dalla tipologia di batteria oggetto di modellazione, e tipicamente sono ottenuti da analisi di letteratura, oppure attraverso specifiche prove sperimentali, che richiedono complesse attrezzature per la misura delle proprietà fisiche e geometriche degli elementi costituenti la batteria in esame [11]-[15]. Un'analisi di come poter ottenere tali informazioni attraverso procedure sperimentali sarà riportata nel paragrafo 3.2, mostrando i risultati di alcuni casi studio.

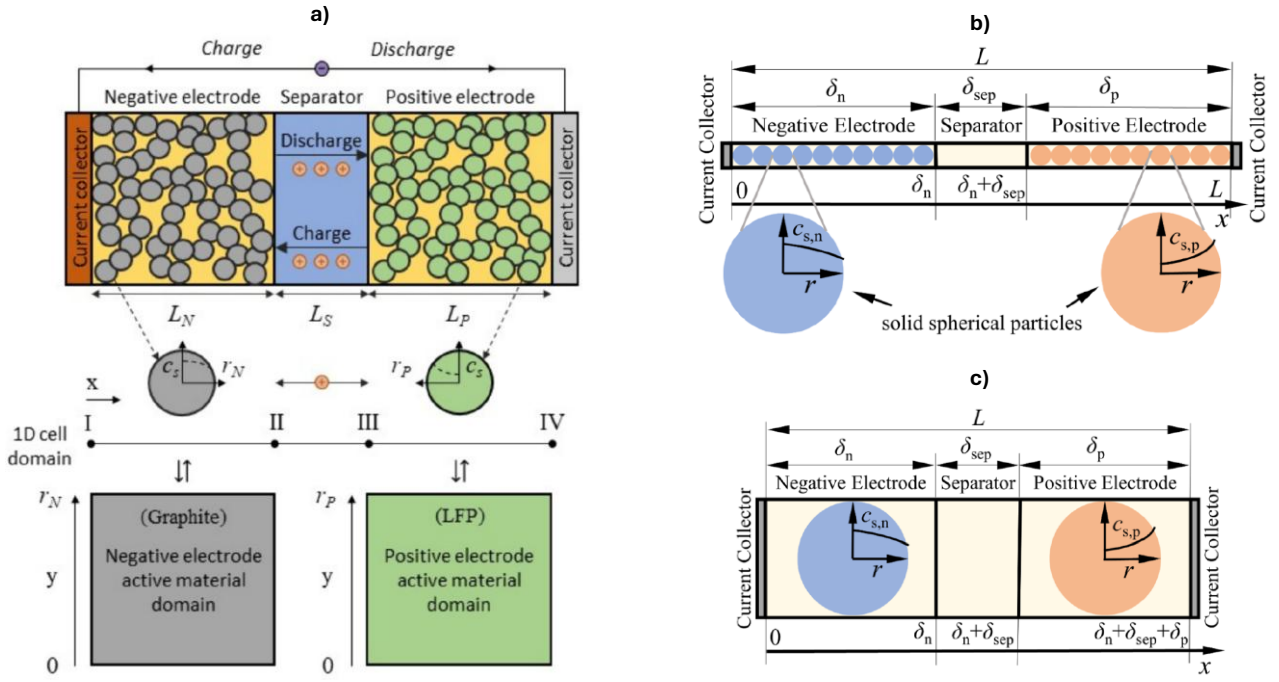


Figura 9. a), b) Schematizzazioni del modello P2D comunemente utilizzata (estratte da [7-9]); c) Semplificazione del modello P2D nella versione a singola particella estesa "Extendend Single Particle" (ESP)

Fase elettrolita $i = N, S, P$	
$\varepsilon_{ey,i} F \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (J_{conc}) = (1 - t_+) J_{ct,i}^V$	(9)
$J_{conc} = - \frac{\varepsilon_{ey,i} F \tilde{D}}{\tau_{ey,i}} \frac{\partial c}{\partial x}$	(10)
$\frac{\partial}{\partial x} (J_2) = J_{ct,i}^V$	(11)
$J_2 = - \frac{\varepsilon_{ey,i} \sigma}{\tau_{ey,i}} \frac{\partial \tilde{\mu}_+^*}{\partial x} + \frac{\varepsilon_{ey,i} \sigma}{\tau_{ey,i}} \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \gamma_{\pm} \frac{\partial \ln c}{\partial x}$	(12)
$J_{ct,i}^V = J_{ct,i} A_{am,i}$	(13)
Equazioni di interfaccia $i = N, P$	
$J_{ct} = k_{ct,i} c^\alpha (c_{s,i}^{max} - c_{s,i})^\alpha c_{s,i}^{(1-\alpha)} \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_{ct,i}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_{ct,i}\right) \right]$	(14)
$\eta_{ct,i} = \tilde{\mu}_{e,i}^* - \tilde{\mu}_+^* - U_{eq,i}$	(15)
$\frac{\partial}{\partial x} (J_{1,i}) = -J_{ct,i}^V$	(16)
$J_1 = -\sigma_{e,eff,i} \frac{\partial \tilde{\mu}_{e,i}^*}{\partial x}$	(17)
Fase del materiale attivo $i = N, P$	

$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(N_{s,i}) = -\frac{2}{y}N_{s,i}$	(18)
$N_{s,N} = -\frac{1}{RT}\bar{D}_{s,N}c_{s,N}\frac{\partial \mu}{\partial y}$ valido per N	(19)
$N_{s,P} = -D_{s,P}\frac{\partial c_{s,P}}{\partial y}$ valido per P	(20)
$\mu = \mu_{eq} - RTa^2\frac{\partial^2 \tilde{c}_{s,N}}{\partial y^2}$ valido per N	(21)

Tabella 5. Equazioni che governano il modello elettrochimico P2D

La precisione del modello P2D è molto elevata, consentendo una simulazione accurata dei vari processi elettrochimici che avvengono all'interno della batteria. Tuttavia, poiché il modello P2D richiede una discretizzazione spaziale (nelle dimensioni x e y), risolvibile tipicamente tramite metodi alle differenze finite, la risoluzione numerica del sistema è complessa e richiede solitamente da minuti a ore, a seconda dei solutori e delle routine di calcolo utilizzate. Di conseguenza, sia nell'ottica di cercare collegamenti tra il modello P2D ed i semplici modelli ECM, sia per l'applicazione diretta del modello P2D per la stima online e il controllo in tempo reale nei sistemi di gestione delle batterie (BMS) su veicoli reali, tale approccio è spesso soggetto a semplificazioni, come quella denominata modello "a singola particella estesa" [15], [16].

3.1.1 Modelli P2D semplificati

In inglese "Extended Single Particle Model" (ESPM), si basa sull'ipotesi che le reazioni elettrochimiche lungo la direzione x siano di tipo uniformi in ciascun elettrodo. Inoltre, tutte le particelle dell'elettrodo mostrano un comportamento identico e la corrente che attraversa l'elettrodo è considerata avere distribuzione uniforme. Di conseguenza, ciascun elettrodo può essere rappresentato da una singola particella sferica (Fig. 9-c), con conseguente vantaggio circa la riduzione della complessità matematica. Il modello P2D generale richiede una discretizzazione spaziale in due direzioni (lungo l'asse x dello spessore dell'elettrodo e l'asse r radiale delle particelle attive), che porta a risolvere numerose equazioni differenziali alle derivate parziali per rappresentare accuratamente i fenomeni di trasporto di carica e massa. Come anticipato, questo approccio è computazionalmente intensivo, richiedendo più tempo per ottenere risultati, rendendolo poco adatto all'uso in tempo reale, come nelle applicazioni di gestione della batteria (BMS). Il modello a singola particella, invece, semplifica il dominio di calcolo assumendo che l'intero elettrodo possa essere rappresentato da una particella sferica unica con un comportamento omogeneo, trascurando la variabilità spaziale lungo la direzione y . Questo riduce significativamente il numero di equazioni differenziali e, quindi, la domanda computazionale. In particolare, l'ESPM modella solo le dinamiche di concentrazione di litio all'interno della particella singola e considera un comportamento uniforme lungo l'elettrodo, mantenendo comunque una buona accuratezza nelle simulazioni a livello macroscopico. Dall'altro lato, il modello ESMP soffre di una perdita di accuratezza e dettaglio nella rappresentazione dei fenomeni elettrochimici, specialmente per batterie in condizioni operative non uniformi o ad alte velocità di carica/scarica. Alcuni dei suoi limiti principali coinvolgono:

- i) impossibilità di descrivere accuratamente i gradienti di concentrazione o di potenziale che si formano nei casi in cui la corrente non è distribuita uniformemente, come accade a velocità di scarica elevate o in celle di grande spessore. Nel modello

a singola particella, tutte le particelle dell'elettrodo sono trattate come se avessero lo stesso comportamento, senza considerare variazioni locali. In realtà, all'interno di un elettrodo, le particelle più vicine al separatore possono avere una concentrazione di litio diversa rispetto a quelle più vicine al collettore;

- ii) semplificazioni nei fenomeni di trasporto: il modello a singola particella spesso non include in dettaglio i fenomeni di trasporto di ioni nell'elettrolita, mentre il modello P2D li rappresenta attraverso equazioni più complesse. Queste semplificazioni possono ridurre l'accuratezza in scenari dove il trasporto ionico è limitante o fortemente influente.

3.1.2 Osservazioni circa la modellazione di fenomeni degradativi

Per gli obiettivi delle analisi del presente documento, si sottolinea che per l'osservazione dei fenomeni riguardanti l'invecchiamento della batteria, sintetizzabili in modo macroscopico come la perdita di capacità e l'incremento della resistenza interna, il modello a singola particella esteso (ESPM) risulta comunque essere efficace grazie alla sua capacità di integrare fenomeni di degrado in una forma semplificata ma rappresentativa. A tale riguardo, per la perdita di capacità utile, l'ESPM può essere adattato per includere modelli empirici o meccanicistici che simulano fenomeni di degradazione noti, come la crescita dello strato SEI (Solid Electrolyte Interphase) [8]. Con l'invecchiamento della batteria, la formazione continua di questo strato consuma atomi di litio ciclabile, riducendo gradualmente la capacità della cella. L'ESPM può includere una rappresentazione semplificata di questo processo tramite una variabile di accumulo che simula il consumo di litio e, di conseguenza, la perdita di capacità. Questa rappresentazione non richiede una discretizzazione spaziale dettagliata (quindi non grava sulla complessità del modello) ma può catturare adeguatamente la tendenza di capacità nel tempo, risultando utile per valutazioni a lungo termine. Invece, per l'incremento della resistenza interna, l'ESPM è in grado di modellare con precisione l'aumento della resistenza omica e di carica del trasferimento di elettroni con parametri modificabili. Poiché l'invecchiamento della batteria provoca un incremento della resistenza dovuto a fenomeni come la crescita dello strato SEI e la modifica della struttura dell'elettrodo, l'ESPM può integrare questi effetti variando i parametri della resistenza interna e del trasferimento ionico (ad esempio le conducibilità σ delle equazioni). Inoltre, tali variazioni possono essere espresse in funzione dei cicli di carica e scarica come un aumento progressivo dei parametri resistivi, al fine di osservarne il comportamento in termini di invecchiamento della batteria. Per questa ragione, le argomentazioni circa le sinergie tra modelli P2D ed ECM, ai fini dell'osservazione di fenomeni di invecchiamento per batterie al litio, illustrate ed espanse in particolare nel capitolo 4, faranno riferimento al modello elettrochimico in versione ESPM.

3.2 Parametrizzazione dei modelli P2D

Come riportato nella Tabella 5, i modelli PBM (o comunque semplificati nelle versioni ESPM) si basano su diversi parametri, le cui valutazioni precise determinano l'accuratezza delle previsioni del modello. I parametri del modello possono essere suddivisi in tre categorie: i) parametri geometrici e microstrutturali, ii) parametri elettrochimici, iii) parametri termici. I parametri geometrici e microstrutturali includono lo spessore dei componenti della cella (L), il raggio delle particelle (r_s), la frazione volumetrica (ϵ) e il fattore di tortuosità (τ) delle fasi. Questi parametri sono completati da ulteriori informazioni, come le dimensioni dell'involucro della batteria, il numero di strati attivi e l'area della sezione trasversale attiva. La categoria dei parametri elettrochimici comprende tutti i dati relativi al trasporto di specie nelle fasi liquide

e solide (ioni di litio, litio intercalato ed elettroni), oltre ai parametri delle reazioni di trasferimento di carica. Le proprietà elettrolitiche del trasporto degli ioni di litio nell'elettrolita includono la conducibilità ionica (σ), la diffusività ambipolare (\tilde{D}), il numero di trasferimento (t_+) e il fattore termodinamico (γ_{\pm}). Il trasporto del litio intercalato richiede la concentrazione massima di litio nel materiale attivo degli elettrodi (c_s^{max}) e la diffusività nella fase solida (D_s), mentre il trasporto degli elettroni richiede la conducibilità elettrica dei materiali elettroconduttivi (σ_e). Infine, la reazione di trasferimento di carica è descritta dalla sua costante cinetica (k_{ct}) e dal potenziale a circuito aperto dell'elettrodo (U_{eq}) (indicato come V_{OC} nell'approccio ECM). Infine, la categoria dei parametri termici include il coefficiente di trasferimento del calore (h) ai confini della batteria, insieme alle proprietà termiche efficaci dei componenti della cella, ossia la densità (ρ), la capacità termica (c_p) e la conducibilità termica (λ).

Come può apparire, la difficoltà di reperire il set completo di parametri necessari per la parametrizzazione dei modelli P2B rappresenta una delle principali sfide di questo approccio. Questo processo richiede non solo un'accurata definizione dei parametri geometrici, microstrutturali, elettrochimici e termici, ma anche la loro precisa valutazione, che risulta spesso complessa e dispendiosa. Molti parametri possono essere estratti dalla letteratura scientifica, in particolare quelli legati alle proprietà dei materiali o alle reazioni elettrochimiche che sono comuni tra diverse configurazioni di celle (a tale riguardo si riportano i lavori [13] e [17]). Tuttavia, tali valori sono spesso specifici di una determinata chimica o condizione operativa e potrebbero non essere direttamente applicabili al sistema in analisi. Di conseguenza, è necessaria una combinazione di fonti bibliografiche e dati ottenuti mediante prove sperimentali mirate per completare la parametrizzazione. In questo contesto, i test sperimentali giocano un ruolo cruciale. Essi permettono di ottenere quei parametri che non possono essere facilmente trovati in letteratura o che richiedono una caratterizzazione specifica della tipologia della batteria in esame. Ad esempio, parametri geometrici come gli spessori dei componenti della cella, i raggi delle particelle attive o l'area attiva possono essere determinati direttamente attraverso tecniche come la dissezione della cella e l'analisi al microscopio. Inoltre, nel contesto del presente documento, si sottolinea che la parametrizzazione di una stessa cella può dipendere in modo significativo dal livello di vita della cella, come dimostrato in [10][20], e quindi anche il momento in cui si eseguono tali misure sperimentali, nell'arco della vita delle batterie, può incidere sul risultato finale.

Un esempio pratico di come i test sperimentali possono essere utilizzati per derivare parametri chiave sarà riportato nel paragrafo seguente. Questo approccio combinato, che integra dati sperimentali e informazioni bibliografiche, rappresenta una strategia indispensabile per garantire la completezza e l'accuratezza della parametrizzazione del modello P2B.

3.2.1 Esempio di parametrizzazione per cella LFP

Per ottenere la caratterizzazione dei materiali compositi di una batteria oggetto di modellazione P2B, il primo step è tipicamente quello relativo alla sua apertura, ai fini di rivelare il suo design interno. Si faccia riferimento alla batteria di tipo LFP da 60 Ah di geometria prismatica riportata in Figura 10a. Dalle attività illustrate in [11], questa si compone di due macroblocchi, ognuno costituito da 89 celle unitarie. Ogni cella unitaria comprende un foglio collettore di corrente in rame e alluminio, rispettivamente rivestito da materiali di anodo e catodo, e separato da uno strato di separatore. Per ottenere queste informazioni, l'involucro della batteria è stato aperto sotto una cappa aspirante, esponendo l'interno. Dopo il lavaggio e l'asciugatura della soluzione elettrolitica, gli strati attivi della cella sono stati rimossi per ulteriori analisi dettagliate. In particolare, si riportano le osservazioni relative ad una cella

unitaria rappresentativa, analizzata attraverso tecnica dell'imaging con Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), come mostrato in Figura 10b. Questo ha permesso di ottenere misure dirette dello spessore dei componenti e della dimensione delle particelle. L'anodo è risultato composto da particelle relativamente grandi di grafite, mentre il diametro delle particelle di LFP è nell'ordine dei sub-micron, come riportato in Tabella 6 insieme agli spessori di ciascuno strato.

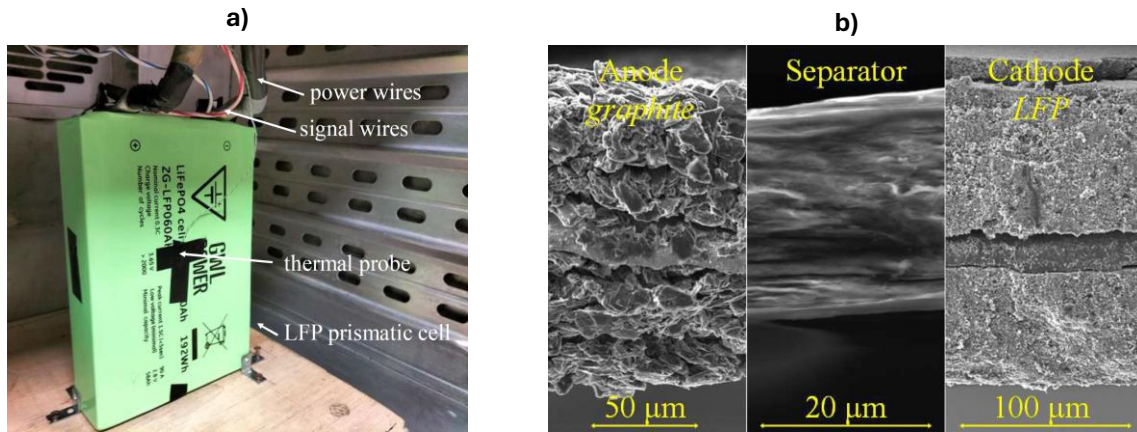


Figura 10. a) Batteria al litio di tipo LFP prismatica; b) Immagini al microscopio elettronico SEM dei componenti della batteria LFP in esame

Spessore medio del foglio di rame	7.9 µm
Spessore medio del rivestimento in grafite	72.5 µm
Spessore medio del separatore	25.0 µm
Spessore medio del rivestimento LFP	76.8 µm
Spessore medio del foglio di alluminio	11.6 µm
Diametro medio delle particelle di grafite	18.0 µm
Diametro medio delle particelle LFP	73.0 nm

Tabella 6. Parametrizzazione fisica cella LFP

3.2.2 Parametrazioni di celle LFP-NCA-NMC a confronto

Nella tabella seguente sono riportati i principali parametri utilizzati per il modello P2B di celle di tipo LFP [7], NCA [10] ed NMC [18].

Caratteristica	LFP	NCA	NMC
Capacità nominale (Ah)	60	7	2.2
Raggio particella elettrodo positivo (μm)	0.0365	2	6.77
Raggio particella elettrodo negativo (μm)	10	-	9.2
Concentrazione massima di litio elettrodo positivo ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	29920	-	50666
Concentrazione massima di litio elettrodo negativo ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	22806	-	31805
Diffusività elettrolita (m^2s^{-1})	-	7.5×10^{-11}	2.92×10^{-10}
Spessore elettrodo negativo (μm)	72.5	-	73.8
Spessore elettrodo positivo (μm)	76.1	-	78

Tabella 7. Parametrizzazione fisica dei modelli P2B di celle di chimica differente.

4 Interazioni tra i modelli ECM e i modelli P2D

4.1 Accoppiamento tra parametri ECM e P2D

L'identificazione dell'interazione tra i modelli ECM e P2D rappresenta ancora un argomento aperto nella ricerca scientifica. La maggior parte degli studi si concentra su come la variazione dei parametri del modello P2D influenzi quelli dell'ECM, in una sorta di approccio combinato tra le due modellazioni, soluzione già evidenziata dall'analisi riportata nel documento L.A. 3.3 "Studi preliminari di modelli fisici di invecchiamento delle batterie". A tale proposito si riportano gli studi elaborati in [21], [22] e [23], dai quali è possibile trarre una sintesi significativa riguardo le interazioni tra le due metodologie di modellazione.

In generale, un approccio efficace e seguito in letteratura, consiste nell'adottare una strategia ad "imbuto", secondo la quale si parte dalla conoscenza approfondita del modello P2D (con le analisi illustrate nel capitolo 3), filtrandone i parametri per selezionare indicatori chiave che possano essere utilizzati nei modelli a circuito equivalente. In altre parole, anziché cercare di determinare in modo diretto e semplice tutti i parametri del P2D nel tempo, si individuano quelli che influenzano maggiormente le prestazioni della batteria e si trasferisce questa informazione nei modelli ECM. Questo approccio consente di affrontare il problema dell'invecchiamento delle batterie su un piano più pratico e di più facile implementazione: ovvero sul piano dei modelli ECM. Includere le variazioni di alcuni parametri P2D all'interno del modello ECM permette quindi di migliorare la capacità predittiva del modello circuitale, adattandolo ai fenomeni di degrado della batteria senza dover ricorrere alla complessità della modellazione fisico-chimica completa. In sintesi, l'integrazione tra questi due approcci ha l'obiettivo di ottenere un ECM evoluto, capace di catturare gli effetti dell'invecchiamento in modo più gestibile ed efficace per applicazioni pratiche.

In particolare, gli autori in [21], in accordo alle analisi di sensitività già prodotte in [18], hanno sviluppato funzioni di trasferimento di secondo ordine che esprimono i parametri dell'ECM in funzione di alcuni parametri più significativi del modello P2D. Per quanto riguarda i parametri del modello circuitale equivalente, si faccia riferimento alla Figura 1 del paragrafo 2.1, mentre per i parametri del modello P2D, si faccia riferimento alla descrizione del paragrafo 3.1 e alla Figura 9. Le formule ottenute mostrano una dipendenza di R_0 dalle costanti cinetiche delle reazioni di intercalazione ai due elettrodi $k_{ct,p}$ e $k_{ct,n}$ dell'equazione di Butler-Volmer (come illustrata nel paragrafo 3.1) e dalla conduttività ionica della soluzione elettrolitica σ . R_1 ed R_2 dipendono prevalentemente da \tilde{D} (diffusività ambipolare) e dai coefficienti di diffusione agli elettrodi $D_{s,p}$ e $D_{s,n}$. Una forma delle equazioni che legano tra di loro questi parametri è riportata nel set di equazioni seguente [15].

$$R_0 = \frac{RT}{A_{am} F (\alpha_a + \alpha_c)} \left(\frac{1}{a_{s,p} k_{ct,p} L_P} + \frac{1}{a_{s,n} k_{ct,n} L_N} \right) + \frac{1}{2 A_{am}} \left(\frac{L_N}{\sigma_{e,eff,n}} + \frac{L_S}{\sigma_{e,eff,n}} + \frac{L_P}{\sigma_{e,eff,p}} \right) \quad (22)$$

$$R_1 = \frac{0.248 RT (1 - t_+^0)^2 (L_N + L_S + L_P) / \tilde{D}}{f(D_{s,p}) c_e A_{am} F^2} \quad (23)$$

$$R_2 = \frac{0.234 RT (1 - t_+^0)^2 (L_N + L_S + L_P) / \tilde{D}}{f(D_{s,n}) c_e A_{am} F^2} \quad (24)$$

$$C_1 = \frac{0.1052 f(D_{s,p}) (L_N + L_S + L_P) c_e A_{am} F^2}{0.248 RT (1 - t_+^0)^2} \quad (25)$$

$$C_2 = \frac{0.0997 f(D_{s,n}) (L_N + L_S + L_P) c_e A_{am} F^2}{0.234 R T (1 - t_+^0)^2} \quad (26)$$

4.2 Relazione tra la degradazione dei parametri P2D ed ECM

Per gli obiettivi del presente documento, si riporta che ulteriori studi in [22] hanno approfondito queste interconnessioni, dimostrando la selettività e sensibilità dei parametri ECM alle variazioni di questi elementi del modello P2D, in particolare in funzione del livello di degradazione della batteria stessa. Sebbene il modello P2D coinvolga un numero considerevole di parametri, il set $[k_{ct,p}, k_{ct,n}, \sigma, D_{s,p}, D_{s,n}, \tilde{D}]$ rappresenta l'insieme degli indicatori strettamente legati ai principali meccanismi di degradazione dell'elettrolita e dei materiali attivi [22]. Questi parametri sono sufficienti per rappresentare in modo significativo i fenomeni di deterioramento, il cui impatto tende a prevalere su eventuali variazioni di altri parametri durante il normale utilizzo della batteria. Pertanto, la seguente analisi si concentra sull'identificazione e sull'interpretazione delle variazioni di questi sei parametri chiave, fornendo un approccio mirato alla valutazione dei processi di degrado e alle interconnessioni tra parametri dei modelli P2D ed ECM.

- **Diffusività nello stato solido ($D_{s,p}, D_{s,n}$):** una riduzione della diffusività del litio nello stato solido è rappresentativa del deterioramento della struttura cristallina delle particelle di materiale attivo e/o della formazione di microfratture, che aumentano la tortuosità intra-particellare. Questo porta, in ultima analisi, a una diminuzione dei coefficienti di diffusione effettivi all'interno delle particelle dell'elettrodo positivo o negativo, contribuendo dal punto di vista dei parametri ECM ad un aumento tendenziale delle resistenze R_1 e R_2 .
- **Diffusività ambipolare e conducibilità dell'elettrolita (\tilde{D}, σ):** una diminuzione delle proprietà di trasporto dell'elettrolita è indicativa di fenomeni di invecchiamento e decomposizione dei solventi organici e del sale di litio. Inoltre, è legata a una riduzione della concentrazione di ioni litio dovuta alla formazione continua di SEI (Solid Electrolyte Interphase) e litio placcato, che riducono la porosità e la connettività dell'elettrolita, diminuendo così le proprietà di trasporto effettive della fase elettrolitica. Inoltre, essendo \tilde{D} e σ non completamente indipendenti l'uno dall'altro, tipicamente essi sono trattati come un unico indicatore di deterioramento. A livello di ECM, tale deterioramento si riflette maggiormente in un aumento della resistenza R_0 .
- **Costanti cinetiche delle reazioni di intercalazione ($k_{ct,p}, k_{ct,n}$):** una riduzione delle densità di corrente di scambio è considerata indicativa di una diminuzione delle proprietà catalitiche dei materiali attivi con l'invecchiamento, della crescita di strati resistivi sulla superficie delle particelle, come il SEI.

È importante sottolineare che la complessità dei fenomeni fisici e chimici che avvengono all'interno di una batteria durante il suo funzionamento non permette di allocare in modo netto la variazione di un certo parametro del modello P2D al cambiamento del valore di un elemento del modello ECM. Gli studi mostrano che la perturbazione di ogni parametro P2D può contribuire sempre in maggiore o minore misura alla variazione di un parametro ECM. Tuttavia, dalle analisi qui riportate e sopra descritte, è possibile catalogare quelli che possiamo definire

“macro accorpamenti” di correlazione tra i parametri dei due approcci modellistici. Alla luce di ciò descritto, è possibile sintetizzare tali legami per mezzo della rappresentazione illustrata nella seguente Figura 11.

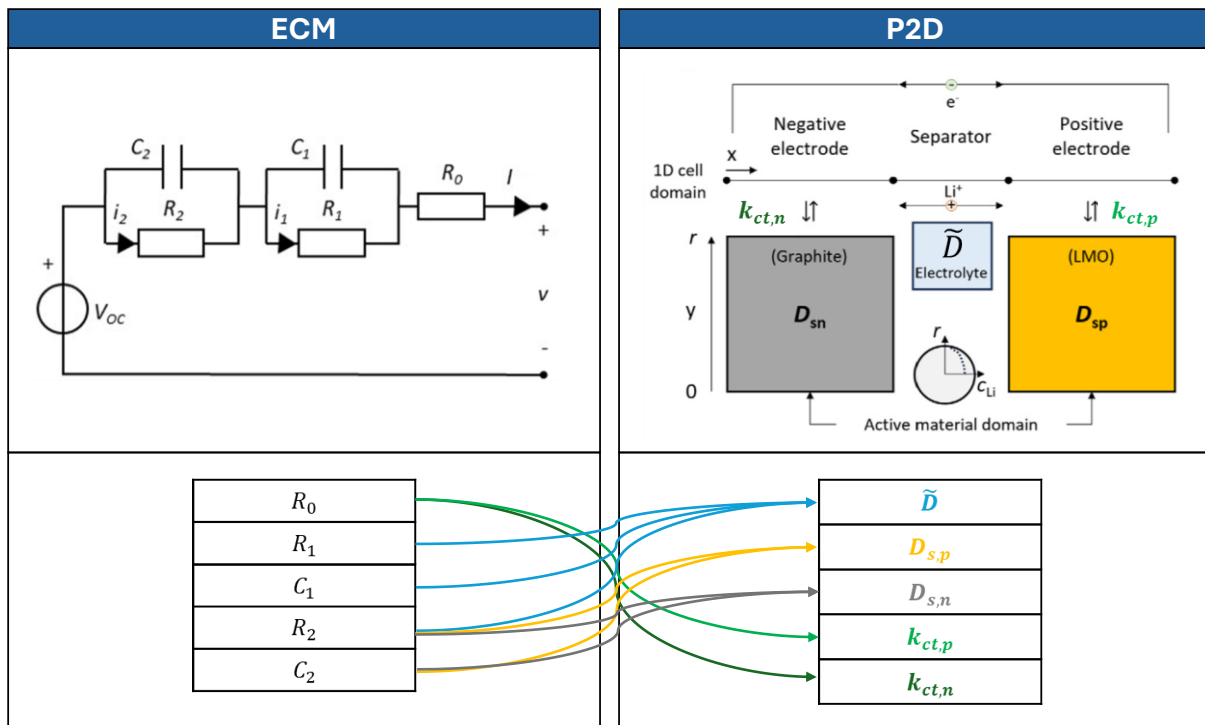


Figura 11. Accoppiamento parametrico modelli ECM e P2D

4.3 Ottenimento di un modello integrato ECM-P2D

L'obiettivo di questo paragrafo è utilizzare le informazioni raccolte e analizzate nei capitoli precedenti per sviluppare un modello integrato EMC-P2D. Per mantenere la semplicità e l'efficienza computazionale del modello ECM, si sceglie di adottare il suo approccio di base, integrando però le informazioni principali del P2D relative al degradamento della batteria. Questi aspetti sono quindi inclusi nella formulazione dei parametri del modello ECM, seguendo la classificazione a "macro-raggruppamenti" descritta nel paragrafo 4.2. Tale integrazione permette di arricchire il modello ECM con le dinamiche di degradamento identificate nel P2B, adattando i parametri circuitali per rappresentare meglio gli effetti del ciclo di vita e delle condizioni operative.

Come ulteriore ipotesi semplificativa, si sceglie di sviluppare un modello ECM-P2D con un solo blocco RC. Questa configurazione garantisce un buon compromesso tra complessità e accuratezza, risultando particolarmente adatta per applicazioni in cui la semplicità e la rapidità di calcolo sono fondamentali. Inoltre, un modello con un solo blocco RC è più facilmente parametrizzabile e può essere calibrato con un set limitato di dati sperimentali, riducendo i tempi e le risorse necessarie per l'implementazione. Nel nostro caso, tale semplificazione consente di escludere dall'analisi i parametri del modello fisico relativi alla diffusività degli stati solidi $D_{s,p}$ e $D_{s,n}$, così da concentrare la trattazione solo ai tre parametri $k_{ct,p}$, $k_{ct,n}$ e \tilde{D} . Pur essendo una rappresentazione semplificata, tale scelta consente di catturare adeguatamente le dinamiche principali del sistema, soprattutto in condizioni operative stazionarie o quasi-stazionarie. Eventuali raffinatezze o aumenti di complessità, come l'introduzione di ulteriori

blocchi RC, potranno essere considerati in fasi successive del lavoro, mantenendo lo stesso approccio, qualora l'analisi delle prestazioni lo renda necessario.

Si parte dalla sintesi dell'analisi alle variazioni dei parametri circuitali ECM in funzione dei parametri P2D derivante da [21], [22], [23]. Ogni parametro del circuito equivalente ECM-P2D risultante può essere espresso come valore base (ottenuto tramite processo di parametrizzazione ECM descritto nel capitolo 2) sommato ad una variazione funzione invece dei parametri fisici derivanti dalla conoscenza del modello P2D. Seguendo la trattazione a macro-raggruppamenti illustrata in Figura 11, ed elaborando i risultati esposti in [22] e [23], è possibile ottenere le seguenti funzioni empiriche delle variazioni dei parametri ECM dipendenti dai parametri fisici del P2D, definite qui "funzioni di accoppiamento ECM-P2D" (equazioni 27,28 e 29).

$$\Delta R_0^{P2D}(\Delta k_{ct,p}, \Delta k_{ct,n}) = 0.6 (\Delta k_{ct,p}^2 + \Delta k_{ct,n}^2) + 0.14 (\Delta k_{ct,p} + \Delta k_{ct,n}) \quad (27)$$

$$\Delta R_1^{P2D}(\Delta \tilde{D}) = 1.4 \Delta \tilde{D}^2 + 0.3 \Delta \tilde{D} \quad (28)$$

$$\Delta C_1^{P2D}(\Delta \tilde{D}) = 1.2 \Delta \tilde{D}^2 \quad (29)$$

In questo modo è possibile riscrivere la parametrizzazione del modello ECM in funzione delle variazioni dei rispettivi contributi derivanti dai parametri P2B come segue, di cui la rappresentazione circuitale di Figura 12.

$$R_0^{ECM-P2D} = R_0^{ECM} + \Delta R_0^{P2D}(\Delta k_{ct,p}, \Delta k_{ct,n}) = R_0(1 + \Delta R_0) \quad (30)$$

$$R_1^{ECM-P2D} = R_1^{ECM} + \Delta R_1^{P2D}(\tilde{D}) = R_1(1 + \Delta R_1) \quad (31)$$

$$C_1^{ECM-P2D} = C_1^{ECM} + \Delta C_1^{P2D}(\tilde{D}) = C_1(1 + \Delta C_1) \quad (32)$$

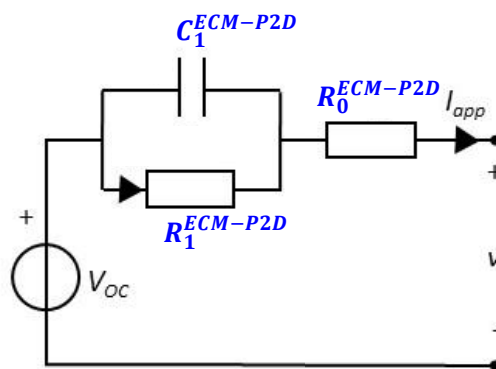


Figura 12. Modello circuitale integrato ad 1 blocco RC ECM-P2B

4.4 Sviluppo in ambiente OpenSource del modello integrato ECM-P2D

Per avere riscontro di tale integrazione, un modello di batteria ECM-P2D che risponde al set di equazioni descritte nel precedente paragrafo è stato sviluppato in ambiente OpenSource in linguaggio Modelica tramite software OpenModelica, scaricabile gratuitamente dal rispettivo sito [24]. Il linguaggio Modelica, basato su equazioni differenziali e algebriche, consente di rappresentare sistemi fisici provenienti da diversi domini, come elettrico, termico, meccanico e idraulico. L'interfaccia di OpenModelica permette di creare modelli grafici e testuali combinando componenti predefiniti o personalizzati, nonché di simulare e validare sistemi con parametri variabili. Come caso studio, si sceglie di replicare la tipologia di batteria al litio

esaminata in [22], ovvero una batteria litio LMO. Come riferimento dei parametri ECM sono stati utilizzati i valori dei parametri circuitali in funzione del SOC presentati in [25]. La costruzione del circuito equivalente ECM-P2D richiede l'integrazione di componenti elettrici e logiche di accoppiamento. In primo luogo, sono stati definiti i componenti circuitali selezionando resistori, condensatori e generatori di tensione dalla libreria "Electrical-Analog-Basic" di Modelica (vedi Fig 13). Successivamente, sono state introdotte le dipendenze dei parametri circuitali dallo State of Charge (variabile "soc" in Figura 14-a) della batteria mediante delle look-up tables (componente denominato "combiTable1Ds" all'interno della libreria "Blocks-Tables"), le quali associano al valore dello stato di carica misurato istante per istante, il valore del rispettivo parametro. Resistenze e capacità sono state inoltre parametrizzate mediante blocchi matematici che implementano relazioni non lineari (denominati "RealExpression", all'interno della libreria "Block-Sources").

Con questo approccio di parametrizzazione è possibile rappresentare le variazioni dei parametri circuitali in funzione sia dello stato di carica della batteria che delle variabili provenienti dal modello P2D. Nella Figura 14-a si osserva l'implementazione circuitale della resistenza responsabile della caduta di tensione ohmica R_0 , del condensatore C_1 e della resistenza R_1 , con dettagli circa la modifica dei singoli elementi circuitali, secondo le equazioni (27,28,29). In particolare, il modello ECM di partenza viene modificato aggiungendo tre nuovi ingressi che rappresentano le tre grandezze del modello P2D responsabili della variazione dei parametri dinamici ECM ($k_{ct,p}$, $k_{ct,n}$ e \tilde{D}). L'integrazione è stata implementata mediante porte di input e blocchi di trasferimento, consentendo uno scambio dinamico di informazioni tra i due modelli. Queste variabili sono poi elaborate dalle funzioni di accoppiamento (evidenziate in rosso in Figura 14-a) in modo tale da modificare i valori dei rispettivi singoli elementi circuitali (R_0 , R_1 , C_1).

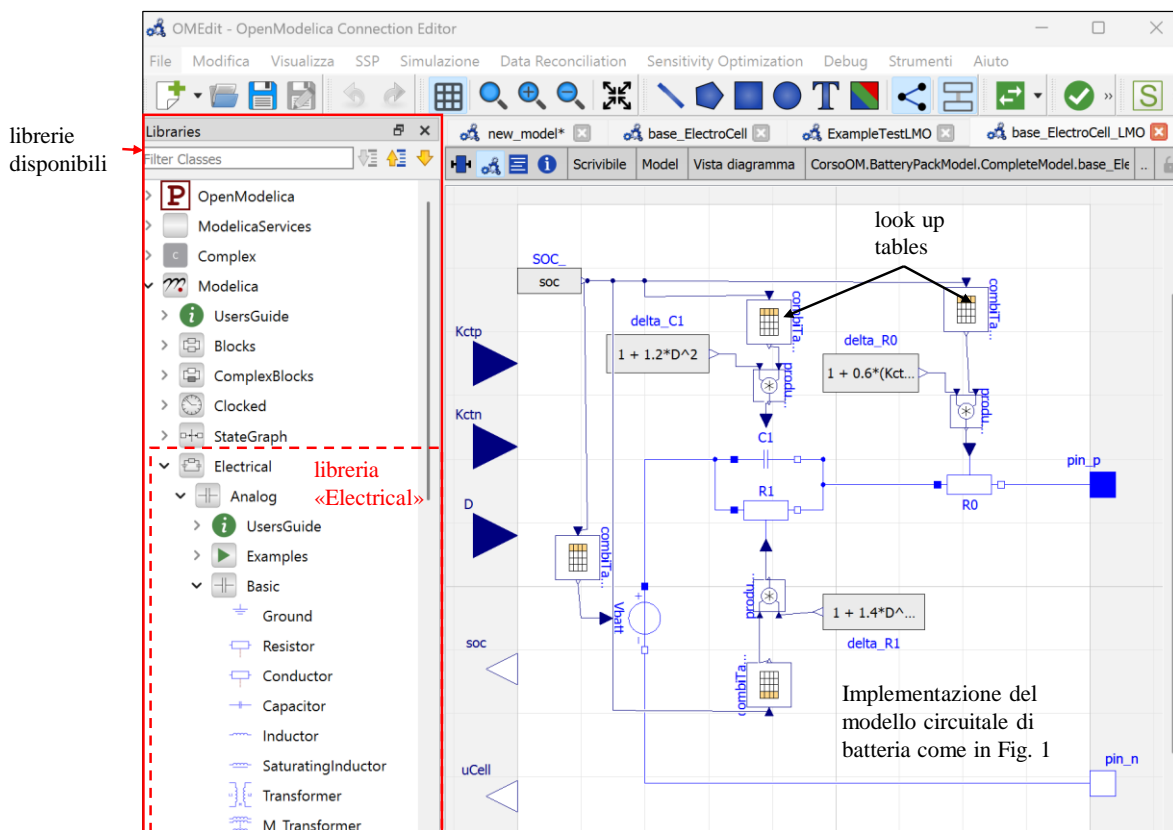
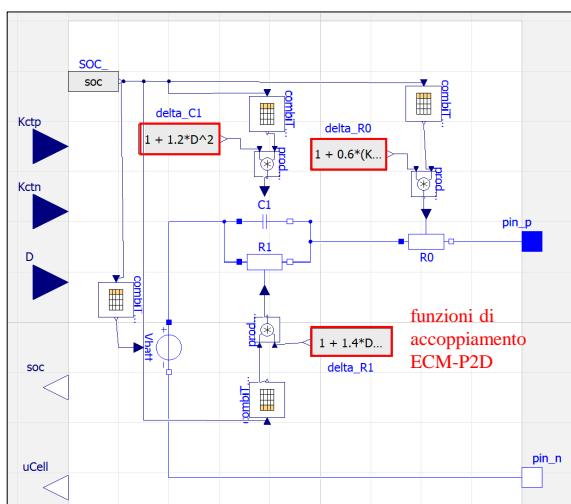


Figura 13. Visualizzazione del modello circuitale di batteria sviluppato in ambiente OpenModelica: interfaccia grafica, collegamento tra componenti e librerie disponibili.

a) Modello di batteria integrato ECM-P2D



b) Implementazione di una scarica realistica

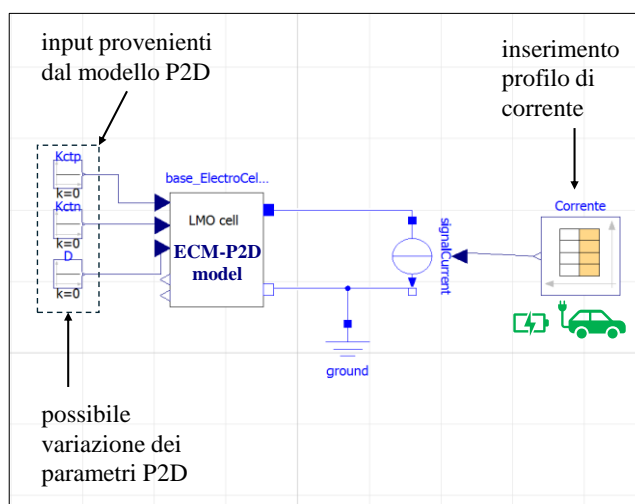


Figura 14. a) Modello integrato ECM-P2D su software OpenSource; b) Modello di batteria impiegato in un caso studio realistico

Una volta costruito il modello di batteria, nell'ottica di testare la possibilità di avere un modello integrato ECM-P2D in scenari prevalentemente di natura veicolare, tale modello viene testato simulando una corrente di scarica dal profilo dinamico, la cui forma è adatta a modellare andamenti realistici di corrente erogata da una batteria installata a bordo di veicoli elettrici (Figura 14-b). Il profilo di corrente temporale viene fornito al modello di batteria tramite il componente signalCurrent, il quale lo converte da una tabella tempo-corrente fornita esternamente. Il profilo scelto per simulare il comportamento della batteria deriva dallo standard WLTP (Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle) applicato ad un veicolo elettrico, il quale definisce una norma armonizzata globale per determinare i livelli di inquinanti ed emissioni di CO₂, consumo di carburante o di energia e gamma di veicoli elettrici leggeri, in linea quindi con gli obiettivi dell'applicazione ad un caso realistico. In questo modo è possibile simulare il comportamento della batteria sfruttando i vantaggi della modellazione ECM -quindi la sua semplicità e facilità di implementazione- ma includendo comunque delle informazioni derivanti dal modello fisico interno di cella, che possono essere utilizzate per migliorare la precisione della simulazione, soprattutto in condizioni di utilizzo reali e a lungo termine. Come analizzato nei precedenti capitoli, l'inclusione di informazioni dal modello fisico consente infatti di rappresentare dinamiche non lineari e dipendenze temporali che un semplice modello ECM non riesce a catturare. Questo è particolarmente utile per gestire variazioni dei parametri del modello ECM, come le resistenze interne, che cambiano significativamente con l'invecchiamento della batteria, il numero di cicli di carica/scarica e le condizioni operative, come temperatura e tasso di scarica.

Grazie a questa integrazione, è possibile allocare in modo diretto la gestione della variazione parametrica in funzione dell'invecchiamento ai soli parametri fisici P2B ($k_{ct,p}$, $k_{ct,n}$ e \tilde{D}). È questa variazione che poi si riflette in modo indiretto su una modifica dei parametri ECM (R_0 , R_1 , C_1). In sintesi, questo approccio consente di isolare la dipendenza dell'invecchiamento ai soli parametri (P2D), semplificando l'analisi e la gestione del degrado. Infatti, i parametri P2D rappresentano il collegamento tra il modello fisico interno della cella e il comportamento osservabile nel modello ECM. Concentrando la dipendenza dall'invecchiamento su questi parametri, è possibile separare in modo chiaro gli effetti del degrado strutturale e chimico all'interno della batteria dalle variazioni dinamiche più immediate che sono invece catturate dal

modello ECM. Questo consente di calibrare e aggiornare il modello ECM in modo mirato, senza dover ridefinire l'intera struttura del modello o aggiungere complessità non necessaria.

A seguire, verranno presentate alcune simulazioni eseguite con il nuovo modello ECM-P2D integrato, al fine di valutare il comportamento del sistema al variare esclusivamente dei parametri P2D. Queste simulazioni permetteranno di discutere la ragionevolezza dei risultati ottenuti e la loro coerenza con gli aspetti fisici attesi, fornendo un'ulteriore validazione dell'approccio proposto e della sua capacità di rappresentare in modo realistico il degrado della batteria.

Si prenda a riferimento la Figura 15. Il primo grafico mostra l'andamento del profilo di corrente simulato, mentre il secondo grafico mostra l'andamento del SOC di batteria. Il caso studio simulato corrisponde ad una batteria di tipo LMO da 2.6 Ah. Il profilo di corrente scelto viene scalato appositamente per stressare la batteria in termini di intensità di corrente fino ad un massimo di 2C in termini di finestra di SOC che varia dal 90 a circa il 10%. Nell'ottica dell'obiettivo del presente documento: tale sollecitazione rispecchia il tipico utilizzo di batterie per veicoli elettrici. Il terzo, quarto e quinto grafico mostrano invece l'andamento della tensione di batteria al variare dei soli parametri fisici derivanti dal P2D. Per confrontare in modo adeguato tutte le curve, prendiamo a riferimento per ciascuno dei grafici di tensione, la curva nera ottenuta imponendo a zero le variazioni dei parametri P2D. Questo significa simulare una condizione di batteria nuova, ovvero a stato di vita 100%. Come mostrato in [23], qualsiasi successiva variazione, rispetto a questo stato, dei parametri P2D, corrisponderebbe ad un incremento di degradazione che si riflette nei parametri del modello circuitale.

In particolare, il terzo grafico mostra come cambia la tensione durante il funzionamento della batteria se varia il solo parametro diffusività ambipolare \tilde{D} . Si simulano 2 livelli di variazione: 50% (curva blu) e 100% (curva rossa). Allo stesso modo, il secondo grafico mostra l'evoluzione della tensione al variare del solo parametro $k_{ct,p}$. Riguardo questa ultima variazione, dall'equazione (27) sappiamo che uno stesso comportamento è ottenuto facendo variare il solo $k_{ct,n}$, dato che il contributo di $k_{ct,p}$ e $k_{ct,n}$ nei confronti della R_0 è il medesimo. Nell'ultimo grafico, invece, si mostra il cambiamento della tensione dovuto all'unione dei contributi delle variazioni di tutti e tre i parametri fisici \tilde{D} , $k_{ct,p}$ e $k_{ct,n}$. In questo modo è possibile simulare come può evolvere la tensione di batteria, degradata in maggiore o minore misura, se sottoposta alla medesima sollecitazione in corrente.

Osservando le curve di questi tre grafici è possibile trarre le seguenti osservazioni.

- Per tutti e tre i grafici delle tensioni, il comportamento all'incrementare delle variazioni dei parametri P2D, quindi all'aumentare del livello di degradamento è coerente con le attese perché a pari sollecitazione di corrente, la finestra di tensione occupata dalla batteria aumenta con l'aumentare del livello di degrado. Questo è facilmente giustificabile dall'aumento dei valori delle resistenze interne, tale per cui aumentano le variazioni di tensione in corrispondenza di stesse variazioni di corrente.
- È possibile confrontare l'impatto dei singoli parametri P2B sul comportamento in tensione della batteria. Confrontando il terzo ed il quarto grafico, a pari livello di incremento dei singoli \tilde{D} e $k_{ct,p}$, la tensione minima raggiunta è comparabile, mentre è minore il valore medio della tensione dovuto a variazioni di \tilde{D} .
- L'ultimo grafico vuole rappresentare uno scenario completo in cui ogni parametro P2D si riflette con una variazione sul comportamento di batteria, contribuendo al suo degrado. Osservando le variazioni tra curva nera di tensione (caso base, batteria nuova),

e curve blu (batteria degradata da contributo di variazione 50% di ogni parametro P2D) e rossa (batteria fortemente degradata da contributo di variazione 100% di ogni parametro P2D) si nota che il modello riesce a catturare i fenomeni principali dell'invecchiamento della batteria. Nello specifico, è possibile stimare il degrado prestazionale in funzione di capacità (concettualmente è possibile parlare di degradamento *in energia*) causato da un raggiungimento di tensione media minore a pari SOC. Questo si traduce nell'estrarre una minore capacità (ed energia) in funzione del medesimo profilo di scarica di corrente. Dall'altro lato è possibile apprezzare anche il deterioramento in termini di prestazioni *in potenza* della batteria. Infatti, il profilo di corrente di scarica scelto è adatto ad osservare il comportamento in relazione a picchi di corrente (quindi richieste di picchi di potenza). A questo riguardo si osservi l'evoluzione della tensione di batteria in risposta alla richiesta del primo picco di corrente massimo (tra 1600 e 1800 s). Rispetto alla curva nera di batteria nuova, le variazioni congiunte dei parametri P2D portano progressivamente la tensione di batteria a valori sempre più bassi, vicini al limite di tensione minima di 2.8 V. Questo comporterebbe il rischio di danneggiare la batteria o di interrompere l'erogazione di potenza per evitare condizioni operative critiche. Più ci si avvicina a questo limite, minore è il margine di sicurezza disponibile per gestire richieste di potenza in scarica, specialmente in applicazioni ad alta intensità, come i picchi di corrente richiesti durante accelerazioni o carichi improvvisi.

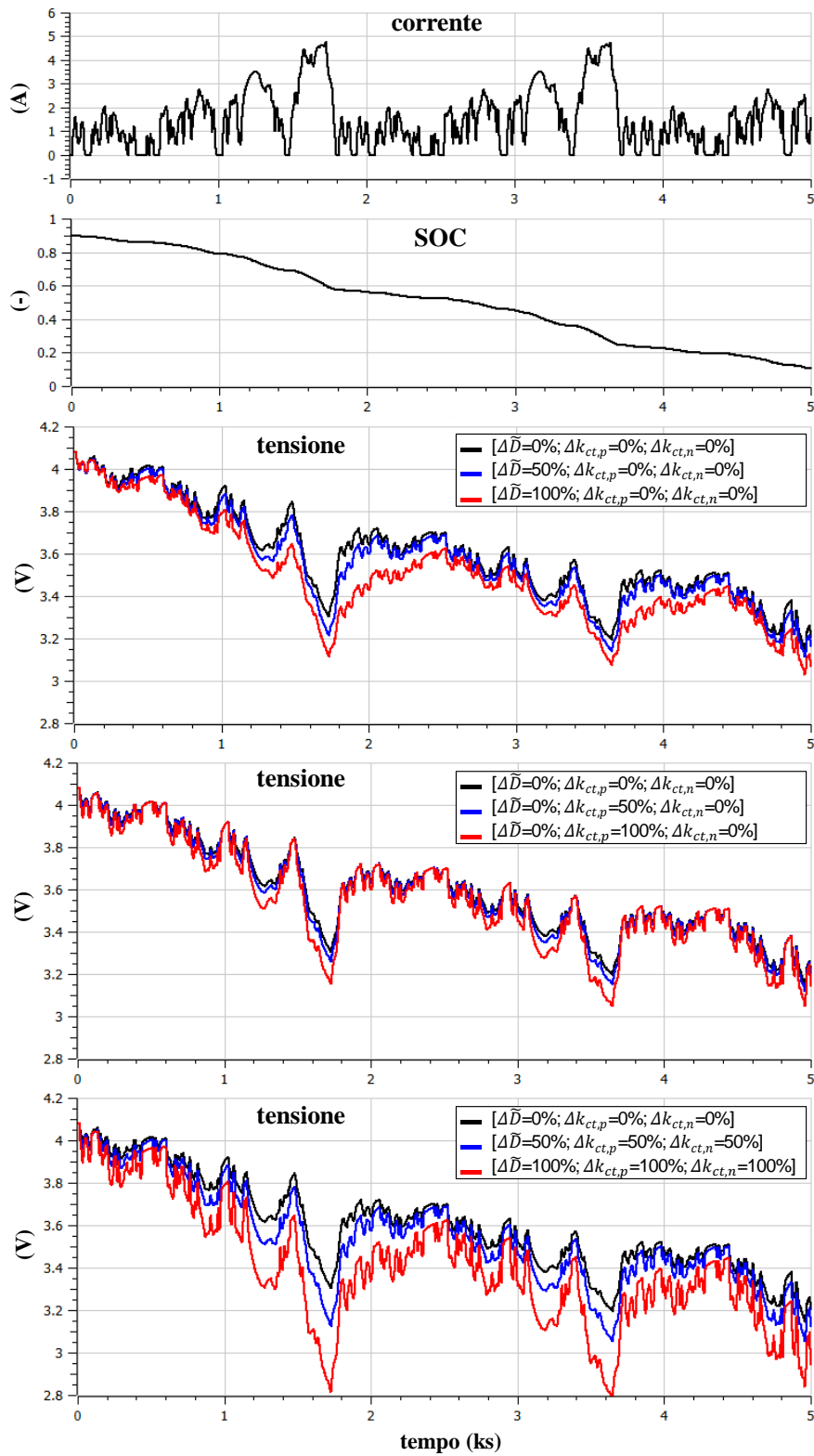


Figura 15. Andamenti delle grandezze di maggior interesse del modello di batteria integrato ECM-P2D in un caso studio realistico.

5 Conclusioni

Il presente report ha approfondito lo studio e la modellazione delle batterie al litio utilizzando un approccio integrato tra modelli Equivalent Circuit Model (ECM) e Physics-based (P2D), evidenziandone le potenzialità e i limiti.

Nella prima parte del documento è stato descritto l'approccio ECM, con un focus sulle procedure di parametrizzazione basate su test sperimentali. Questo metodo si è dimostrato efficace per rappresentare il comportamento elettrico e termico della batteria in modo semplice e rapido, adattandosi a differenti stati di vita della batteria. Tuttavia, sono emerse alcune limitazioni, come la difficoltà nel catturare fenomeni di degrado più complessi e le variazioni a lungo termine dei parametri del modello.

La seconda parte ha analizzato l'approccio P2D, incentrandosi sull'identificazione di parametri fisici in grado di rappresentare il fenomeno di invecchiamento della batteria. Grazie a casi studio e set di parametri specifici per diverse chimiche, è stato possibile individuare variazioni fisicamente significative che influenzano le prestazioni della batteria nel tempo. Questo approccio offre un maggiore significato fisico rispetto al solo ECM, ma richiede una maggiore complessità computazionale e un'accurata calibrazione sperimentale.

Dall'analisi congiunta di questi approcci è emersa la necessità di un modello integrato ECM-P2D, che combini la semplicità e la versatilità del modello ECM con la capacità del modello P2D di rappresentare il degrado in modo fisicamente consistente. Questo modello integrato, sviluppato in ambiente OpenSource, è stato testato su uno scenario applicativo per batterie automotive, dimostrando di poter riflettere efficacemente le variazioni dei parametri P2D sul comportamento macroscopico tipico di un ECM.

Le simulazioni effettuate hanno evidenziato che il modello ECM-P2D è in grado di rappresentare in modo efficace le variazioni dei parametri P2D, riflettendole sul comportamento macroscopico tipico di un ECM. Questo approccio integrato ha dimostrato di poter apprezzare il degrado della batteria sia in termini di energia disponibile che di prestazioni in potenza, fornendo un modello utile per analisi e studi sul comportamento delle batterie al litio in funzione di scenari tipici di funzionamento di batterie per applicazioni veicolari. Sebbene sia necessaria un'ulteriore validazione su scenari più complessi e diversificati, il modello proposto rappresenta una solida base per la gestione dell'integrazione tra i due approcci di modellazione.

6 Riferimenti

1. Ding, X.; Zhang, D.; Cheng, J.; Wang, B.; Luk, P.C.K. An improved Thevenin model of lithium-ion battery with high accuracy for electric vehicles. *Appl. Energy* 2019, 254, 113615.
2. Barbieri, M.; Ceraolo, M.; Lutzemberger, G.; Scarpelli, C. An Electro-Thermal Model for LFP Cells: Calibration Procedure and Validation. *Energies* 2022, 15, 2653. <https://doi.org/10.3390/en15072653>
3. M. Ceraolo, G. Lutzemberger, D. Poli and C. Scarpelli, "Model Parameter Evaluation for Nickel-Manganese-Cobalt Cells: An Examination and Verification of Various Approaches," in *IEEE Industry Applications Magazine*, vol. 27, no. 5, pp. 29-36, Sept.-Oct. 2021, doi: 10.1109/MIAS.2021.3065192.
4. Wang, Y.; Li, J.; Zhang, J.; Pecht, M. Lithium-iron-phosphate battery electrochemical modelling under a wide range of ambient temperatures. *J. Electroanal. Chem.* 2021, 882, 115041.
5. J. Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE J.* 21 (1975) 25-41.
6. J. Newman, K.E. Thomas, H. Hafezi, D.R. Wheeler, Modeling of lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 119-121(2003) 838-843.
7. M. Lagnoni, C. Scarpelli, G. Lutzemberger, A. Bertei, Critical comparison of equivalent circuit and physics-based models for lithium-ion batteries: A graphite/lithium-iron-phosphate case study, *Journal of Energy Storage*, Volume 94, 2024, 112326.
8. Bihn, S.; Rinner, J.; Witzenhausen, H.; Krause, F.; Ringbeck, F.; Sauer, D.U. Physics-Based Equivalent Circuit Model Motivated by the Doyle-Fuller-Newman Model. *Batteries* 2024, 10, 314.
9. Li, Y.; Qi, H.; Shi, X.; Jian, Q.; Lan, F.; Chen, J. A Physics-Based Equivalent Circuit Model and State of Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries. *Energies* 2024, 17, 3782.
10. Guangzhong Dong, Jingwen Wei, A physics-based aging model for lithium-ion battery with coupled chemical/mechanical degradation mechanisms, *Electrochimica Acta*, Volume 395, 2021, 139133.
11. M. Lagnoni, C. Scarpelli, F. Barontini, A. Bertei, G. Lutzemberger, M. Puccini, Calibration and validation of equivalent circuit and physics-based models for Lion battery, in: 2022 AEIT International Annual Conference (AEIT), 2022, pp. 1-6.
12. T. Gao, Y. Han, D. Fraggedakis, S. Das, T. Zhou, C.N. Yeh, S. Xu, W.C. Chueh, J. Li, M.Z. Bazant, Interplay of lithium intercalation and plating on a single graphite particle, *Joule* 5 (2021) 393-414.
13. M. Lagnoni, C. Nicoletta, A. Bertei, Survey and sensitivity analysis of critical parameters in lithium-ion battery thermo-electrochemical modeling, *Electrochim. Acta* 394 (2021),
14. Luo, W.; Lyu, C.; Wang, L.; Zhang, L. A new extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates. *J. Power Sources* 2013, 241, 295-310.
15. Han, X.; Ouyang, M.; Lu, L.; Li, J. Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle. Part II: Pseudo-two-dimensional model simplification and state of charge estimation. *J. Power Sources* 2015, 278, 814-825.

16. Khaleghi Rahimian, S.; Rayman, S.; White, R.E. Extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates. *J. Power Sources* 2013, 224, 180-194.
17. Safari, M., Delacourt, C., "Modeling of a commercial Graphite/LiFePO₄ cell". *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(5), A562.
18. Aina Tian, Kailang Dong, Xiao-Guang Yang, Yuqin Wang, Luyao He, Yang Gao, Jiuchun Jiang, Physics-based parameter identification of an electrochemical model for lithium-ion batteries with two-population optimization method, *Applied Energy*, Volume 378, Part A, 2025, 124748.
19. Nikhil Biju, Huazhen Fang, BattX: An equivalent circuit model for lithium-ion batteries over broad current ranges, *Applied Energy*, Volume 339, 2023, 120905.
20. M. Ceraolo, G. Lutzemberger, C. Scarpelli, N. Andrenacci and M. Pasquali, "Voltage-current based algorithm for the on-line estimation of equivalent internal resistance of Lithium-Cobalt-Oxide cells at different aging levels," 2023 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2023 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe), Madrid, Spain, 2023, pp. 1-6.
21. X. Zhang, J. Lu, S. Yuan, J. Yang, X. Zhou, A novel method for identification of lithium-ion battery equivalent circuit model parameters considering electrochemical properties, *J. Power Sources* 345 (2017) 21-29.
22. L. Barzacchi, M. Lagnoni, R. Di Rienzo, A. Bertei, F. Baronti, Enabling early detection of lithium-ion battery degradation by linking electrochemical properties to equivalent circuit model parameters
23. Niccolò Nicodemo, Roberto Di Rienzo, Marco Lagnoni, Antonio Bertei, Federico Baronti, Estimation of lithium-ion battery electrochemical properties from equivalent circuit model parameters using machine learning, *Journal of Energy Storage*, Volume 99, Part A, 2024, 113257.
24. <https://openmodelica.org/>
25. Tran, M.-K.; DaCosta, A.; Mevawalla, A.; Panchal, S.; Fowler, M. Comparative Study of Equivalent Circuit Models Performance in Four Common Lithium-Ion Batteries: LFP, NMC, LMO, NCA. *Batteries* 2021, 7, 51. <https://doi.org/10.3390/batteries7030051>.