RdS
RICERCA DI SISTEMA

ENEA
AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA SICUREZZA ENERGETICA

Ricerca di Sistema elettrico

Accumulo: Valutazione degli indicatori di rischio e testing di fluidi dielettrici per il contenimento della "fuga termica"

Natascia Andrenacci, Carla Menale, Manlio Pasquali, Matteo Corazza, Francesco Vitiello

RdS_PTR 22-24_PR1.7_LA3.2_379

Accumulo: Valutazione degli indicatori di rischio e testing di fluidi dielettrici per il contenimento della "fuga termica"

Accumulo: Valutazione degli indicatori di rischio e testing di fluidi dielettrici per il contenimento della "fuga termica"

N.Andrenacci, C.Menale, M. Pasquali, M. Corazza, N. Mancino, F.Vitiello

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: LA 3.2

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work Package: Fernando Ortenzi, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Manlio Pasquali, ENEA

Mese inizio previsto:19

Mese inizio effettivo:19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte l'Ing. Antonio Nicolò Mancino.

Indice

1 Risultati attesi 5
2 Risultati ottenuti 6
3 Prodotti attesi 7
4 Prodotti sviluppati 8
5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati 9
6 Sintesi delle attività svolte 10
7 Dettaglio delle attività svolte 11
7.1 Thermal Runaway 11
- Redlake MotionPro Y3S1-M: Fotocamera ad alta velocità, 3000 fps (1280 x 1024). 11
- DS-CAM-320c: Fotocamera ad alta velocità, 328 fps, risoluzione VGA (640x480). 11
- Flir S60: Fotocamera termica a infrarossi, misura temperature fino a 1500°C, sensibilità termica < 0.1°C, accuratezza ±2°C o ±2%. 11
- Termocoppie tipo K: Posizionate sulla superficie di ogni cella testata, con un'accuratezza di ±0.1°C. 11
- National Instruments CompactDAQ: Chassis con modulo per acquisizione dati da termocoppie (ADC a 24 bit, 16 canali). 12
- Sistema di acquisizione dati: Progettato con LabVIEW. 12

7.2 Calibrazione algoritmo di invecchiamento 18
7.2.1 Algoritmo genetico 18
7.2.2 Particle Swarm Optimization 19
7.2.3 Rete neurale 21
7.3 Modulo Second Life 23
8 Pubblicazioni scientifiche 27
9 Eventi di disseminazione 28

Indice delle figure

Figura 1 Impianto FARO 12
Figura 2: Configurazione di test: (a) sovraccarica di una singola cella LTO; (b) sovraccarica in config modulo/pacco batteria 12
Figura 3 Posizione delle termocoppie per la config.: (a) singola cella ; (b) modulo/pacco batteria ;..... 13
Figura 4 Test singola cella, open air 13
Figura 5 Test singola cella immersa nel PFPE-170 13
Figura 6 Test singola cella immersa nel PFPE-270 14
Figura 7 Test singola cella immersa nell'estere sintetico 14
Figura 8 Test singola cella immersa nell'olio siliconico 14
Figura 9 Confronto tra le temperature massime delle celle testate..... 15
Figura 10 Config di test modulo/pacco batteria- Open air..... 16
Figura 11 Config di test modulo/pacco batteria- celle immerse in PFPE170 16
Figura 12 Termografia della cella sottoposta a sovraccarica nella seconda Config di test modulo/pacco batteria - open air 17
Figura 13 Comparazione tra l'andamento della temperatura T14 nella config. Modulo/pacco batteria. 17
Figura 14: Best fit ottenuto con sei parametri. 18
Figura 15: Andamento delle curve interpolatrici (linee tratteggiate) per il modello di degrado 9, confrontate con le rispettive curve sperimentali (linee continue). 20
Figura 16: Andamento delle curve interpolatrici (linee punteggiate) per il modello di degrado con discontinuità, confrontate con le rispettive curve sperimentali (linee continue) per le batterie B6, B7 e B8..... 21
Figura 17: Fit della Rete Neurale costruita con approccio 1. 22
Figura 18: Fit della Rete Neurale costruita con approccio 2. 22
Figura 19: Modulo celle Second Life 23
Figura 20: Modello batteria elementare 23
Figura 21:Test per il rilievo dei parametri 24
Figura 22: Risultati del processo di ottimizzazione 24
Figura 23: Verifica del comportamento del modello sul ciclo di taratura..... 25
Figura 24: Verifica del comportamento del modello sul ciclo di lavoro del modulo 25
Figura 25: Calcolo della funzione di degrado rispetto ai due riferimenti 26

Indice delle tabelle

Tabella 1 Proprietà dei fluidi testati
Tabella 2 Caratteristiche delle celle testate
Tabella 3 Caratteristiche delle tre celle sottoposte a test nella config. Modulo/pacco batteria

1 Risultati attesi

Risultati sperimentali di test di mitigazione del fenomeno del T.R. per immersion cooling.

Risultati dell'applicazione di metodi avanzati per la calibrazione dei parametri del modello di invecchiamento per celle elettrochimiche.

Risultati dei test di invecchiamento di un modulo Second Life, verifica metodo di quantificazione del degrado e impostazione stimatori di SOH "on line".

2 Risultati ottenuti

È stata analizzata la capacità di contenimento della Thermal Runaway (TR) da parte di quattro diversi fluidi dielettrici. Un test è stato, inoltre, dedicato allo studio degli effetti di propagazione del calore derivante dall'abuso di una singola unità, valutando il possibile rischio di esplosione o incendio di celle limitrofe. Sebbene i fluidi dielettrici da soli non riescano a prevenire l'insorgenza del runaway termico, le prestazioni del PFPE170 sono indice del suo potenziale nel migliorare la sicurezza delle batterie: il fluido offre un approccio promettente nel gestire le conseguenze di un TR con ampio beneficio per la sicurezza dell'utente che utilizza un veicolo elettrico o ibrido.

Le attività di calibrazione del modello di invecchiamento per le batterie sono state portate avanti in continuità con il lavoro svolto nella LA 3.1. In particolare, il problema che si è affrontato è stato quello di valutare quale fossero le forme funzionali dei fattori di degrado del modello più adatte a riprodurre le evidenze sperimentali. Si è quindi proceduto ad una analisi della sensitività delle forme funzionali di degrado che ha compreso la formulazione matematica e il numero di parametri. La natura numerica dell'algoritmo di stima dell'invecchiamento ha posto notevoli sfide per la determinazione del valore dei parametri del modello. Infatti, questo approccio non prevede una relazione matematica chiusa che metta in relazione i parametri con la curva di degrado, per cui non sono applicabili gli approcci di stima puntuale. Sono stati quindi utilizzati approcci numerici quali gli algoritmi genetici evolutivi, l'ottimizzazione "particle swarm" e le reti neurali. I risultati evidenziano le potenzialità di questo approccio per la valutazione di modelli complessi, e la capacità di evidenziare curve con andamenti anomali che potrebbero segnalare scostamenti del funzionamento delle singole celle dal comportamento atteso, con conseguenze sulla durata di vita. Questa caratteristica del modello, ulteriormente sviluppata e testata, può rivelarsi utile se implementata in strumenti di diagnostica della batteria, aumentandone il potere previsionale di malfunzionamenti.

E' stato sviluppato un modello dinamico delle celle che compongono il modulo di batterie Second Life, è stato tarato e verificato sulle prestazioni del modulo stesso, si è applicato un metodo di quantificazione dello stato di degrado delle celle, si è svolto un test simulato su celle degradate impiegate nel ciclo di lavoro studiato negli anni precedenti.

3 Prodotti attesi

L'output della presente linea di attività è il rapporto tecnico dal titolo: Accumulo: Valutazione degli indicatori di rischio e testing di fluidi dielettrici per il contenimento della "fuga termica".

4 Prodotti sviluppati

Realizzazione di un set-up sperimentale per testare celle sottoposte ad abuso di sovraccarica con l'obiettivo di analizzare la capacità di contenimento della thermal runaway da parte di fluidi dielettrici in cui le celle sono immerse. Sono stati realizzati un software per il modello di stima dell'invecchiamento delle batterie e 3 software per la stima dei parametri del modello. I software saranno resi disponibili come allegato al report, in opportuno pseudocodice.

E' stato realizzato un modello dinamico di batteria o cella elementare, un algoritmo per la valutazione dello stato di salute delle celle di un modulo: il modello è disponibile in Simulink, le procedure di calcolo in linguaggio matlab.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Rispetto alla attività di testing del modulo Second Life, per problemi di disponibilità del modulo (che ha avuto un problema all'elettronica, poi sostituita, ma ha richiesto tempo, ed è stato modificato a livello hardware per evitare problemi futuri) e dei ciclatori, le prove di invecchiamento sono ancora ad uno stato preliminare.
Si è affrontato il problema realizzando un modello dinamico delle celle, tarandolo sulle prestazioni di quelle del modulo e perturbandone i parametri in modo da simulare l'invecchiamento.

6 Sintesi delle attività svolte

Lo studio ha esaminato l'efficacia di quattro fluidi dielettrici nel contenere gli effetti della Thermal Runaway di batterie agli ioni di litio. Sono stati eseguiti test di sovraccarica su celle LTO fino al raggiungimento della TR. I risultati suggeriscono che l'uso di perfluopolieteri può migliorare la sicurezza delle batterie.

Per quanto riguarda il modello di invecchiamento messo a punto nella LA 3.1, si è provveduto a valutarne la calibrazione utilizzando due differenti approcci numerici di ricerca di pseudo-ottimo, e un approccio di intelligenza artificiale. In particolare, sono stati considerati: un algoritmo genetico evolutivo, un'ottimizzazione "particle swarm" e un approccio basato sulle reti neurali. Per quanto riguarda i primi due approcci, la complessità del modello ha portato alla ricerca e modifica delle forme funzionali di degrado inizialmente proposte, che hanno permesso di individuare delle configurazioni minime necessarie nelle funzioni di degrado per riprodurre il ginocchio (kink) che si rileva in alcune curve sperimentali di degrado. In particolare, almeno una delle funzioni di degrado deve avere un andamento discontinuo. Si è anche verificato che, qualora si stimino i parametri su più test relativi a diversi protocolli di invecchiamento, il ginocchio sembra non più riproducibile: le curve che si ottengono con queste stime non presentano variazioni di pendenza di nessun tipo. Essendo il ginocchio legato all'emergere di meccanismi di degrado altamente detrimenti che velocizzano la perdita di capacità della batteria, la deviazione della curva sperimentale da quella stimata senza ginocchio potrebbe costituire un sistema di rilevamento di malfunzionamento. Questo aspetto merita ulteriori approfondimenti. Al fine di esplorare un metodo di analisi indipendente è stato sviluppato un modello basato su una rete neurale finalizzato alla previsione dello stato di deterioramento della capacità delle batterie nelle diverse condizioni di utilizzo. L'utilizzo di una rete neurale non rappresenta la scelta ottimale per il problema analizzato, principalmente per il numero molto limitato di dati utilizzabili per il training e il test della rete e perché, per costruzione, una rete neurale, pur rappresentando potenzialmente un ottimo strumento di previsione, non fornisce la possibilità di interpretare fisicamente i risultati. Tuttavia, l'implementazione permette di costruire uno strumento che possa rappresentare un termine di paragone per gli altri metodi. I risultati ottenuti per due diversi approcci di training data sono in grado di evidenziare le principali caratteristiche delle curve di degrado, inclusi i kink.

Rispetto alle attività di studio sul modulo Second Life, si è realizzato un modello Simulink della cella caratterizzandone la dinamica con l'utilizzo di tre rami RC parallelo messi in serie tra di loro. E' stata utilizzata una cella che non fa parte del modulo, ma è dello stesso gruppo con cui è stato realizzato. I modello è stato tarato con un ciclo sviluppato ad hoc, e si è verificato il comportamento sui cicli di lavoro del modulo. Esso servirà da riferimento per lo studio di invecchiamento delle celle: infatti l'invecchiamento è riferito alle prestazioni che hanno le celle degradate rispetto a quelle che avrebbe una cella in condizioni nominali.

E' stata fatta una prima valutazione dello stato di degrado delle celle rispetto al modello di riferimento ed a quella "media" ottenuta valutando il valor medio della tensione delle dodici celle del modulo, sottoposte ad un ciclo standard di scarica e ricarica.

Si è anche effettuata una prova simulata di degrado, perturbando i valori numerici del modello di cella, per mettere a punto le funzioni di rilievo "on line" del degrado delle celle del modulo.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Thermal Runaway

In questo studio, è stata analizzata l'efficacia di vari fluidi dielettrici nel sopprimere/contenere gli effetti del Thermal Runaway (TR) di batterie agli ioni di litio. I test di nail penetration, eseguiti inizialmente per innescare il TR nelle celle EiG di tipo pouch, hanno mostrato una scarsa ripetibilità dei risultati: per tale ragione, al fine di mettere a confronto i vari fluidi in condizioni di prova replicabili, sono state sottoposte a test di overcharge, celle LTO cilindriche da 10 Ah (partendo da celle cariche al 100% le celle sono state sovraccaricate a 40A).
I fluidi testati sono riportati in Tabella 1 con le loro caratteristiche.

Tabella 1 Proprietà dei fluidi testati

fluid	Cp @25°C (J/kg K)	k @25°C (W/m K)	ϱ @25°C (kg/m³)	μ @25°C (mm²/s)	T_b (°C)	Flash point (°C)	Fire point (°C)
PFPE[1] 170	961	0.065	1770	1.80	170	-	-
PFPE[1] 270	961	0.065	1850	14	270	-	-
Synthetic Ester	1902 [2]	0.147 [2]	968 [2]	75 [2]	n.a.	>250	>300
Silicone Oil	1498	0.14	1065	125	>65	333	-

[1] Perfluoropolietere; [2] @20°C

I test sono stati eseguiti presso l'impianto FARO, situato nel C.R. Casaccia (vedi Figura 1 Impianto FARO). utilizzando un ciclatore portatile IT6005C-80-120 (5 kW, intervallo di tensione: 0 ÷ 80 V, corrente massima di carica/scarica: 120 A). Per garantire condizioni di partenza costanti, ogni cella è stata sottoposta a cicli di carica/scarica standard prima del test, utilizzando un ciclatore Digatron MCT 250-06-12 RE (intervallo di tensione: 0 ÷ 6V, corrente di carica: 0.3 ÷ 250 A, corrente di scarica: 0.3 ÷ 250 A, corrente di picco di carica/scarica: 300 A per 10 secondi al minuto).
Il monitoraggio delle celle durante i test è stato effettuato con i seguenti strumenti:

- Redlake MotionPro Y3S1-M: Fotocamera ad alta velocità, 3000 fps (1280 x 1024).
- DS-CAM-320c: Fotocamera ad alta velocità, 328 fps, risoluzione VGA (640x480).
- Flir S60: Fotocamera termica a infrarossi, misura temperature fino a 1500°C, sensibilità termica < 0.1°C, accuratezza ±2°C o ±2%.
- Termocoppie tipo K: Posizionate sulla superficie di ogni cella testata, con un'accuratezza di ±0.1°C.

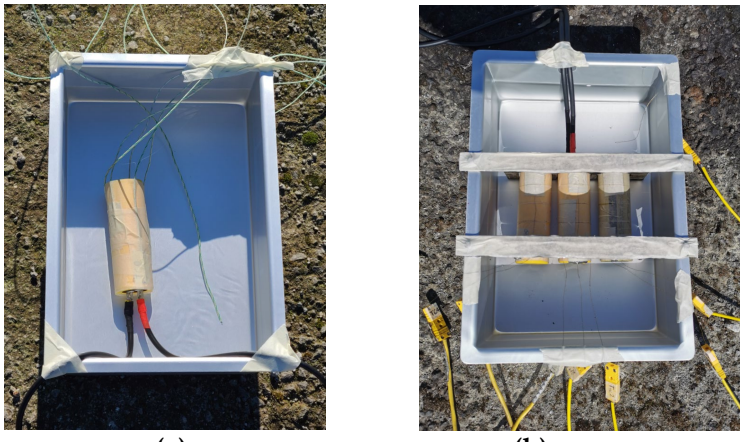
- National Instruments CompactDAQ: Chassis con modulo per acquisizione dati da termocoppie (ADC a 24 bit, 16 canali).

- Sistema di acquisizione dati: Progettato con LabVIEW.

Figura 1 Impianto FARO

Negli esperimenti, è stato studiato il comportamento della cella durante il TR per confrontare l'insorgere del fenomeno e la sua gravità sia in condizioni di esposizione all'aria ambiente che nelle condizioni in cui la cella è immersa in un fluido dielettrico specifico. Per entrambe le condizioni sopra indicate, sono state considerate due diverse configurazioni di test (Figura 3):

a. Overcharge di una singola cella LTO
b. Overcharge di una cella LTO in una configurazione con tre celle adiacenti al fine di simulare la disposizione in un modulo/pacco batteria.



(a) (b)

Figura 2: Configurazione di test: (a) sovraccarica di una singola cella LTO; (b) sovraccarica in config modulo/pacco batteria

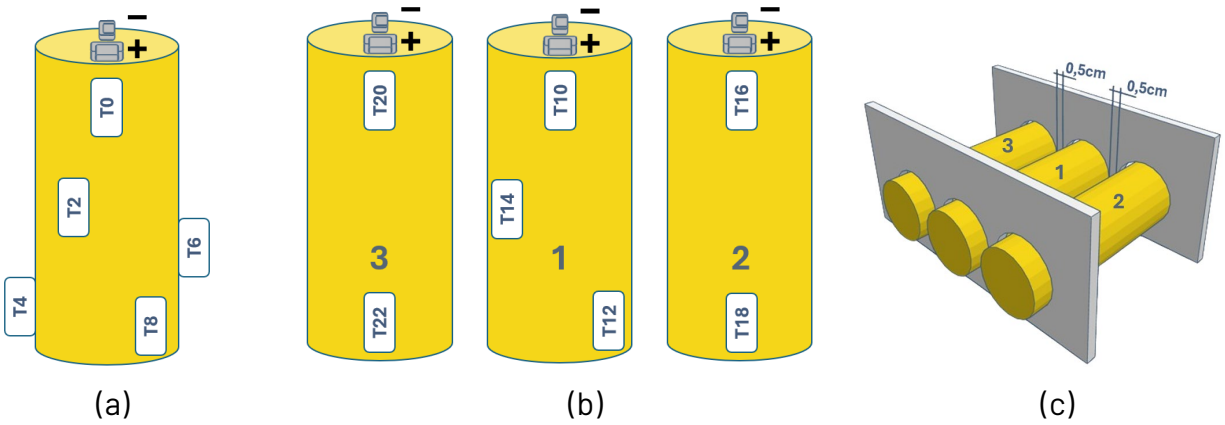
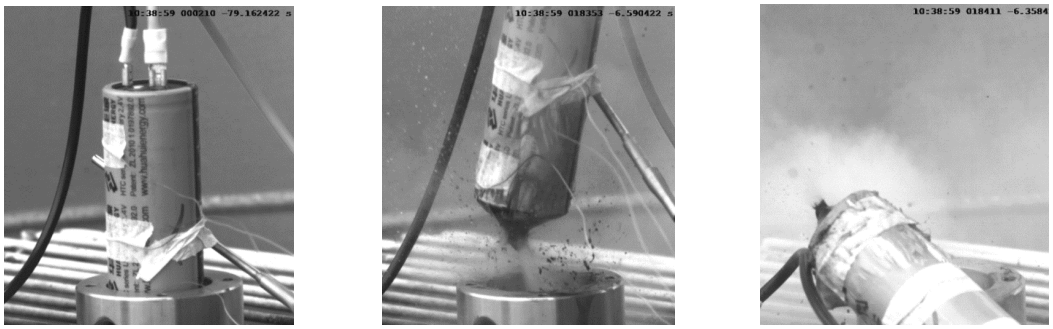


Figura 3 Posizione delle termocoppie per la config.: (a) singola cella ; (b) modulo/pacco batteria ; (c) layout della config modulo/pacco batteria.

Di seguito alcune immagini e grafici dei risultati ottenuti nel corso della campagna sperimentale sulle singole celle sottoposte a sovraccarica.



(a) **(b)** **(c)**

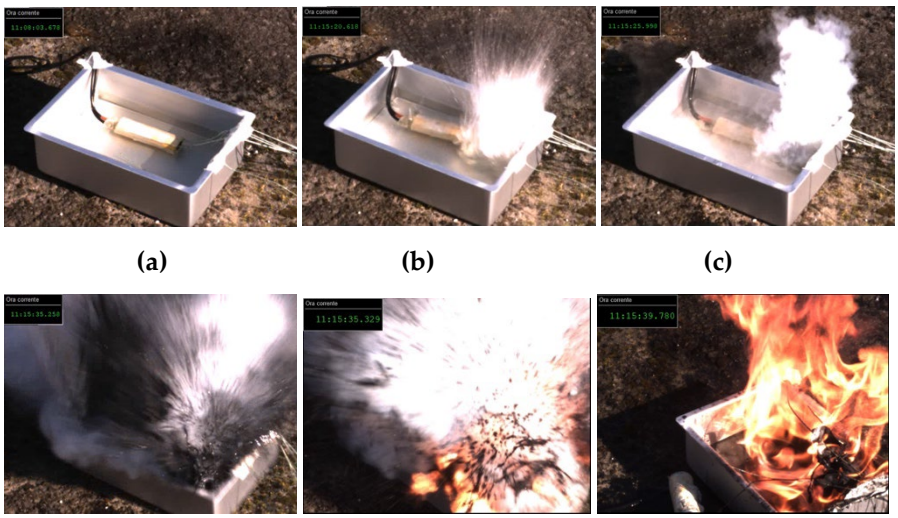
Figura 4 Test singola cella, open air

(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Figura 5 Test singola cella immersa nel PFPE-170

(a) **(b)** **(c)** **(d)**

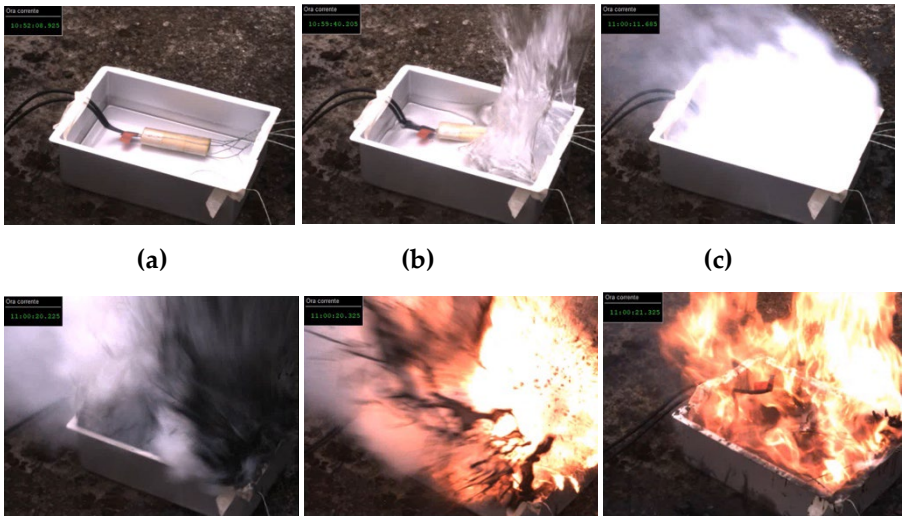
Figura 6 Test singola cella immersa nel PFPE-270



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figura 7 Test singola cella immersa nell'estere sintetico



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figura 8 Test singola cella immersa nell'olio siliconico

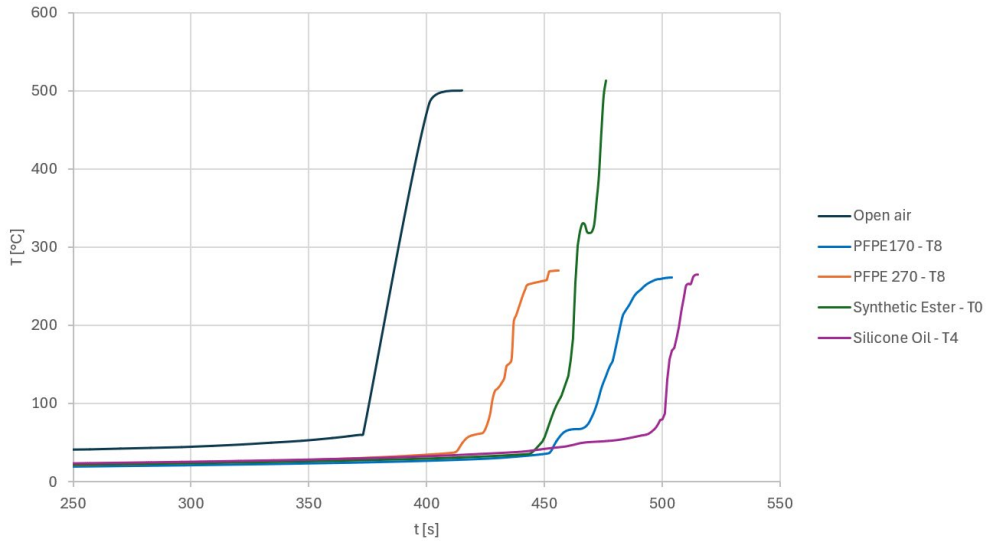
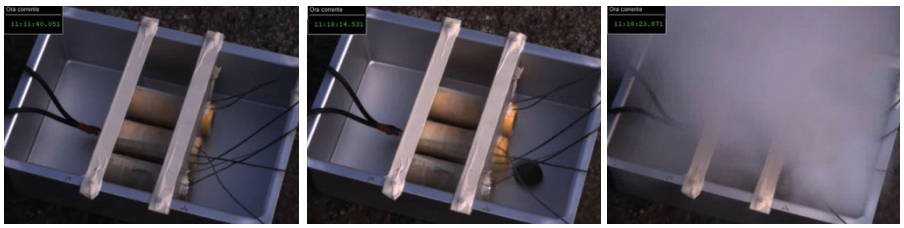


Figura 9 Confronto tra le temperature massime delle celle testate

Tabella 2 Caratteristiche delle celle testate

Test	T Max [°C]	Max Voltage [V]	Average Cell Capacity @100% SOC [Ah]	SOC [%]	Liquid Fire
Open Air	500 (TC) 1	5.29	8.87	146	-
PFPE170	261.6 (T8)	5.94	8.13	162	No
PFPE270	270.7 (T8)	5.88	8.13	156	No
Synthetic Ester	513.8 (T0)	5,84	8.13	159	Yes
Silicone Oil	265 (T4)	5,46	7.98	166	Yes

Tra i fluidi testati, il PFPE170 ha mostrato performance superiori nel prevenire incendi durante il Thermal Runaway. Questo fluido è stato ulteriormente testato nella seconda configurazione di test per valutare gli effetti di propagazione del calore derivante dall'abuso di una singola unità in un modulo/pacco batteria, con possibile rischio di esplosione o incendio di celle limitrofe, confermando la sua efficacia nel ridurre i rischi di runaway termico rispetto alla condizione di esposizione all'aria della cella. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti sulle celle disposte in una config modulo/pacco batteria in cui la cella centrale è stata sottoposta ad abuso di sovraccarica e le celle adiacenti sono state monitorate.



(a) **(b)** **(c)**

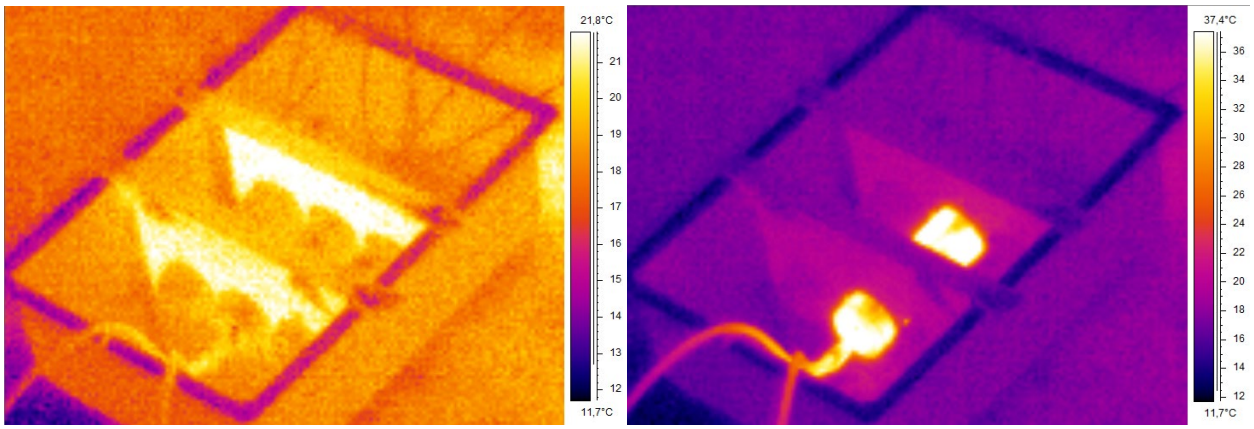
(d) **(e)** **(f)**

Figura 10 Config di test modulo/pacco batteria- Open air

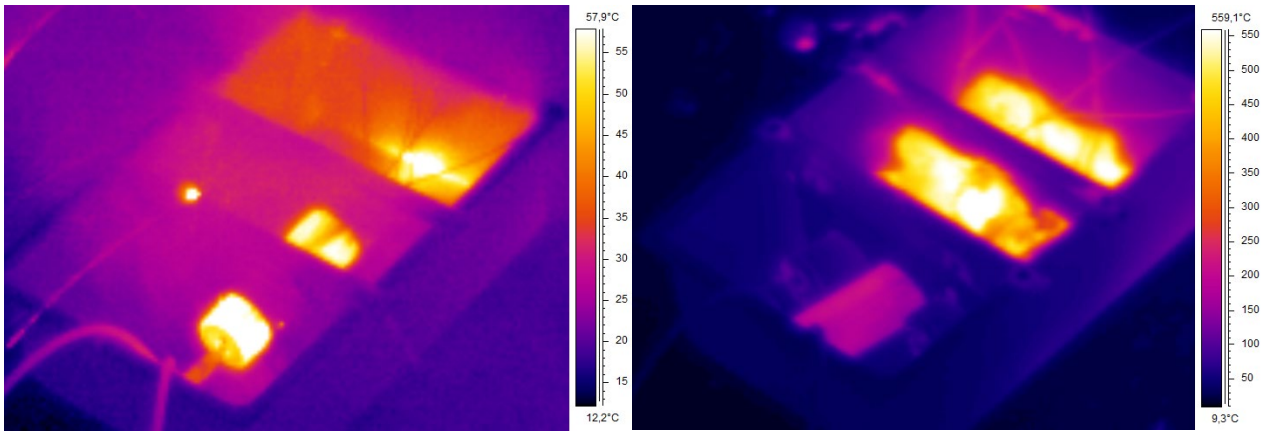
(a) **(b)** **(c)**

(d) **(e)** **(f)**

Figura 11 Config di test modulo/pacco batteria- celle immerse in PFPE170



(a) **(b)**



(d) **(e)**

Figura 12 Termografia della cella sottoposta a sovraccarica nella seconda Config di test modulo/pacco batteria - open air

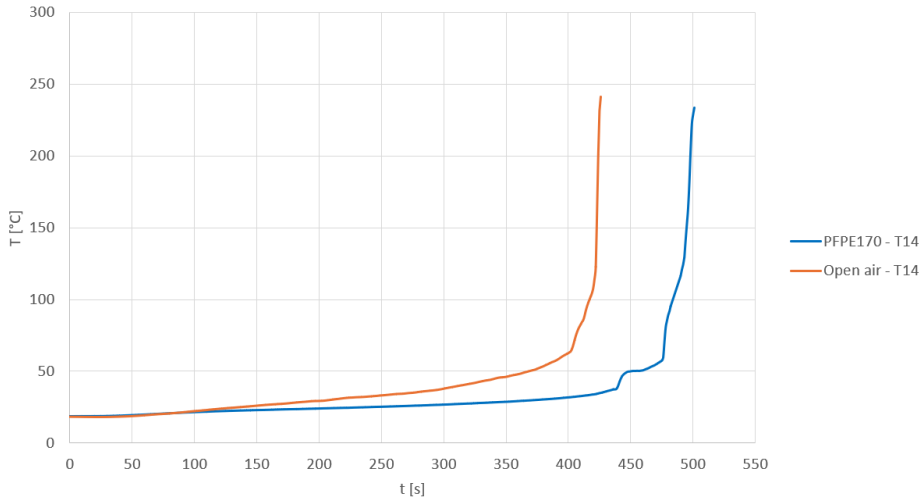


Figura 13 Comparazione tra l'andamento della temperatura T14 nella config. Modulo/pacco batteria.

Tabella 3 Caratteristiche delle tre celle sottoposte a test nella config. Modulo/pacco batteria

Test	T Max [°C]	Max Voltage [V]	Average Cell Capacity @100% SOC [Ah]	SOC [%]	Liquid Fire
Open air	449.4 (T12)	5.76	7.93	155	-
PFPE170	233.6 (T14)	5.87	8.22	162	No

In conclusione, i risultati sottolineano l'importanza di selezionare fluidi dielettrici appropriati per migliorare la sicurezza delle batterie, in particolare in scenari ad alto rischio. Sebbene i fluidi dielettrici da soli non prevengano l'insorgenza del runaway termico, le prestazioni del PFPE170 sono indice del suo potenziale nel migliorare la sicurezza delle batterie, soprattutto in condizioni nelle quali può insorgere il rischio di thermal runaway, offrendo un approccio promettente per gestirne le conseguenze. La ricerca futura dovrebbe continuare ad esplorare ed ottimizzare le formulazioni di fluidi dielettrici ed altre strategie di contenimento.

7.2 Calibrazione algoritmo di invecchiamento

Nel corso del primo SAL è stata introdotta una classe di funzioni rappresentativa della descrizione della degradazione delle batterie nel tempo. L'obiettivo del presente lavoro consiste nell'elaborare una forma funzionale generalizzata per la descrizione di tutte le curve sperimentali disponibili, acquisite in condizioni diverse e per la calibrazione dei parametri. Le equazioni di degrado sono descritte da un certo numero di parametri che devono essere determinati attraverso un fit con le osservazioni. La non linearità delle relazioni, gli errori nelle osservazioni e l'utilizzo di relazioni casuali nelle equazioni di descrizione del degrado delle batterie rendono l'utilizzo di un metodo di fit classico poco efficiente. Per questo sono stati selezionati dei metodi di ricerca di pseudo-ottimo che si basano su approcci euristici.

7.2.1 Algoritmo genetico

Il primo metodo fa uso di un algoritmo genetico, basato sulla modifica dei parametri inizialmente impostati (geni) per ottenere soluzioni (cromosomi) sempre più ottimali all'avanzare delle generazioni. L'implementazione del modello e dell'algoritmo genetico è stata sviluppata in ambiente python, utilizzando la libreria PyGAD, con n=10 e m=100. I geni iniziali sono scelti in modo random imponendo il valore minimo e massimo per ognuno di essi.

L'algoritmo di selezione dei genitori è basato su un algoritmo di tipo roulette wheel selection un metodo random in cui la probabilità di selezione di un membro è proporzionale al suo fitness, che permette di tenere in considerazione i cromosomi migliori evitando tuttavia il rischio di individuare minimi locali in cui il sistema viene intrappolato. Il fit per il miglior risultato con 6 parametri per le funzioni di degrado è mostrato in Figura 14. La soluzione presenta diversi minimi locali con parametri anche sensibilmente diversi. Questo risulta inevitabile utilizzando 6 parametri con una forma funzionale non lineare. Il set di parametri ottimale risulta tuttavia tra quelli individuati il più stabile a piccole variazioni.

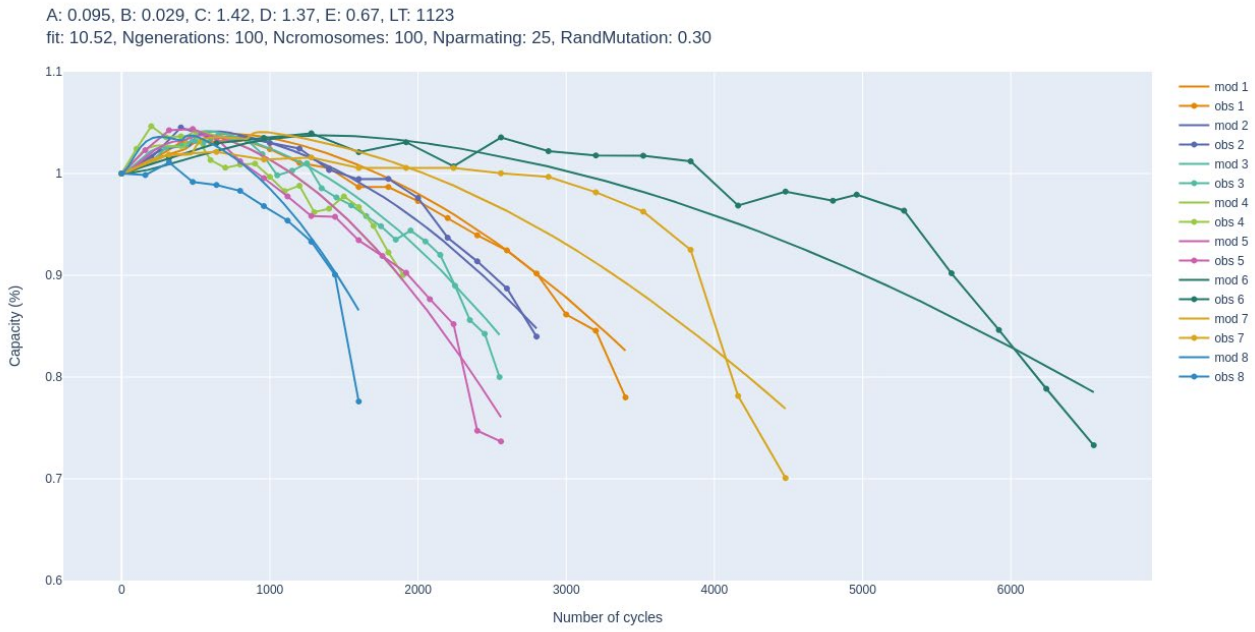


Figura 14: Best fit ottenuto con sei parametri.

La convergenza verso un buon fit è veloce e risultati analoghi a quelli presentati sono ottenibili anche con popolazioni ridotte (50/60 elementi) e un numero molto più basso di generazioni (tipicamente 25).

7.2.2 Particle Swarm Optimization

Il Particle Swarm Optimization (PSO) è un algoritmo evolutivo che utilizza una popolazione di soluzioni candidate che si spostano nello spazio di ricerca sulla base di semplici formule. La PSO è una tecnica meta-euristica, poiché non fa alcuna assunzione sul problema e consente l'esplorazione di larghissimi spazi di soluzioni. Per come è strutturato l'algoritmo, tuttavia, non c'è alcuna garanzia che la soluzione ottima verrà mai trovata.

L'analisi proposta procede analizzando separatamente le curve di invecchiamento relative a correnti di scarica differenti da quelle relative a profondità di scarica differenti, per tentare di isolare la dipendenza da questi due parametri, prima di affrontare il problema della valutazione simultanea di tutte le curve di degrado. La risoluzione numerico del problema è stata implementata in Matlab© utilizzando la funzione "*particleswarm*".

L'analisi preliminare limitata alle curve con DOD=60% e 4 valori di corrente (C_rate=1,2,3,5) mostre che 5 parametri sono in grado di garantire una sufficiente bontà del fit. In particolare, una dipendenza funzionale dal numero di cicli con potenze maggiori di 1 porta a migliorare il fitting. Anche una dipendenza da C_{rate} non lineare sembra offrire una strada ancora più promettente delle funzioni con dipendenza lineare. Inoltre, il fattore di degrado della trasmissibilità sembra essere predominante nel meccanismo di degrado della capacità, specialmente dopo il tratto iniziale.

Dall'analisi dei risultati per 5 parametri, si evidenzia la presenza di molti minimi locali e la difficoltà dell'approccio numerico a convergere al minimo assoluto e la sensibilità alla definizione delle funzioni interpolatrici.

Analizziamo le curve per tre valori di DOD con C_rate=1, ovvero le batterie 1,5 e 6. Escludiamo dall'analisi la dipendenza da C_rate e procediamo per tentativi, come in precedenza. Con 4 parametri si ottiene già un valore di scarto residuo accettabile. È tuttavia da rilevare che le curve interpolatrici non riproducono il ginocchio, che per la curva relativa alla batteria 5 (curva gialla) è particolarmente pronunciata.

Quando si combinano gli stress C_rate e DOD, la dipendenza funzionale scelta è una combinazione della dipendenza funzionale ottenuta nei precedenti casi. Il risultato è riportato in Figura 15.

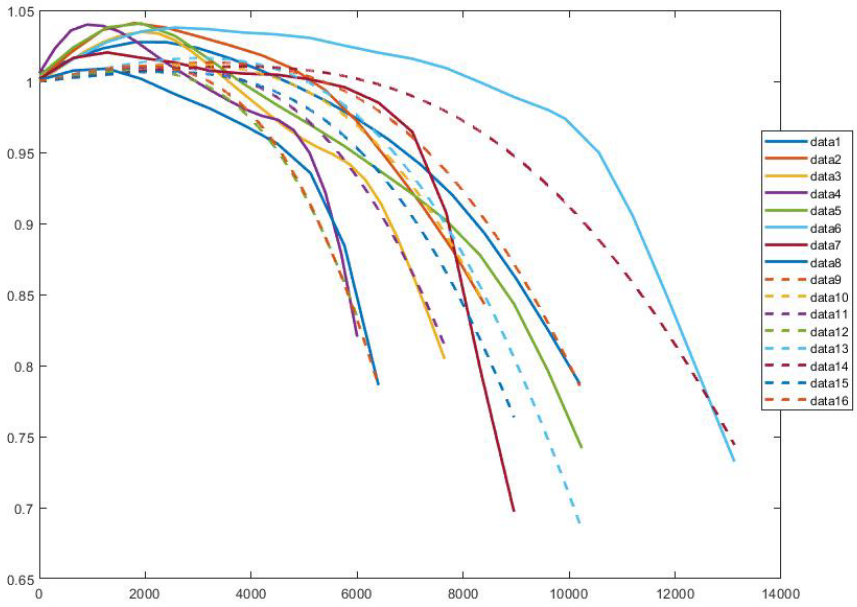


Figura 15: Andamento delle curve interpolatrici (linee tratteggiate) per il modello di degrado 9, confrontate con le rispettive curve sperimentali (linee continue).

In generale, sebbene all'aumentare del numero dei parametri l'errore di fitting diminuisce, non si osserva un sostanziale miglioramento del fitting delle curve. La risoluzione numerica si è rivelata molto sensibile alla scelta dei valori di limite superiore e inferiore scelti per i parametri. In generale, utilizzando le funzioni ibride si ottengono risultati migliori di convergenza migliore.

Le forme funzionali analizzate non riescono a riprodurre i kink. Poiché i kink corrispondano a cambiamenti improvvisi dello stato di alcune delle componenti del sistema, occorre utilizzare funzioni di degrado che contengano discontinuità. Una prima analisi limitata alle 3 curve con il ginocchio più pronunciato (B6, B7 e B8) sembra riprodurre bene il ginocchio, come è possibile vedere dalla Figura 16. Solo la curva relativa alla cella B8 (curva tratteggiata arancione) si discosta dai risultati sperimentali (curva continua blu).

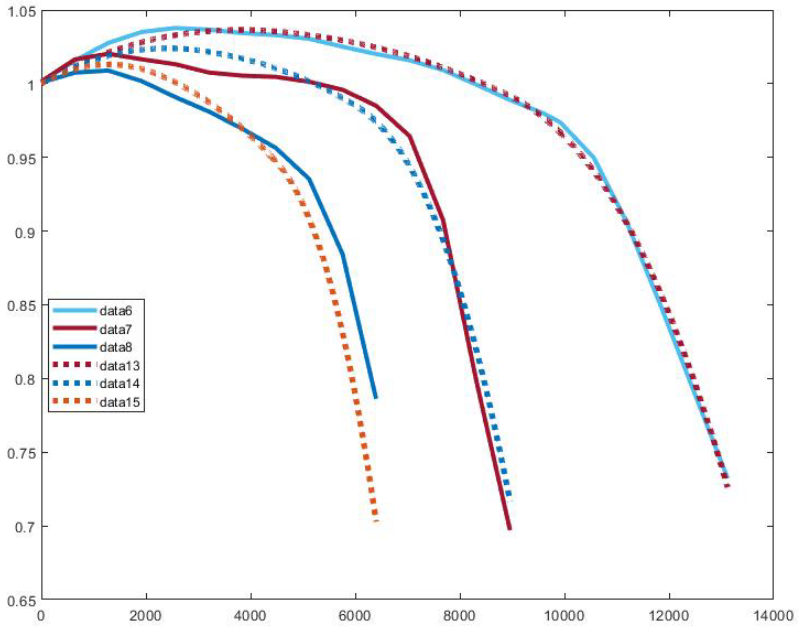


Figura 16: Andamento delle curve interpolatrici (linee punteggiate) per il modello di degrado con discontinuità, confrontate con le rispettive curve sperimentali (linee continue) per le batterie B6, B7 e B8.

Quando il modello viene applicato a tutte le curve sperimentali da B1 a B8, però, non si ottiene un risultato soddisfacente, poiché i kink sono scomparsi dalla curve di fitting. Quindi, sebbene l'introduzione di discontinuità nelle definizioni delle funzioni di degrado permetta di ottenere curve di degrado che riproducono il cambio di pendenza sperimentale, quando i parametri vengono valutati sul set di valori sperimentali relativo a tutte le celle, i risultati che si ottengono mancano sempre di questa caratteristica.

7.2.3 Rete neurale

L'utilizzo di una rete neurale non rappresenta la scelta ottimale per il problema analizzato, principalmente per il numero molto limitato di dati utilizzabili per il training e il test della rete e perché, per costruzione, una rete neurale, pur rappresentando potenzialmente un ottimo strumento di previsione, non fornisce la possibilità di interpretare fisicamente i risultati. Tuttavia, l'implementazione permette di costruire uno strumento che possa rappresentare un termine di paragone per gli altri metodi.

La rete neurale è stata costruita con un totale di 3 layer, uno di ingresso, uno di uscita e un hidden layer, tutti di tipo lineare, i primi due con attivazione non lineare di tipo ReLu. Le variabili di ingresso alla rete neurale sono rappresentate da 3 scalari, il numero di ciclo considerato, la variazione di SOC media fino al ciclo considerato e la corrente media utilizzata nei cicli di carica/scarica fino al ciclo considerato. In uscita la variabile considerata è lo scalare costituito dalla capacità della batteria.

Due implementazioni sono state testate:

1. Utilizzo dei dati relativi alle prime 8 serie osservative, divise in modo random per ottenere l'80% dei dati da utilizzare nella fase di training e il rimanente 20% per la fase di test. In questa implementazione il modello ottenuto è stato poi ulteriormente testato per simulare la nona serie osservativa.
2. Utilizzo dei dati delle prime 8 serie osservative nella fase di training della rete neurale, utilizzando la serie numero 9 per il test.

Un'ottimizzazione delle reti neurali ha portato ad utilizzare per entrambi i casi una rete con un primo layer con 3 input, un hydden layer con 30 neuroni e un terzo layer di output con un 1 elemento di output.

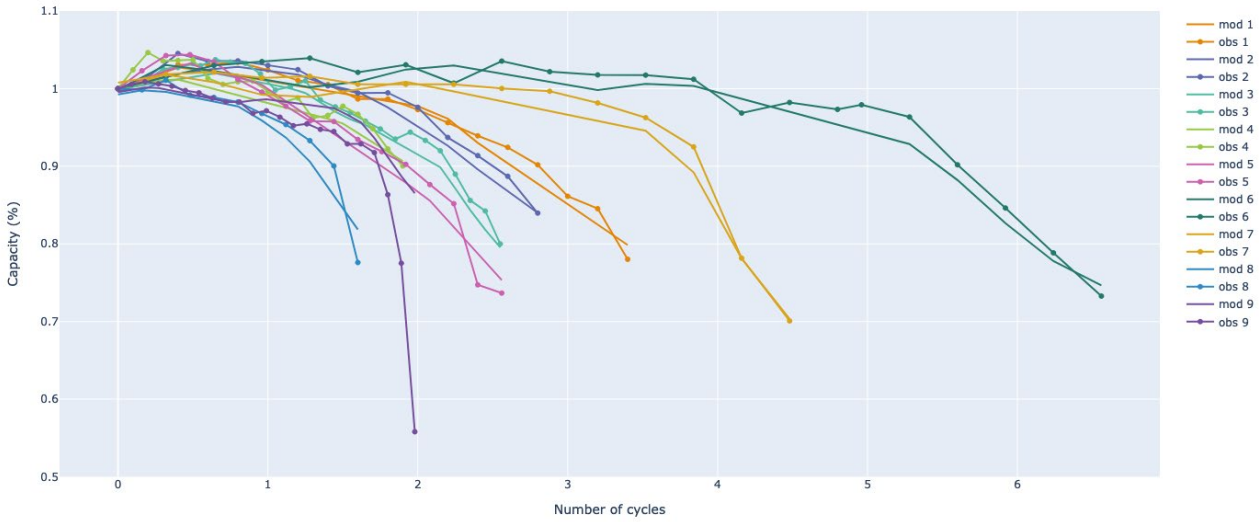


Figura 17: Fit della Rete Neurale costruita con approccio 1.

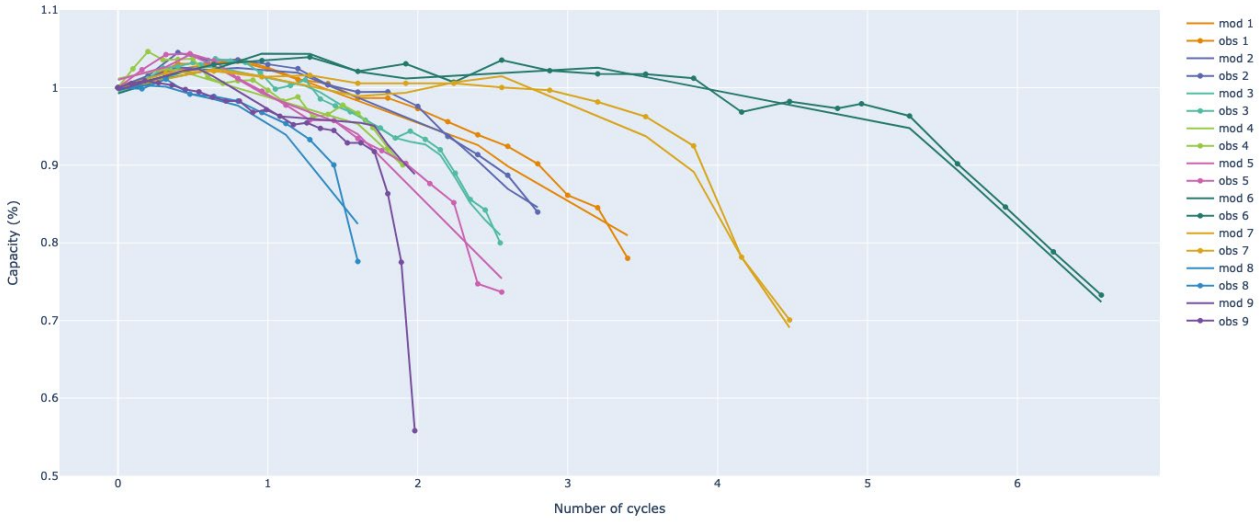


Figura 18: Fit della Rete Neurale costruita con approccio 2.

I risultati ottenuti (Figura 17 e Figura 18) sono in grado di evidenziare le principali caratteristiche delle curve, inclusi i kink. La previsione per la serie 9 ottenuta utilizzando il modello ottimizzato (Figura 17) o nella fase di test (Figura 18) risulta meno ottimale rispetto a quelle delle altre osservazioni, ma è comunque in grado di evidenziare le caratteristiche principali della curva, in particolare il cambio di pendenza nella parte finale dei test, anche se in misura meno marcata rispetto a quanto osservato.

7.3 Modulo Second Life

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è mostrato il modulo in studio.

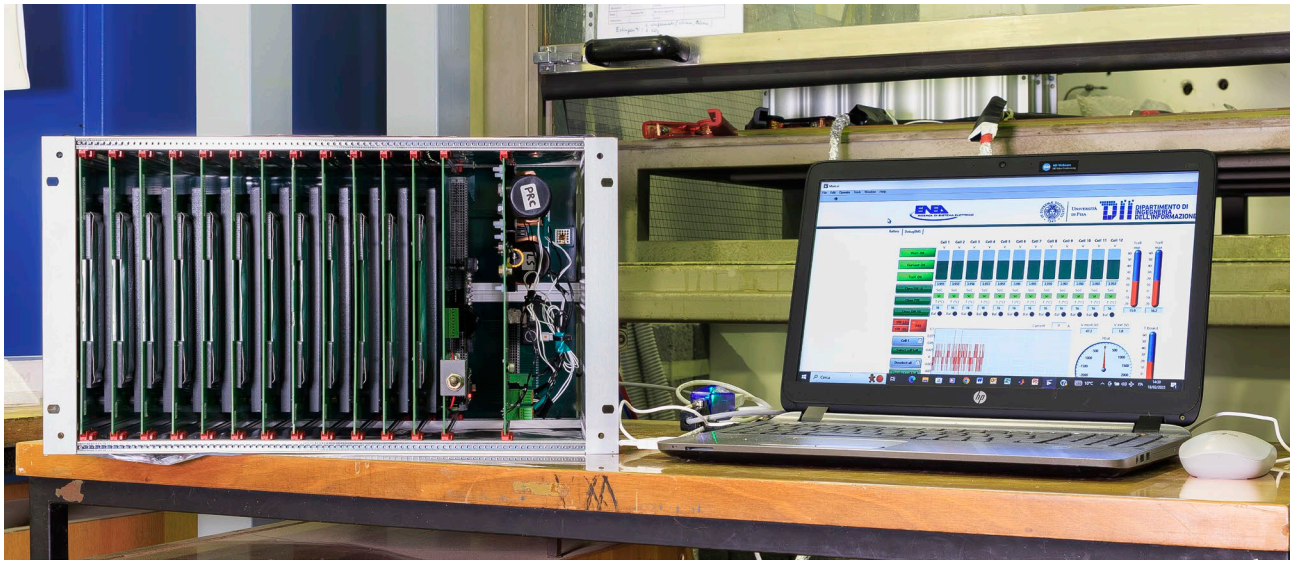


Figura 19: Modulo celle Second Life

E' composto da 12 celle da 20 Ah e possiede funzionalità innovative[1] , sarà sottoposto ad un ciclo di lavoro stazionario.[2]

Scopo del lavoro è studiare il degrado delle prestazioni delle celle durante il loro invecchiamento, sia utilizzando prove dedicate che indici studiati per rilevarlo in tempo reale. Il test dedicato utilizza una procedura brevettata Enea[3].

La procedura esegue un confronto tra le prestazioni sul ciclo standard di ogni singola cella (capacità effettiva, rendimento,..) e quelle di una cella di riferimento che può essere reale (con complicazioni operative) o rappresentata da un modello matematico. In questa sede si sceglie di utilizzare un modello dinamico: in particolare quello costituito da un generatore di FEM posto in serie ad una resistenza pura ed a tre rami RC parallelo (Figura 20).

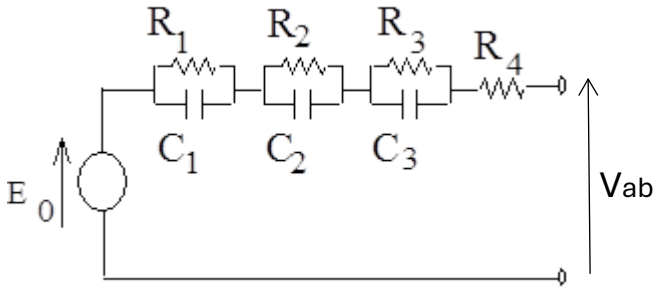


Figura 20: Modello batteria elementare

[1] "Progettazione di un modulo batteria per applicazioni Second Life.", (S. Constà, F. Vellucci, M. Pasquali, report RDS 2021)

[2] "Dimensionamento ed Ottimizzazione della strategia di controllo del sistema di accumulo Second Life. Gestione Energetica di un Sistema di Accumulo Second Life per Stazioni di ricarica", (L. Bartolucci, S. Cordiner, V. Mulone, M. Santarelli, Report rds anno 2021).

[3] "Estimation Procedure for the Degradation of a Lithium-Ion Battery Pack" (Vellucci, Pasquali, Andrenacci, Venanzoni - Batteries 2024, 10(7), 234; https://doi.org/10.3390/batteries10070234)

Come cella di riferimento si è utilizzata una cella proveniente dallo stesso gruppo di quelle con cui è stato realizzato il modulo, ma non ne fa parte e non ha subito i primi cicli di invecchiamento. In Figura 21, è mostrato il ciclo di taratura del modello.

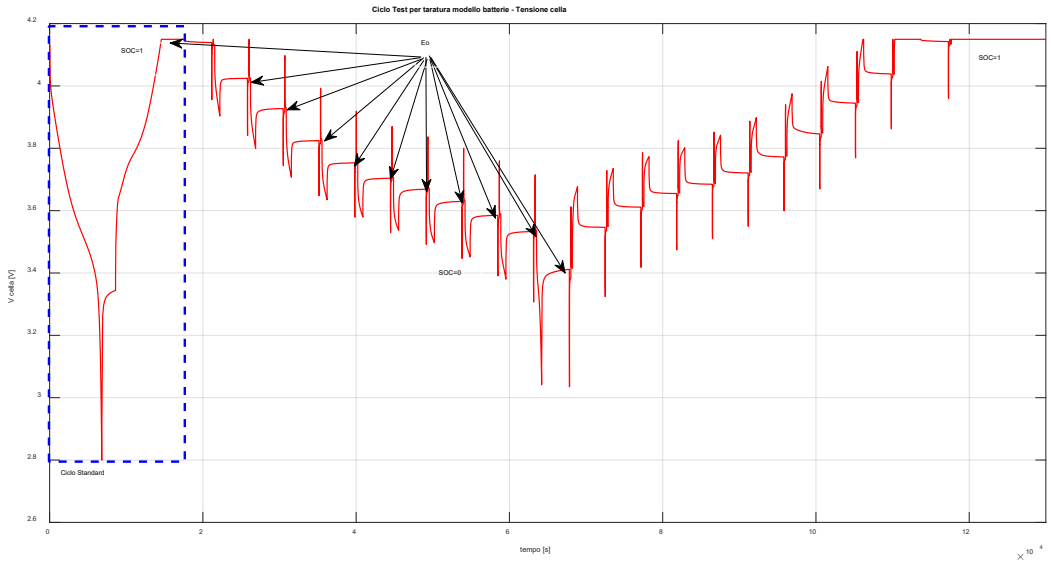


Figura 21: Test per il rilievo dei parametri

Il valore numerico associato ai rami RC è stato ottenuto con un processo di ottimizzazione numerica utilizzando l'andamento di Vc nelle pause di fine scarica o carica parziali del ciclo. Le Figura 22 e Figura 23 mostrano un dettaglio dei risultati ed il comportamento del modello sul ciclo di taratura.

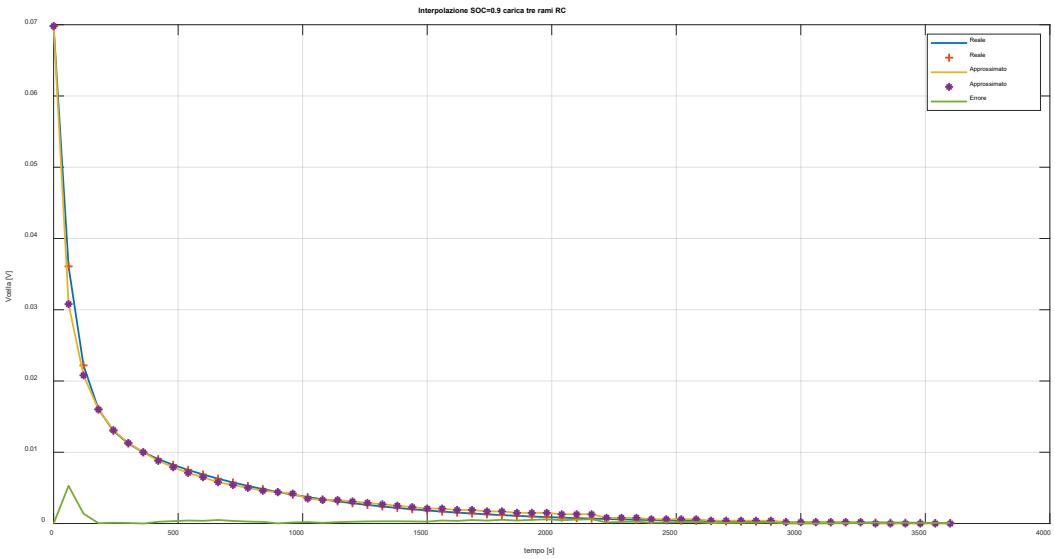


Figura 22: Risultati del processo di ottimizzazione

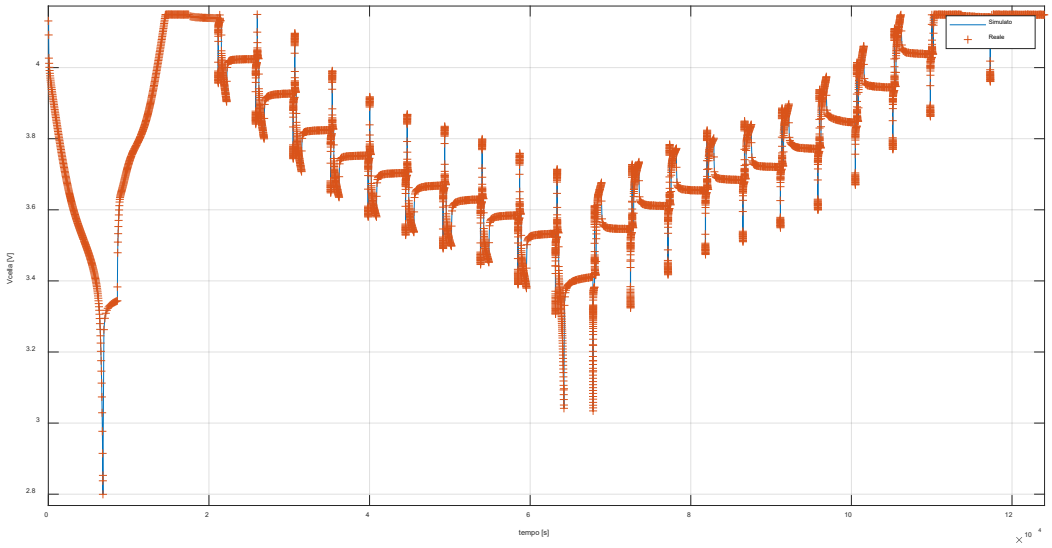


Figura 23: Verifica del comportamento del modello sul ciclo di taratura

L'affidabilità del modello è verificata sul ciclo di lavoro e l'idea di utilizzarlo calcolando la funzione di degrado sia rispetto ad esso che alla cella 'media' (valor medio della tensione delle celle).

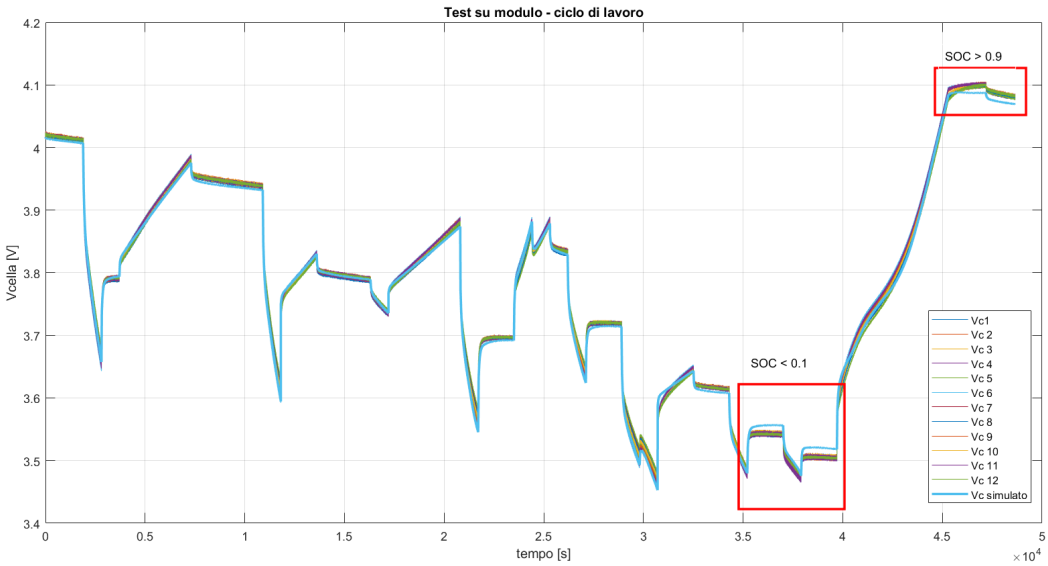


Figura 24: Verifica del comportamento del modello sul ciclo di lavoro del modulo

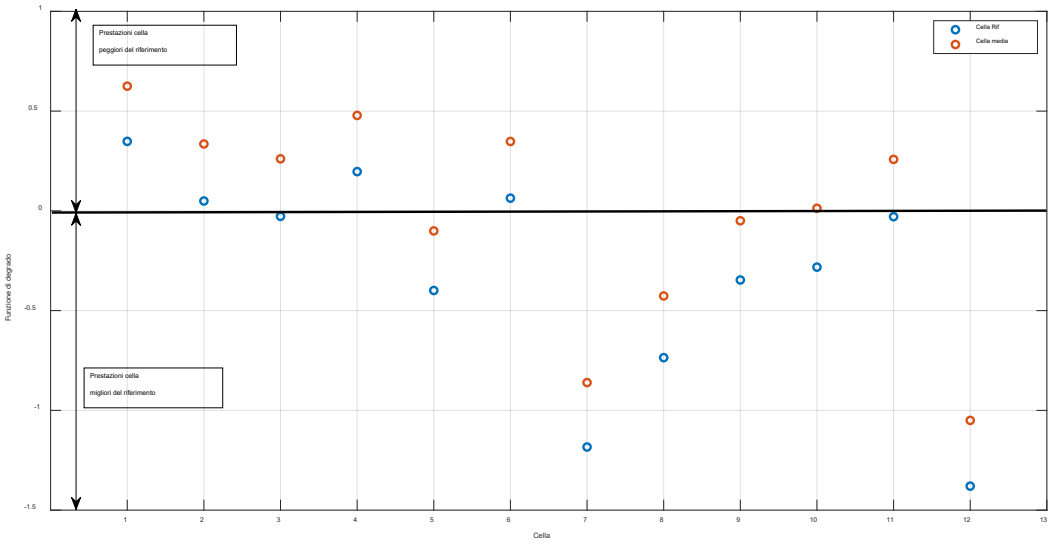


Figura 25: Calcolo della funzione di degrado rispetto ai due riferimenti

I risultati ottenuti sono coerenti con le attese (le fdg differiscono di una costante).

8 Pubblicazioni scientifiche

- CARLA MENALE, FRANCESCO VITIELLO, ANTONIO NICOLÒ MANCINO, VINCENZO SGLAVO, FRANCESCO VELLUCCI, Effectiveness analysis of Perfluoropolyether Fluorinated Fluids for the mitigation of Lithium-ion cells Thermal Runaway effects, EVS37 Symposium COEX, Seoul, Korea, April 23-26, 2024.

- CARLA MENALE, ANTONIO NICOLÒ MANCINO, FRANCESCO VITIELLO, VINCENZO SGLAVO, FRANCESCO VELLUCCI, LAURA CAIAZZO AND ROBERTO BUBBICO, Analysis of the Thermal Runaway Mitigation Performances of Dielectric Fluids During Overcharge Abuse Tests of Lithium-Ion Cells with Lithium Titanate Oxide Anodes, World Electr. Veh. J. 2024, 15, 554. https://doi.org/10.3390/wevj15120554.

9 Eventi di disseminazione

Partecipazione alla conferenza EVS37 Symposium COEX, Seoul, Korea, April 23-26, 2024