



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**Dipartimento di Ingegneria Industriale DII**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Energia Elettrica

Sviluppo di un algoritmo per la stima della degradazione  
di batterie al litio

Relatore: Prof. Fabio Bignucolo

Correlatore: Ing. Riccardo Clementi- STE Energy

Cristian Moro

matricola: 1157219

Anno Accademico 2018/2019







# Indice

Sommario.....	1
1. Introduzione .....	3
2. Tecnologie di accumulo .....	4
2.1 Flywheel Energy storage (FES).....	5
2.2 Accumulo con pompaggio.....	5
2.3 Accumulo con aria compressa.....	5
2.4 Accumulo con idrogeno .....	6
2.5 Batterie NaS .....	6
2.6 Batterie Na-Cl .....	7
2.7 Batterie a flusso.....	7
2.8 Batterie Zinco-Aria .....	8
2.9 Batterie al piombo .....	9
2.10 Batterie agli ioni di litio .....	9
2.11 Accumulo con superconduttori.....	9
3. Batterie al litio.....	11
3.1 Stato dell'arte.....	11
3.2 Tipologie in commercio .....	13
3.2.1 Litio - Diossido di Cobalto .....	14
3.2.2 Litio – Ossido di Manganese .....	14
3.2.3 Litio – Ferro – Fosfato.....	15
3.2.4 Litio – Nickel – Manganese – Diossido di Cobalto .....	15
3.2.5 Liti- Nichel-Cobalto-Ossido di Alluminio.....	16
3.2.6 Litio-Ossido di Titanio .....	17
3.3 Sviluppi futuri .....	17
4. Invecchiamento .....	19
4.1 Calendar aging .....	19
4.2 Cycle aging .....	20
5 Meccanismi di degradazione .....	21
5.1 Elettrodo positivo .....	21
5.2 Elettrodo negativo .....	23
5 Modelli di aging in letteratura .....	27
5.1 Modelli fisico-chimici .....	27
5.2 Modelli empirici e semi empirici.....	31

5.3 Modelli data driven .....	33
6 Modello adottato .....	35
6.1 Struttura del modello.....	35
6.2.1 Dipendenza dalla temperatura .....	37
6.2.2 Dipendenza dallo State of Charge .....	37
6.2.3 Dipendenza dal tempo .....	38
6.2.4 Dipendenza dalla DOD .....	38
7 Descrizione algoritmo .....	39
7.1 Modello termo-elettrico.....	39
7.2 Algoritmo Rainflow .....	44
7.3 Elaborazione .....	46
8 Individuazione parametri.....	49
8.1 Parametri modello Simulink.....	49
8.2 Parametri degradazione .....	52
8.2.1 Scelta di $\alpha_{sei}$ e $\beta_{sei}$ .....	52
8.2.2 Dipendenza dal SOC .....	54
8.2.3 Dipendenza dalla temperatura .....	56
8.2.4 Dipendenza dal tempo .....	57
8.2.5 Dipendenza dalla DOD .....	58
9 Analisi sensibilità.....	62
9.1 Sensibilità ad $\alpha_{sei}$ e $\beta_{sei}$ .....	62
9.2 Sensibilità ai parametri termici.....	63
9.3 Sensibilità alle variazioni di $k_t$ .....	65
10 Applicazioni.....	67
10.1 Stima capacità .....	68
10.2 Ottimizzazione del funzionamento operativo.....	70
11. Conclusioni .....	77
Appendice A - Programmi Matlab .....	79
Appendice B - Function presenti nel modello Simulink.....	89
Bibliografia .....	91

## **Sommario**

La corsa verso un sempre maggiore utilizzo di accumulo elettrochimico, in particolare di batterie al litio, sia in campo automotive che stazionario pone il problema di valutarne le prestazioni durante il ciclo di vita, al fine di ottimizzarne progettazione e gestione. Si rende perciò necessaria la creazione di uno strumento semplice, idoneo a simulare i processi degradatori in funzione di un profilo di carico qualsiasi, partendo da dati forniti dal costruttore delle celle. Tali fenomeni non sono lineari e perciò richiedono assunzioni semplificative per ridurre la complessità e il fabbisogno di dati. Dopo una investigazione in letteratura, si è scelto un modello semiempirico, basato su un'analogia con il concetto di fatica dei materiali metallici, per la semplicità e la coerenza con i dati in possesso. Attraverso un modello circuitale costruito appositamente, si ricavano le informazioni di temperatura e stato di carica da elaborare. Dai risultati ottenuti, si nota un certo scostamento dalle curve fornite dai costruttori, pertanto risulta cruciale per tale approccio la sensibilità dei dati di partenza. Sono poi illustrati esempi di utilizzo dello strumento al fine di valutare il miglior design in diverse configurazioni.





## 1. Introduzione

Negli ultimi decenni, l'accumulo ha acquisito sempre maggiore attenzione nel panorama elettrico mondiale. La necessità di accumulare l'energia prodotta da fonti rinnovabili non programmabili quali eolico e solare, per massimizzarne lo sfruttamento; e una sempre maggiore penetrazione della mobilità elettrica, hanno spinto questo settore a crescere ogni anno di più.

Tra le varie tecnologie disponibili, si stanno distinguendo le batterie agli ioni di litio. Tale tecnologia, già largamente utilizzata per apparecchi portatili, è oggi la tipologia più utilizzata per il settore automotive, e ha riscontrato interesse anche per applicazioni stazionarie. Tale successo è dovuto all'elevata densità energetica e di potenza, e ai costi di manutenzione contenuti rispetto alle controparti, con un costo per kWh in calo; la vita utile è limitata per alcune tipologie ma ormai sta raggiungendo valori ragguardevoli.

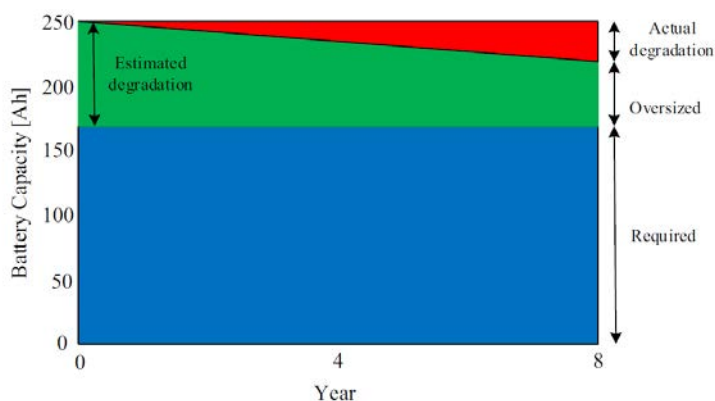


Figura 1 Sovradimensionamento di un pacco batterie [1]

L'incognito calo di capacità, costringe ad effettuare un sovradimensionamento che, come nell'esempio di figura 1, può risultare eccessivo. Prevederne la degradazione durante la fase di progettazione risulta fondamentale per capire come varieranno le prestazioni negli anni, consentendo un dimensionamento più preciso e conseguente riduzione del costo di investimento. Inoltre, la comprensione delle cause di invecchiamento permette di ottimizzarne la gestione, per allungare la vita utile e massimizzarne lo sfruttamento.

I fenomeni di aging delle batterie al litio sono vari e non lineari, tra essi il più significativo e analizzato è la formazione di depositi sulla superficie del carbonio dell'anodo, in seguito a reazioni di decomposizioni dell'elettrolita, e chiamato dunque solid electrolyte interface, o SEI.

In genere la degradazione è provocata da molteplici eventi, è comunque riconosciuta in letteratura una forte dipendenza da fattori quali la temperatura, il tempo, la corrente o potenza in carica e scarica (normalizzato sui valori nominali di capacità, o energia, della batteria, e detto C-rate), lo stato di carica o SOC, e la profondità di scarica e carica.

Dopo una ricerca in letteratura, sono state individuate 3 tipologie di modelli per la previsione della degradazione. I modelli fisici utilizzano complesse formule matematiche per emulare i processi elettrochimici che avvengono all'interno delle celle. I modelli empirici utilizzano test di laboratorio svolti in camere climatiche a diverse condizioni, sia di stoccaggio che di ciclazione, per determinare le principali dipendenze dai vari fattori, andando a definire delle relazioni empiriche con grandezze quali l'energia elaborata o i cicli svolti, per replicare gli andamenti reali. I modelli data-driven sono

simili ai modelli empirici, ma con un approccio diverso, utilizzano algoritmi statistici e di intelligenza artificiale e sono più usati per prognostica.

Alla scopo di avere un sistema semplice, e sulla base dei dati forniti dal costruttore, la scelta è ricaduta su un modello di tipo semiempirico che assume la degradazione generata da ogni ciclo indipendente dagli altri cicli, e modellando la formazione del SEI

La costruzione dell'algoritmo comprende un modello in ambiente Simulino che simula il comportamento della batteria in situazioni di lavoro arbitrarie. L'altra parte è costruita in ambiente Matlab, e consiste in una serie di programmi che elaborano sia i dati dei test di vita, necessari a ricavare le relazioni tra i fattori di stress e la perdita di capacità, sia ad elaborare i profili di SOC e temperatura, ricavati dal modello circuitale, e calcolarne la relativa degradazione.

In fine sono state effettuate varie analisi di sensibilità su parametri del modello, che sono solitamente difficoltosi da ottenere e/o stimare. La mancanza di dati provenienti da impianti reali non ci permette di effettuare una vera e propria validazione dell'algoritmo creato, perciò è stata effettuata un'analisi di ottimizzazione delle modalità di gestione di carica e scarica ce massimizzino la quantità di energia estraibile durante la vita utile della batteria.

## 2. Tecnologie di accumulo

Per natura l'energia elettrica non può essere immagazzinata in quantità considerevoli nella sua forma originale, deve perciò essere convertita in una forma più stabile per essere conservata. Una caratterizzazione dei sistemi di accumulo può essere fatta dunque sulla base della forma di energia in cui viene trasformata.[2]

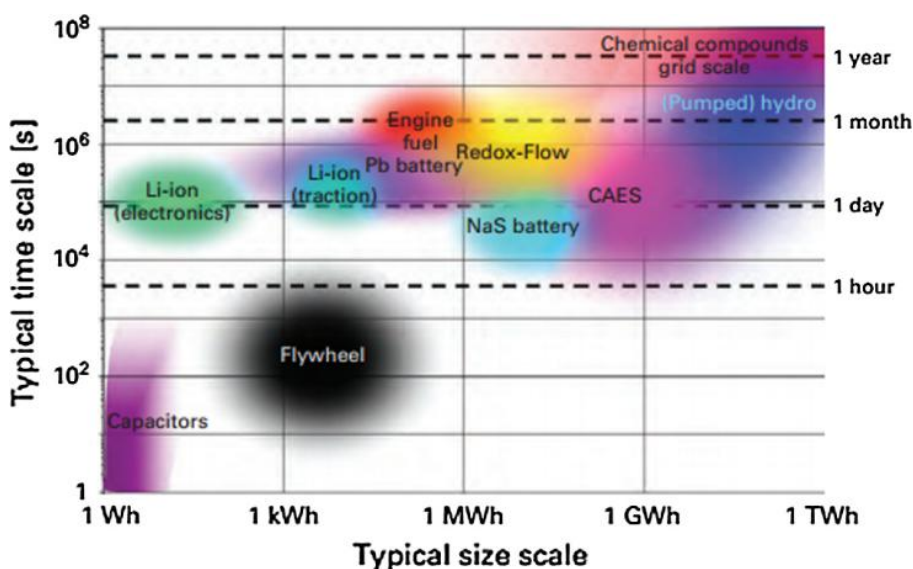


Figura 2 confronto di scala e tempo tipico di diverse tecnologie di accumulo[2]

## 2.1 Flywheel Energy storage (FES)

Consiste in un sistema elettromeccanico composto da un generatore accoppiato ad un volano tenuto in un ambiente di bassa pressione per ridurre le perdite per ventilazione e a volte anche con cuscinetti magnetici. L'energia elettrica viene trasformata in energia cinetica rotante del volano che la restituirà per sopperire a piccoli disturbi di tensione per migliorare la qualità di fornitura dell'energia.

Data la loro natura, hanno ottime prestazioni sul breve periodo e con costi operativi molto ridotti, ma non sono adatti ad accumulo su fronti temporali ampi.

## 2.2 Accumulo con pompaggio

È la più usata e matura tecnologia di accumulo su larga scala di energia elettrica, il cui acronimo in inglese è PHES. Consiste in un impianto idroelettrico che, durante la "carica", converte l'energia elettrica in energia potenziale pompando acqua su un bacino, facendola passare attraverso una turbina per riconvertire tale energia durante la "scarica".

Questa tecnologia è in grado di fornire energia in un periodo di tempo breve (circa 1 minuto), con una efficienza complessiva dal 65 fino anche all'87 % e una durata di vita molto lunga.

Il problema principale è che necessita di siti adeguati in cui costruire i bacini idrici e quindi ha un limitato numero di installazioni possibili in un territorio.

Un'evoluzione di tale tecnologia, per cercare di aumentare il numero di siti idonei ad un impianto sono le Gravity Energy Storage (GES). una famiglia di tecnologie che si basa sullo stesso principio del PHES con la differenza del "serbatoio" utilizzato.

Il Gravity Power module consiste in un pozzo con un pistone, collegato ad un circuito chiuso di pompaggio; durante la carica l'acqua viene pompata per spingere il pistone sulla sommità del pozzo, per poi farlo scendere per spingere l'acqua attraverso una turbina. Altri sistemi comprendono l'utilizzo di teleferiche per trasportare blocchi di cemento ad alta quota o treni.

## 2.3 Accumulo con aria compressa

In inglese, compressed air energy storage o CAES, è la seconda tecnologia l'accumulo di grandi quantità di energia dopo il PHES. Si utilizzano delle caverne sotterranee, vecchie miniere di sale o giacimenti esausti, per comprimere aria all'interno e stoccarla, per utilizzarla in un secondo momento con delle turbine a gas per generare energia elettrica con un minor consumo di gas naturale. Il rendimento raggiunto si aggira intorno al 70% con una stimata di vita intorno ai 40 anni.

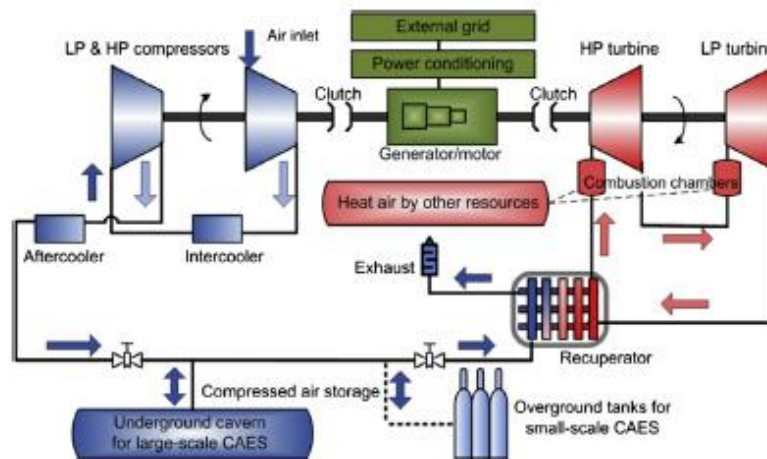


Figura 3 Schema tipico di un impianto CAES[3]

Un'evoluzione di tale tecnologia è usare aria liquefatta per lo stoccaggio, che occupando 1/700 del volume dell'aria gassosa, può essere stoccata in serbatoi relativamente piccoli avendo così una densità energetica molto più elevata.

## 2.4 Accumulo con idrogeno

Questo sistema utilizza l'energia in eccesso per l'elettrolisi dell'acqua e produrre idrogeno che può essere stoccato in diverse forme e anche trasportato. Durante la scarica invece lo si utilizza in celle a combustibile per la produzione di energia elettrica.

Gli svantaggi principali, oltre alla pericolosità dell'idrogeno, sono le elevate perdite che si hanno durante il ciclo. Il processo di elettrolisi raggiunge efficienze di circa il 60%, stoccaggio compressione e trasporto può far perdere un 10% o più e le celle a combustibile raggiungono un'efficienza del 50% circa. Ne risulta che il rendimento totale si può aggirare sotto il 30%, piuttosto basso se messo a confronto con gli altri sistemi di accumulo.

## 2.5 Batterie NaS

È una delle batterie più utilizzate negli impianti di accumulo a supporto delle reti elettriche e in impianti eolici. Questo si spiega per via della elevata densità energetica, elevata efficienza, lunga vita utile e soprattutto il costo relativamente contenuto.

È composta da un elettrodo positivo in zolfo fuso, e un elettrodo negativo in sodio fuso, separati da un elettrolita solido in allumina. Durante la scarica il sodio viene ossidato diventando  $\text{Na}^+$ , questi riescono a migrare attraverso l'allumina e si combinano con lo zolfo che viene ridotto formando sodio penta solfito che è immiscibile col il resto dello zolfo. Man mano che si ha la scarica, l'elettrodo positivo diventa composto da una singola fase di  $\text{Na}_2\text{S}_5$ . Durante la carica avviene la reazione inversa.

La temperatura di lavoro deve essere intorno ai  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  per mantenere gli elementi fusi. Ciò unito alla pericolosità degli elementi utilizzati in caso di perdite, e all'alta reattività del sodio con l'acqua, obbliga ad adottare elevate misure di sicurezza che ne fanno lievitare il costo capitale e ne limitano l'utilizzo.

## 2.6 Batterie Na-Cl

Come le NaS, sono batterie che lavorano ad alta temperatura, tra 270-350°C. Il catodo è un solido poroso di NiCl<sub>2</sub> impregnato con un sale conduttivo (NaAlCl<sub>4</sub>) mentre all'anodo vi è il sodio, con un separatore ceramico che permette il passaggio solo dello ione Na<sup>+</sup> e non degli elettroni.

Durante la fase di carica il sale NaCl e il Ni vengono trasformati in NaCl<sub>2</sub> e sodio fuso. Il vantaggio è che in questo processo non ci sono reazioni parassite e i vari elementi sono meno pericolosi delle NaS.

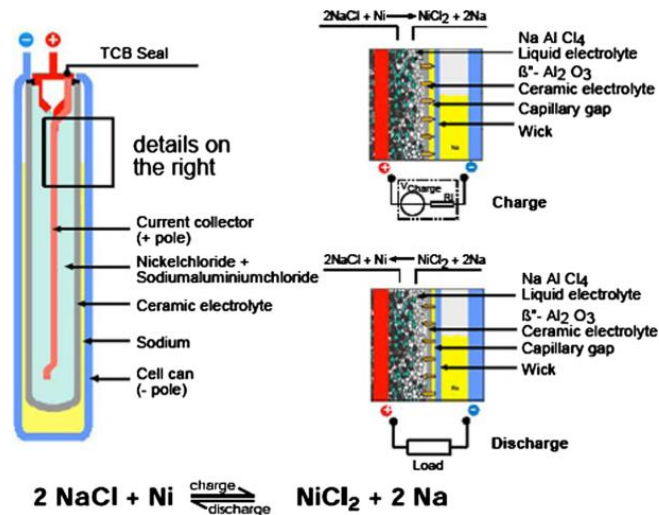


Figura 4 Schema di una batteria NaCl

## 2.7 Batterie a flusso

Questa tipologia di batterie sono differenti da quelle descritte in precedenza. Uno o entrambi i materiali attivi sono sempre in soluzione elettrolitica, e vengono stivati in serbatoi e pompati su una membrana ove avviene la reazione di ossido-riduzione.

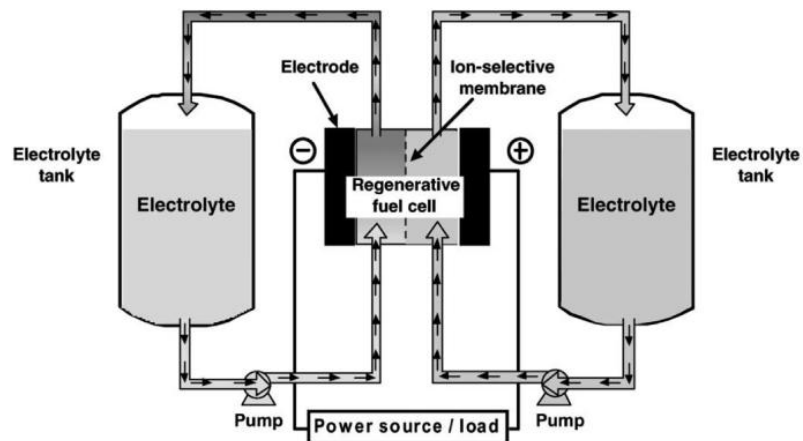


Figura 5 Schema di una batteria a flusso [4]

Uno dei principali elementi utilizzati è il vanadio, ma in altre tipologie anche ferro-cromo e zinco bromo.

Nella Vanadium Redox Battery VRB, si sfruttano le reazioni che avvengono tra vari stadi ionici del vanadio. Infatti durante la carica all'elettrodo negativo si ha la conversione del  $V^{3+}$  in  $V^{2+}$ , mentre allo stesso momento all'elettrodo positivo abbiamo il  $V^{4+}$  diventare  $V^{5+}$ . Il tutto avviene con un'efficienza globale fino all'85%.

Questo tipo di batterie hanno numerosi vantaggi: bassi costi di manutenzione, possibilità di fare scariche profonde senza impattare sulla vita utile e la possibilità di progettare potenza ed energia della batteria in maniera separata, cosa che nelle batterie convenzionali non è possibile.

Per contro sono ancora molto costose, hanno una bassa densità energetica, e per via della necessità di pompe e contenitori, e per natura del vanadio, le rende poco appetibili per l'utilizzo in accumulo di piccola scala.

Sono ancora in fase di sviluppo, ma è già evidente che le prestazioni risultano decisamente competitive per l'uso stazionario, rispetto a tutte le tipologie di batterie in commercio.

## 2.8 Batterie Zinco-Aria

Questa tipologia è una delle più rappresentative delle batterie metallo aria, ove si utilizza un metallo elettropositivo in un accoppiamento elettrochimico con l'ossigeno presente nell'aria ambientale per generare elettricità. Altri metalli utilizzati sono l'alluminio, il manganese e il litio.

Durante la scarica vengono formati, attraverso l'aiuto di catalizzatori, degli ioni idrossidi dall'elettrodo di aria verso l'elettrolita liquido. Questo processo è inverso, viene rilasciato ossigeno nell'aria, durante la carica.

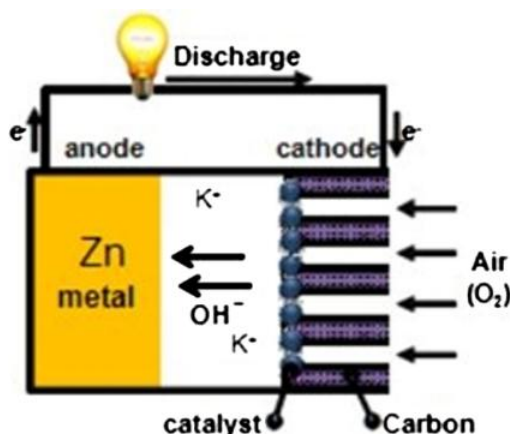


Figura 6 Scema di una batteria Zinco-Aria

Sono batterie tra le più compatte e potenzialmente le più economiche disponibili, ma presentano una bassa efficienza, circa 50%, e una vita utile di qualche centinaio di cicli. Una delle principali sfide nello sviluppo di questa batteria è evitare l'ingresso della  $CO_2$  che può portare alla formazione di dendriti di zinco che riducono e creano problemi di sicurezza.

## 2.9 Batterie al piombo

La più vecchia e matura tecnologia di accumulo elettrochimico presente sul mercato. Il suo utilizzo è ormai ridotto per via dello sviluppo delle altre tecnologie, difatti è predominante solo nel settore automobilistico per via del basso costo affidabilità vita e rapidità di risposta.

È composta da un elettrodo positivo di diossido di piombo e un elettrodo negativo in piombo metallico immersi in un elettrolita di acido solforico. Ha un'efficienza elevata, 85-90%, con una bassa manutenzione, densità energetica di 30W/Kg e densità di potenza 150W/Kg. Oggi giorno si stanno sviluppando nuove tipologie di batterie al piombo tra cui le batterie piombo-gel e carbon lead acid.

## 2.10 Batterie agli ioni di litio

Queste sono le batterie di cui si occupa questa tesi, e che verranno approfondite in seguito. Solitamente si utilizza un anodo composto da una lega di litio con altri elementi quali manganese cobalto alluminio, e un catodo solitamente in grafite. Sono dispositivi molto interessanti per apparecchiature portatili poiché sono, a parità di capacità, più piccole e leggere della maggior parte delle batterie presenti sul mercato. Hanno un'elevata efficienza e una bassa autoscarica, ma sono molto suscettibili agli abusi, quindi necessitano di apposite protezioni e sistemi di controllo per garantire la non prematura perdita di funzionalità. Questo e il costo ancora molto elevato ne rendono l'applicazione per grossi impianti ancora non appetibile.

## 2.11 Accumulo con superconduttori

Una tecnologia ancora acerba è quella dell'utilizzo di avvolgimenti di materiale superconduttivo per creare un'induttanza che accumuli energia attraverso un campo magnetico, SMES, senza incorrere in perdite per via delle proprietà superconduttive.

È in grado di reagire rapidamente in pochi millisecondi e possiede una vita utile molto lunga, ma possiede un costo ancora troppo elevato data la necessità di raffreddare a temperature molto basse.

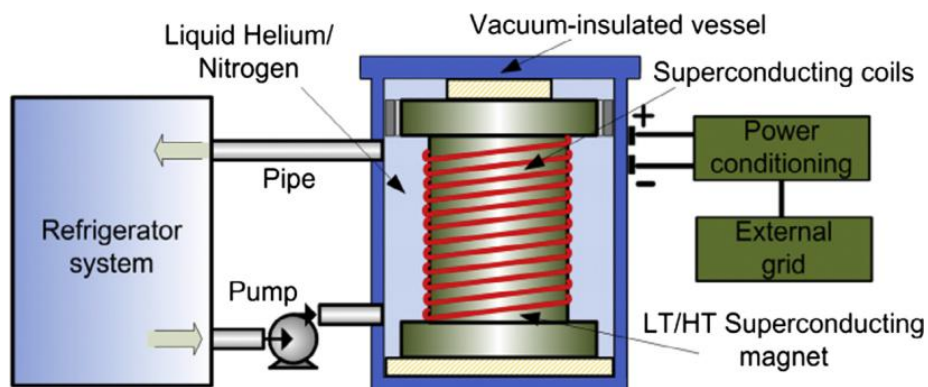


Figura 7 Esempio di un impianto di accumulo SMES





### 3. Batterie al litio

#### 3.1 Stato dell'arte

Le batterie al litio, come è stato già detto nel paragrafo precedente, sono composte da un anodo e un catodo, immersi in un elettrolita solitamente composto da sali di litio sciolti in solventi organici e una membrana polimerica come separatore. il principio di funzionamento è molto semplice, un campo elettrico forza gli ioni litio presenti nella soluzione elettrolitica uno stato sfavorevole di alta energia nell'anodo, che li immagazzina con un processo di intercalazione, per essere rilasciati verso il catodo ad uno stato di energia più bassa quando si vuole ritrasformare l'energia elettrica precedentemente accumulata[3]

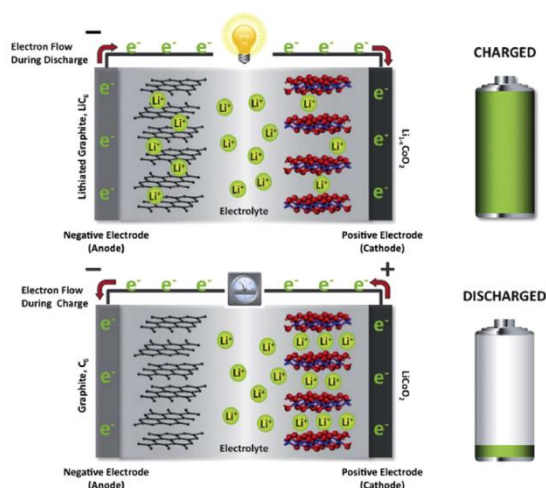


Figura 8 Schema di funzionamento di una batteria Li-ion

Nonostante tale meccanismo non cambi, le caratteristiche tecniche ed operative variano molto sulla base dei materiali utilizzati. attualmente vi è una grande varietà di leghe utilizzate come catodo. Il più famoso è l'ossido di cobalto, che per via del suo elevato costo e tossicità, è sempre meno utilizzato a favore di altri materiali. I composti di manganese nickel e alluminio, noti come NMC o NCA, sono molto promettenti per il loro ridotto uso del cobalto e la capacità di adattare le caratteristiche in funzione delle proporzioni tra i vari elementi utilizzati.

Per l'anodo la scelta è più ristretta; comunemente, in commercio si utilizza la grafite, che grazie alla sua struttura facilita il movimento degli ioni litio con una bassa irreversibilità nel processo di intercalazione/deintercalazione, e una capacità teorica massima di 372 mAh/g. questo materiale è solitamente sede della quota maggiore di perdita di capacità nelle batterie al litio principalmente causata dalla formazione di composti che precipitano sulla superficie delle particelle di carbonio, detto Solid elettrolite interface, o SEI. Ciò non accade con il titanato di litio, altro materiale anodico, che beneficia di una vita maggiore del carbonio a discapito di un costo decisamente maggiore e di una tensione media minore, perciò solitamente è relegato ancora ad applicazioni particolari, quali quelle aerospaziali.

L'elettrolita gioca un ruolo fondamentale e va scelto attentamente in funzione della chimica adottata. esso non deve degradare o decomporsi nel range di temperatura e tensione di lavoro. in commercio ci sono diversi tipi di elettrolita, solitamente si utilizza un sale come ad esempio  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiClO_4$ , che vengono disciolti con un mix di solventi organici, appositamente mischiati per raggiungere i requisiti di viscosità, stabilità e conduttività, e per accoppiarsi al sale scelto.

Il più usato è il LiPF<sub>6</sub>, disciolto in un mix 50/50 in peso di etilene carbonato e dietilene carbonato. [4] Gli elettroliti polimerici usati al posto dei solventi, hanno il grosso vantaggio di non aver bisogno del separatore permettendo la creazione di celle molto compatte e sicure, con lo svantaggio però di una bassa mobilità ionica che comporta un'elevata resistenza interna. L'unione dei 2 sistemi, gli elettroliti gel, in cui si "dissolve" un elettrolita liquido in una matrice inerte di molecole polimeriche, permette di ottenere i vantaggi di entrambi. Recentemente vi sono anche elettroliti ceramici, derivati dall'esperienza accumulata nelle celle a idrogeno, per applicazioni in ambienti ad alta temperatura e apparecchi medici che devono essere sterilizzati in autoclave.

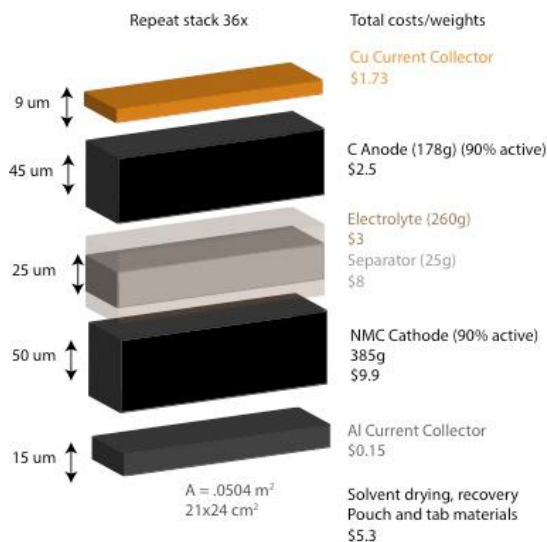


Figura 9 Esempio di ripartizione del costo dei componenti di una batteria Li-ion

Degna di nota è anche la scelta del separatore al quale è richiesto di essere inerte rispetto ai componenti con cui è in contatto, di essere permeabile agli ioni litio ma di essere un buon isolante elettrico con una buona resistenza meccanica anche con spessori dell'ordine dei micrometri. Il costo degli attuali separatori in commercio, solitamente PP e PE, può arrivare a un quinto del costo totale della batteria, vedi figura 7.

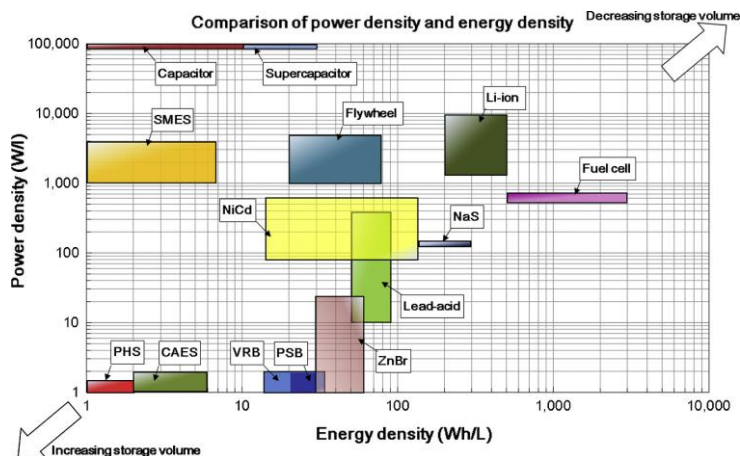


Figura 10 comparazione densità dei energia e potenza per diverse tecnologie

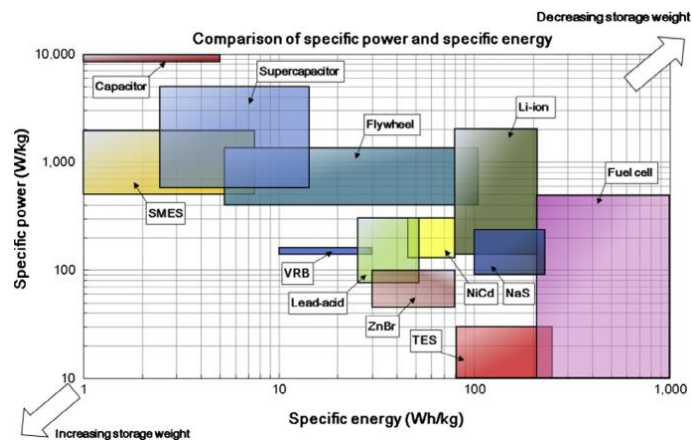


Figura 11 comparazione energia e potenza specifiche per diverse tecnologie

Queste batterie hanno trovato notevole interesse nelle apparecchiature portatili, e negli ultimi anni nel campo della mobilità elettrica, data la migliore densità energetica e di potenza, vedi figure 5 e 6, rispetto alle altre tipologie di batterie, mantenendo comunque un rendimento molto elevato, superiore al 80%, e con necessità di manutenzione contenute. In particolare il prezzo è uno dei principali scogli a questa tecnologia, si aggira tra i 350 e i 1000 dollari al kW, [5], ma con una ottimizzazione ,alcuni studi stimano che si possa arrivare con le tecnologie attuali a valori intorno ai 100 dollari per kWh nei prossimi anni, che renderebbe l'uso di questo sistema di accumulo molto competitivo.[6]

### 3.2 Tipologie in commercio

Nonostante le numerose chimiche che vengono sperimentate negli ultimi anni, [4], [7], le tipologie di celle attualmente in commercio sono limitate. inizialmente le LCO erano le più usate, ma oggi giorno vengono sostituite, soprattutto in campo automotive da NMC NCA e LFP.[8].

Tabella 1 Comparazione di tipologie di batterie Li-ion presenti in commercio [9]

Tipi di batteria Li-ion	Vantaggi	Svantaggi	Applicazioni
LCO	Elevata energia specifica	Vita relativamente breve e bassa potenza e sicurezza	Cellulari, laptop e fotocamere digitali
LMO	Buona potenza specifica, sicurezza e vita	Performance moderate in tutti i campi	Veicoli ibridi ed elettrici
LFP	Buona stabilità termica, tolleranza agli abusi, alto C-rate ed eccellente durata di vita e sicurezza	Energia specifica moderata, tensione minore delle altre celle, sensibile alle basse temperature	Veicoli elettrici, Power tools e apparecchi portatili
NMC	Buone prestazioni ed eccellente energia specifica	Alto costo	Power tools, veicoli elettrici e accumulo
NCA	Elevata energia e potenza specifiche, buona durata di vita	Costo elevato e marginalmente sicure	Veicoli elettrici e Power trains
LTO	Eccellente range di temperatura, efficienza durata di vita, stabilità e sicurezza, possibilità ricarica a C-rate > 10	Basso voltaggio, bassa densità energetica, difficile produzione quindi di costo elevato	Applicazioni avanzate di nanotecnologia

### 3.2.1 Litio - Diossido di Cobalto

Gli accumulatori al Litio-Diossido di Cobalto, chiamati anche LCO (Lithium Cobalt Oxide) o  $\text{LiCoO}_2$  sono una tipologia di batteria al litio ricaricabile ampiamente utilizzata.

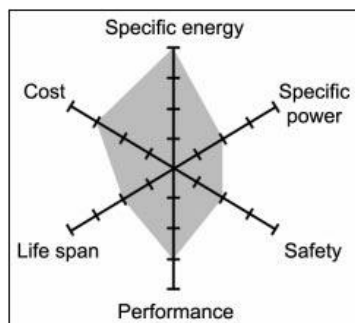


Figura 12 Riassunto delle caratteristiche di batterie LCO

Il catodo è realizzato in ossido di cobalto e un anodo di grafite. Ha un'alta energia specifica (150-200 Wh/Kg) ed elevata tensione, intorno ai 3,6V. Soffre di una vita limitata (500-1000) e limitazioni nella fase di carica per via della elevata sensibilità all'abuso e all'utilizzo di correnti al di fuori della finestra di lavoro (il massimo è circa 1C). Per questo richiede sistemi di protezione contro le sovratemperature e stress elettrici durante la carica per evitare esplosioni e cortocircuiti.

L'inconveniente delle LCO è l'uso del cobalto, che è un materiale di difficile reperibilità, e quindi di costo elevato. Inoltre è tossico, perciò queste batterie stanno perdendo mercato, in favore delle Li-Manganese, ma soprattutto delle NMC e NCA.[9] [10]

### 3.2.2 Litio – Ossido di Manganese

Le LMO o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , sono caratterizzate da un anodo di grafite e un catodo realizzato con ossido di manganese, che forma una struttura tridimensionale che permette di incrementare il flusso ionico all'elettrodo riducendo la resistenza interna della batteria e aumentando la quantità di corrente che può essere erogata in fase di scarica.

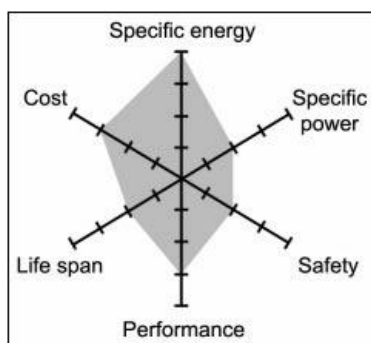


Figura 13 Riassunto delle caratteristiche di batterie LMO

La capacità è circa un terzo in meno delle LCO (100-150 Wh/Kg) e una tensione nominale leggermente più alta, 3,80 V.

Hanno quindi minor densità energetica, una corrente di scarica maggiore e stessa durata di vita delle LCO. Tuttavia sono più sicure poiché hanno una maggior resistenza agli stress termici, anche se necessitano comunque di un circuito di protezione proprio come per le batterie LCO. per via della bassa vita di cui dispongono, si “fondono” con le NMC (che contengono anche ossido di cobalto e nichel) per migliorare l’energia specifica e prolungare la durata di vita. [9] [10]

### 3.2.3 Litio – Ferro – Fosfato

Le batterie al Litio – Ferro – Fosfato, chiamate anche LiFePO4 o semplicemente LFP, offrono ottime performance elettrochimiche, con un prezzo minore, e sono caratterizzate dall’aver una bassa resistenza interna che le rende particolarmente adatte ad applicazioni in cui è richiesta un’alta corrente di scarica e una vita elevata (1000-2000 cicli), data l’elevata tolleranza se sottoposta a over-charging.

Presentano il più elevato tasso di sicurezza tra tutti i tipi di accumulatori al litio poiché sono molto stabili chimicamente, hanno una bassa tossicità, e offrono una maggiore resistenza agli stress termici, con un range di funzionamento tra i -20°C e i 60°C e una densità energetica media variabile tra 90 e 120 Wh/Kg.

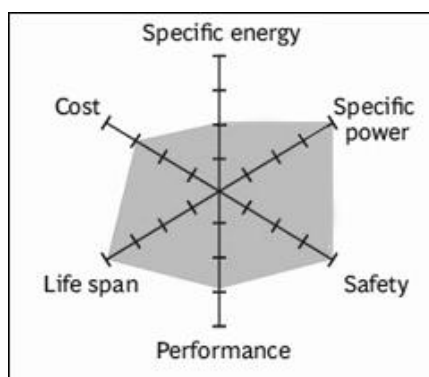


Figura 14 Riassunto delle caratteristiche di batterie LFP

Uno dei difetti principali, tuttavia, sta nell’essere caratterizzate da un tasso di auto scarica piuttosto elevato, e da una bassa tensione nominale (3,30 V) se rapportato agli accumulatori LMO e LCO. [9] [10]

### 3.2.4 Litio – Nickel – Manganese – Diossido di Cobalto

In queste batterie il catodo è realizzato con una mistura di nickel, manganese e cobalto; proprio per questo motivo queste batterie sono anche denominate con la sigla LiNiMnCoO2, o NMC. Questo sistema permette di ottenere performance distinte in base alla concentrazione degli elementi all’interno della cella. Si può ottenere un accumulatore ad elevata densità energetica oppure con un’elevata corrente di scarica ma non entrambi. Aggiungendo poi del silicio alla grafite dell’anodo si può migliorare in maniera considerevole la capacità della batteria ma con una perdita di vita dovuta agli stress meccanici che il silicio comporta durante la carica e scarica.

Il segreto delle ottime performance di queste batterie sta nel combinare il nickel al manganese. Il nickel, infatti, è un materiale che offre un'elevata densità energetica ma una bassa stabilità chimica; il manganese invece garantisce una bassa resistenza interna di cella ma abbassa la sua densità energetica. Combinando questi due materiali si ottiene un composto ottimo per l'applicazione in campo elettrochimico. Solitamente per la produzione di queste batterie, la cui applicazione è unicamente quella dell'alimentazione dei veicoli elettrici moderni, si utilizza una miscela di 1/3 nickel, 1/3 manganese e 1/3 cobalto in modo tale da ridurre il costo della cella e ottimizzare le performance. Altra combinazione interessante è altrimenti è 5/10 di Nichel, 3/10 di cobalto e 2/10 di manganese.

Il trend dei costruttori è comunque quello di ridurre l'uso del cobalto per via del suo costo elevato spostandosi verso catodi basati sul nichel che presentano miglior densità energetica, costo più basso e una vita più lunga; in contropartita hanno un voltaggio minore (3,60 V e 3,70 V).

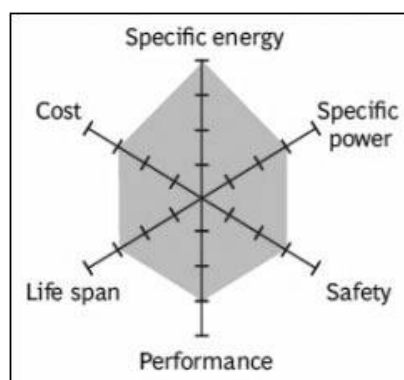


Figura 15 Riassunto delle caratteristiche di batterie NMC

Mediamente queste batterie presentano una densità energetica variabile tra 150 Wh/kg e 220 Wh/Kg. Godono di un buon numero di cicli di scarica al pari delle celle LFP ma necessitano come per le celle LCO e LMO di un circuito di protezione per ridurre i rischi di combustione della cella. [9] [10]

### 3.2.5 Liti- Nichel-Cobalto-Ossido di Alluminio

Questa tecnologia chiamata NCA, è simile alla NMC, offrendo elevata densità energetica (200-260 Wh/Kg), una buona capacità e una lunga vita ma con un costo minore. L'utilizzo dell'alluminio difatti ne aumenta la stabilità e la sicurezza. [9] [10]

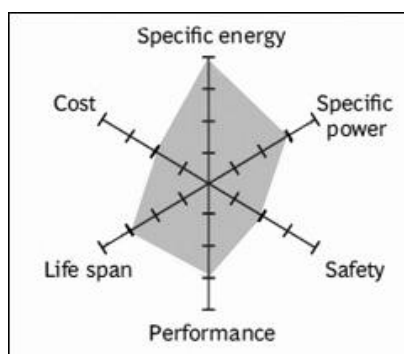


Figura 16 Riassunto delle caratteristiche di batterie NCA

### 3.2.6 Litio-Ossido di Titanio

Il titanato di litio, solitamente nella forma  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , rimpiazza l'anodo in grafite formando una struttura a "spinel"; mentre il catodo può essere un Li-Mn o un NMC.

Questa tipologia di batteria, denominata LTO, presenta un basso voltaggio di cella (2,40 V), e quindi una bassa energia (50-80Wh/Kg) ma può essere caricato e scaricato con correnti molto elevate, fino a 10C; inoltre ha una vita maggiore di una batteria al litio convenzionale (3000-7000cicli) per via della mancata formazione di SEI sulla superficie dell'anodo e per non essere soggetta a fenomeni di lithium plating. Per questo è più sicura e presenta caratteristiche di lavoro a basse temperature molto buone, fino a  $-50^\circ\text{C}$ , ma ha un costo ancora molto elevato intorno ai 1000 dollari per kWh, molto più alto delle altre tecnologie. [9][11][10]

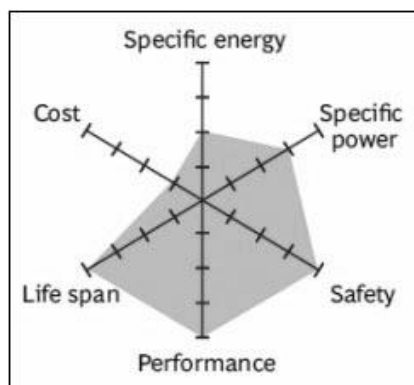


Figura 17 Riassunto delle caratteristiche di batterie LMO-LTO

### 3.3 Sviluppi futuri

La ricerca è ancora molto attiva sia per aumentare la densità di energia che di potenza delle batterie. Nuove chimiche e strutture sono in fase di studio per aumentarne la vita e soprattutto diminuirne il costo.

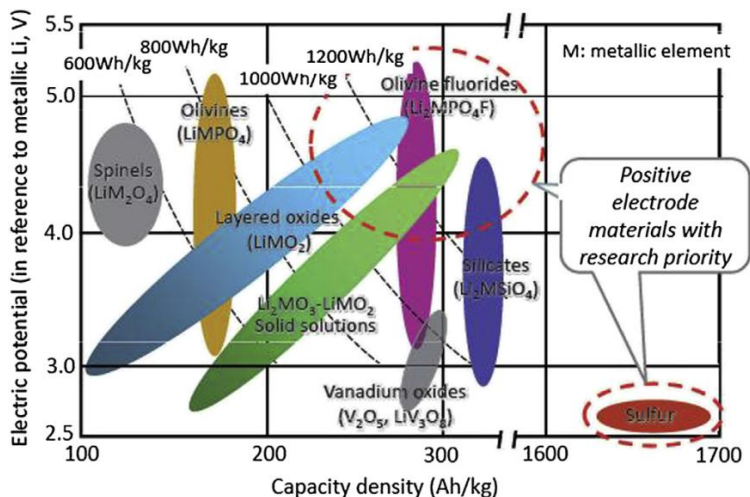


Figura 18 Confronto fra materiali utilizzabili come catodo nelle batterie Li-ion

Da citare sono i materiali catodici detti da 5 V, per via del potenziale rispetto alla coppia Li/Li<sup>+</sup>, come il LiCoPO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>M<sub>x</sub>Mn<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> (M= Fe, Co), che permetteranno una minore dimensione e peso della batteria a parità di caratteristiche. Il problema principale che ne limita l'utilizzo è di trovare un elettrolita con ottime proprietà elettromeccaniche in grado di rimanere stabile a questi livelli di tensione.[7] [4][12]

Anche altri materiali per l'anodo vengono studiati. Il silicio, è un promettente candidato, possono migliorare la capacità specifica rispetto al carbonio di quasi 10 volte; ma dato l'elevato aumento di volume, fino a 4 volte, che si riscontra in seguito ai fenomeni d'intercalazione degli ioni litio, comporta a danni meccanici fino alla polverizzazione con conseguente vita utile molto breve.

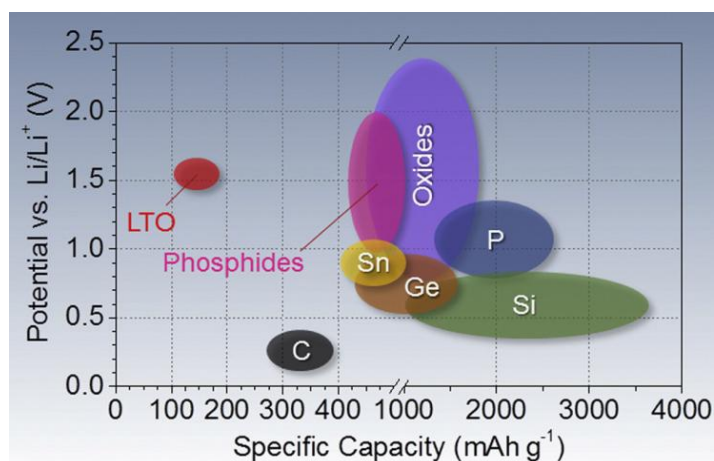


Figura 19 Confronto fra materiali utilizzabili come anodo nelle batterie Li-ion

Per ovviare a questo problema si sta studiando l'utilizzo di nanostrutture tubolari di silicio, [13], che permettono l'espansione del silicio senza i danni che ne conseguirebbero. La creazione di queste strutture portano ad aumentare la durata di vita degli elettrodi, in particolare quelli basati sul Si, ma anche su Sn e ossidi metallici, ottenendo batterie con notevole capacità e durata di vita, ma con una densità volumetrica molto bassa per via delle caratteristiche intrinseche dei nano tubi.[4]

Altre tipologie, sempre basate sul litio si stanno rivelando di interesse, quali Li-O<sub>2</sub> e Li-S che possono offrire un costo minore dei materiali dei catodi, e una maggiore capacità e densità energetica [14]. al momento molti sforzi sono concentrati sullo sviluppo e il miglioramento dei catodi. Ulteriore barriera alla commercializzazione, oltre alla bassa efficienza, è la formazione di composti, nelle celle Li-S, di composti LiS<sub>x</sub>, e nelle Li-O la possibile contaminazione dell'elettrodo di litio con acqua causa rilevanti problemi di sicurezza. In entrambi i casi, la vita utile è ancora ridotta e perciò difficilmente si vedranno queste tipologie di batterie rimpiazzare quelle odierne nei prossimi 10 anni. [4], [15].



## 4. Invecchiamento

L'aging di una batteria è un processo inevitabile, dovuto a reazioni secondarie che riducono la capacità e aumentano la resistenza interna, cioè danno luogo ad una perdita di potenza. La chimica gioca un ruolo fondamentale. La scelta dei materiali dei vari componenti della batteria influenza tali reazioni, come verrà approfondito nel prossimo paragrafo.

Nel dimensionamento di una batteria la comprensione di questi fenomeni e la capacità di prevederne l'impatto permette di non sovrastimare eccessivamente la capacità necessaria, con un ovvio risparmio nei costi. Determinare lo stato di salute (SOH) permette di determinare il momento in cui diventa necessario sostituire l'accumulatore. In genere il SOH limite nella mobilità elettrica è fissato a 0.8, cioè quando si raggiunge una capacità pari all'80% della capacità nominale, ma per applicazioni stazionarie, ove non si hanno limiti in fatto di volume e prestazioni, tale vincolo non è così rilevante in particolare nel concetto di "seconda vita". [16]

$$SOH = \frac{\text{capacità attuale}}{\text{capacità nominale}}$$

### 4.1 Calendar aging

È la porzione di capacità persa irreversibilmente durante lo stoccaggio ad un determinato SOC e temperatura. La prima è legata solitamente ad un'elevata energia agli elettrodi ed ad instabilità dell'elettrolita; la seconda invece è correlata ad un incremento della velocità delle reazioni parassite all'interno della batteria.

Per tutte le celle con anodo in grafite le alte temperature, in particolare sopra i 50°C, e gli stati di carica sopra il 60% sono particolarmente dannosi.

Le LCO sperimentano un'elevata degradazione quando mantenute a temperatura tra 40 e 50° ed elevato SOC. Mentre cala significativamente al calare di quest'ultimo.

Le LFP invece sono meno sensibili a parità di condizioni, ma con un impatto del SOC molto più costante al variare della temperatura.

La composizione NMC+LMO esibisce un drastico incremento di capacity fade tra 40 e 60 °C, soprattutto ad alti SOC, mentre le NCA hanno un minor cambiamento nella dipendenza dalla temperatura. La NMC pura risulta molto simile alla NMC+LMO, tranne per un'influenza meno marcata dalla carica accumulata.

Le celle con elettrodo negativo in LTO l'impatto dei 2 fattori di stress è meno pronunciata che con la grafite. Presenta però un andamento decisamente opposto per quanto riguarda la degradazione a bassi SOC, che tende ad aumentare.

La dipendenza dal tempo è un altro fattore molto studiato in letteratura. Vari studi identificano una relazione dipendente da  $t^{1/2}$ , altri da  $t^{3/4}$ , altri invece, come il modello utilizzato in questa tesi considerano una dipendenza lineare.[17]

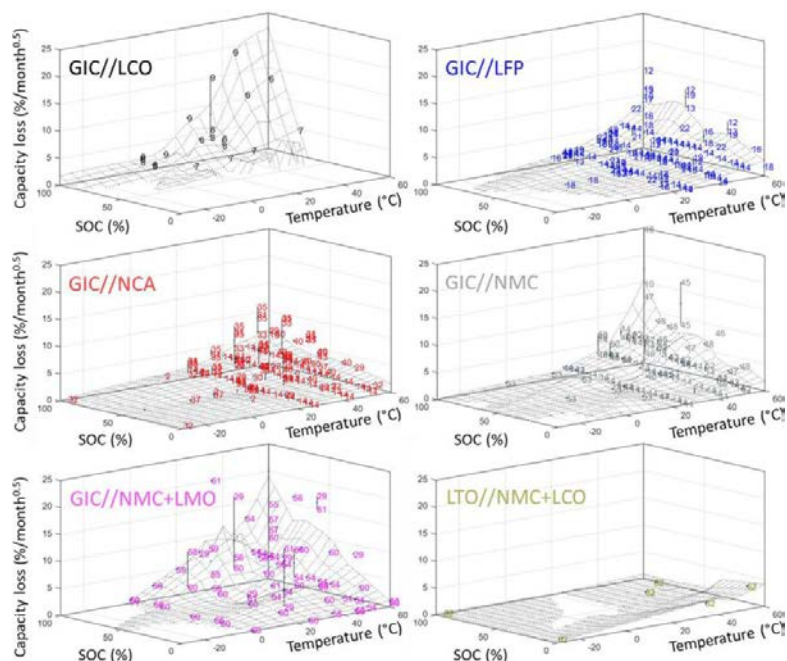


Figura 20 confronto della sensibilità del calendar aging al variare di Temperatura e SOC di stoccaggio

## 4.2 Cycle aging

Questo fenomeno identifica la porzione di capacità persa relativa alle attività di carica e scarica della batteria. Oltre ai fattori già descritti in precedenza nel calendar aging, le condizioni operative quali profondità di scarica e corrente di carica hanno un impatto predominante. È ormai consolidata la consapevolezza di una relazione non lineare tra capacity fading e DOD, più essa è alta più la degradazione sarà marcata. Ciò è sicuramente dovuto alla migrazione degli ioni litio tra anodo e catodo, che con le relative reazioni chimiche, approfondite in seguito, vanno a determinare la perdita di prestazione dell'accumulatore.

In letteratura l'influenza della corrente di carica/scarica è un molto discussa. In (2) si afferma che l'aumento della corrente provoca un aumento della degradazione, non solo dovuto all'aumento di temperatura, ma che si necessitano di più dati per comprendere il meccanismo che risulta ovviamente non lineare. In (1) al contrario si conclude che l'influenza è trascurabile con C-rate modesti.

è naturale concludere che risulta un fattore sicuramente incidente sull'aging di una batteria ma che la sua entità è da valutare per un ampia gamma di variabili e chimiche.[18][1][19]

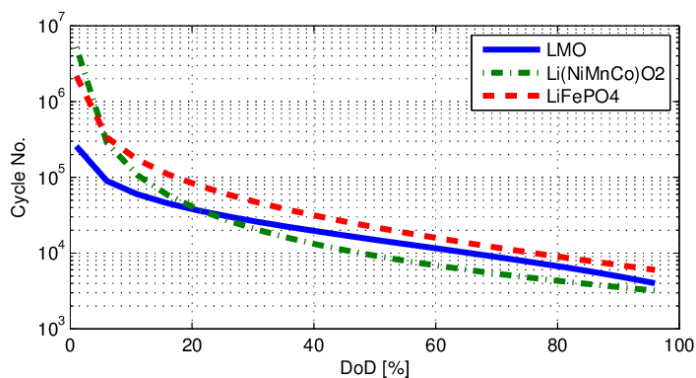


Figura 21 esempi di curve di Wohler per diverse tipologie di batteria Li-ion

## 5 Meccanismi di degradazione

Abbiamo già anticipato come la chimica di una batteria influenzi non solo le performance, ma anche l'aging, e quindi le reazioni all'interno. I meccanismi che fanno capo all'invecchiamento riguardano tutti gli elementi componenti la batteria, ma fondamentalmente possono essere identificati nei 2 elettrodi.

### 5.1 Elettrodo positivo

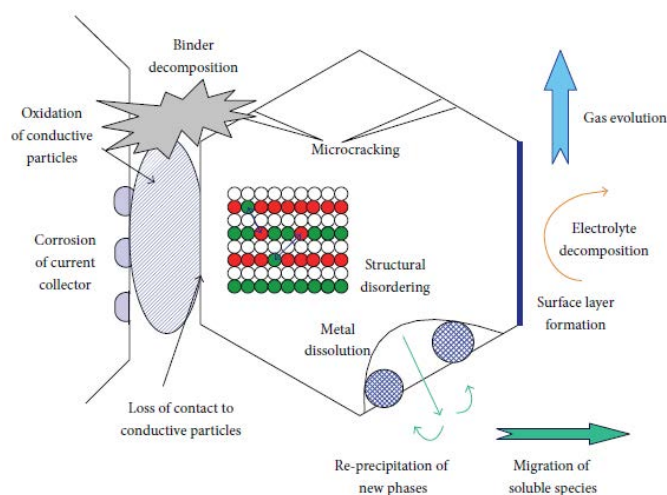


Figura 22 Schema dei meccanismi di aging che avvengono al catodo di una batteria Li-ion

I materiali catodici influenzano significativamente sia le performance sia la vita della batteria. I meccanismi alla base della perdita di capacità quindi sono altamente dipendenti dalla chimica utilizzata e dalle proporzioni dei vari elementi. In genere si possono comunque riconoscere dei fenomeni comuni, riassunti in figura(20), che possiamo suddividere in 3 categorie principali:

- Cambiamenti strutturali durante i processi di carica e scarica,
- Reazioni di decomposizione o dissoluzione chimica
- Modificazione degli strati superficiali

Similmente a ciò che succede negli anodi in grafite, durante i processi di intercalazione/deintercalazione, si registra una variazione del volume molare del materiale, che può portare a stress meccanici. Inoltre vi possono essere delle transizioni di fase che distorcono la struttura cristallina e portano ad ulteriori tensioni.

Nelle LMO si ha un sistema di estrazione/inserzione nelle strutture a spinel del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Un basso potenziale, sotto i 3 V rispetto la coppia  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , gli ioni vanno a creare una fase tetragonale distorta  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , e se vi è una discreta conversione in tal senso s'incorre in fratturazione, decrepitation dell'elettrodo e perdita di contatto tra le particelle conduttive.

L'inserzione parziale di altri elementi quali Al, Mg, Co e Cr al posto del Mn, possono far diminuire l'aumento di volume con un aumento della vita ciclabile della batteria. [20], [21]

Gli elettrodi NCA e NCM per questo hanno una stabilità strutturale, chimica e termica migliore rispetto alle LCO.

Ad elevate temperature, un elevato voltaggio può indurre reazioni parassite che decompongono l'elettrolita all'interfaccia con il catodo con la formazione di CO<sub>2</sub>. Perciò si cerca di formare, nei primi cicli, uno strato di un composto interfase SEI, sulla superficie del catodo che lo isola, come con la grafite, lasciando comunque passare gli ioni litio. Lo spessore di questo strato risulta però molto piccolo, in particolare rispetto a quello che si forma sull'anodo, perciò a volte in letteratura viene trascurato.

Altro fenomeno riguarda gli ossidi che possono andare ad alimentare le reazioni di ossidazione all'interfaccia con l'elettrolita, perdendo atomi di ossigeno. La riduzione di questo elemento porta a cambiamenti della struttura del catodo nelle vicinanze della superficie, causando un aumento della resistenza interna.

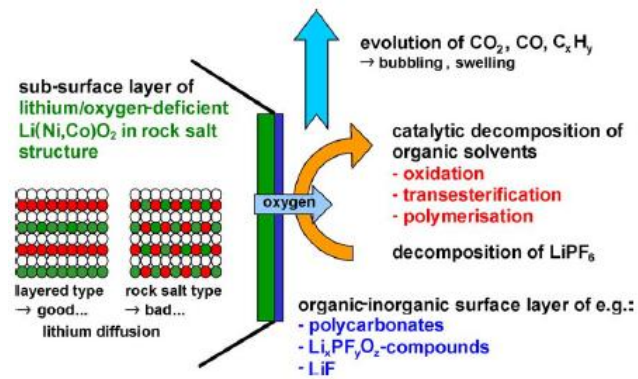


Figura 23 meccanismi di interazione superficiale del catodo con elettroliti a base di LiPF<sub>6</sub>

Ad elevate temperature la dissoluzione di particelle metalliche è molto importante, in particolare per l'ossido di manganese che è molto sensibile a questo meccanismo. In caso di disequilibri in stato di scarica profonda, il manganese trivalente si scompone in manganese tetravalente e in manganese bivalente; quest'ultimo, solubile nell'elettrolita, si separa dalla struttura e viene rimpiazzato da ioni litio. Ad alti potenziali invece, s'incorre comunque in una dissoluzione, ma dovuta all'interazione con composti acidi quali il HF.

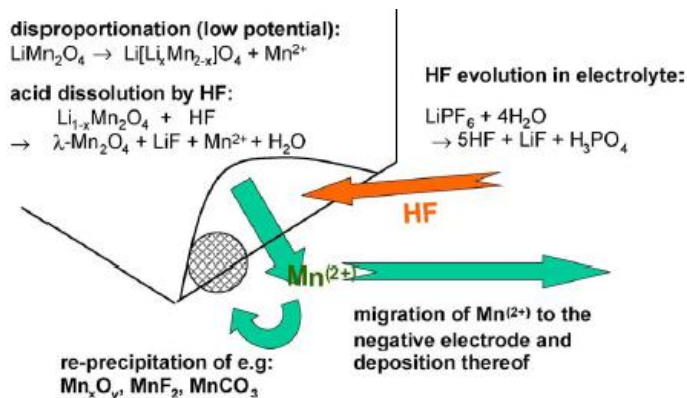


Figura 24 Dissoluzione di atomi di manganese da catodi di LMO

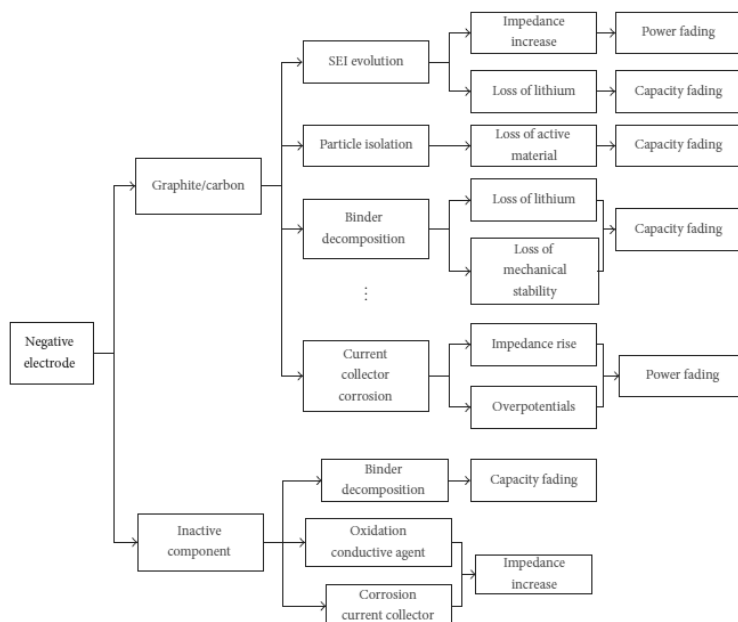
La degradazione dunque è causata dalla perdita di materiale attivo mentre la formazione di composti che precipitano sul catodo, quali ad esempio MnF<sub>2</sub> o MnCO<sub>3</sub>, che causano un aumento di impedenza. Inoltre gli ioni di manganese, dissolti nell'elettrolita tendono a muoversi verso l'anodo fino a depositarsi sul SEI, aumentando l'autoscarica dell'anodo e la decomposizione dell'elettrolita.

**Tabella 2 meccanismi di aging al catodo. Cause,effetti, risultati**

Cause	Effetti	Risultati	Ridotto da	Incrementato da
Inserzione/estrazione ioni LI+	Disordini strutturali	Capacity/power fading	Nuovi materiali	Materiali non drogati
Transizioni di fase	Distorsione struttura cristallina	Capacity fading	Controllo della tensione di cut off	Overcharge
Dissoluzione di particelle metalliche	Reprecipitazione di nuove fasi, perdita di materiale attivo, formazione di film superficiale	Capacity fading, incremento dell'impedenza	Controllo di temperatura	Elevate temperature
Decomposizione dell'elettrolita	Formazione film superficiale, produzione di gas	Incremento dell'impedenza	Sali conduttivi alternativi	Impurità, elevate temperature, elevati potenziali

## 5.2 Elettrodo negativo

Generalmente è la parte più critica della batteria, per via della forte reattività dell'elettrolita organico. In figura sono rappresentati i principali eventi dannosi che si verificano, in funzione della composizione dell'anodo.



**Figura 25 meccanismi di aging che si verificano sull'anodo di batterie Li-ion e loro conseguenze**

Il principale fenomeno, di cui si è già accennato è la formazione e la crescita del SEI.

È risaputo che l'anodo nelle batterie al litio lavora a tensioni al di fuori della finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita. S'instaurano delle reazioni che producono dei depositi sulla superficie di grafite.

Questo strato consuma sia l'elettrolita che il litio man mano che cresce. Così via si crea uno strato protettivo, permeabile agli ioni ma non agli elettroni, soprattutto nei primi cicli di carica e scarica fino a creare uno strato spesso e stabile, il SEI.

Esso funziona come uno strato protettivo nei confronti dell'elettrolita da un'ulteriore corrosione. La quantità di capacità che si perde in questo processo è proporzionale alla superficie della grafite oltre che alle condizioni in cui si forma. Data la scarsa stabilità di alcuni composti all'interno di questo strato s'incorre anche in rotture e dissoluzione dello strato con conseguente riformazione.

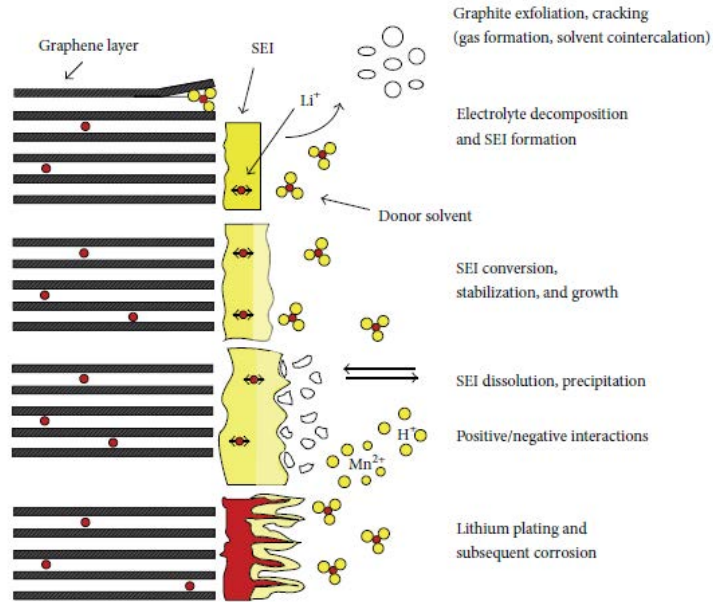


Figura 26 Scema di evoluzione del SEI

Sfortunatamente il SEI non è permeabile solo agli ioni litio, altri ioni, particelle metalliche dissolte, impurità e altro possono attraversarlo con conseguente corrosione del  $\text{Li}_x\text{C}_6$  e ulteriore formazione di SEI che può occupare i pori dell'elettrodo e addirittura del separatore.

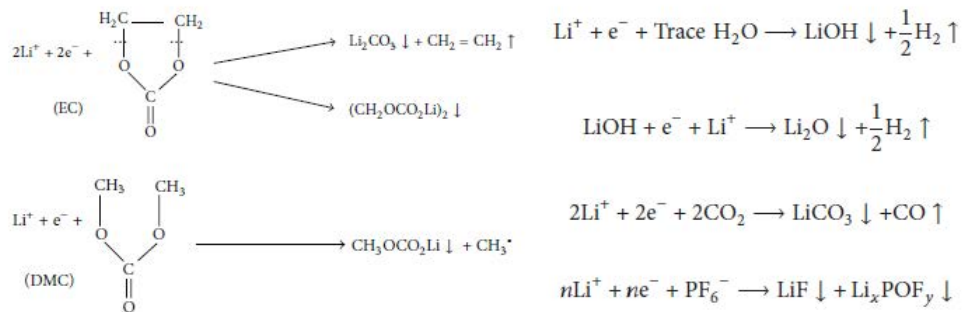


Figura 27 Esempi di reazioni che concorrono alla formazione del SEI

Data la sua composizione, è possibile, utilizzando elettroliti e additivi opportuni, migliorarne la stabilità e le proprietà così da garantire una ridotta degradazione della batteria. La temperatura inoltre svolge un ruolo fondamentale in questi processi. La composizione del SEI può cambiare ad elevate temperature. Alcuni studi hanno evidenziato reazioni esotermiche parassite, tra i 60 e gli 80 gradi, che possono ulteriormente scaldare la batteria e portare al guasto, piuttosto che incendio od esplosione.

L'alta temperatura non solo accelera il processo di decomposizione del SEI, ma può portare alla conversione di composti organici come il lithium alkalin carbonates in Sali di litio inorganici più stabili che vanno a depositarsi sulla superficie dell'anodo e, data la loro minore conduttività ionica ne aumentano la resistenza interna.

Le basse temperature invece hanno un impatto diverso. Il potenziale delle reazioni di intercalazione dei composti di grafite è vicino a quello del litio metallico. In caso di bassa conducibilità del litio nel carbonio e/o diffusione ridotta nell'elettrolita, effetti particolarmente pronunciati a bassa temperatura, si possono instaurare reazioni di formazione di depositi di litio metallico o di dendriti di litio. La perdita di materiale ciclabile e le successive interazioni con l'elettrolita comportano, degradazione e riduzione di affidabilità e sicurezza, poiché la crescita delle dendriti può continuare fino anche al guasto se non ad un cortocircuito interno, con conseguente surriscaldamento e pericolo di incendio.

L'interazione tra anodo e catodo è un altro fattore importante. oltre al trasporto di composti del SEI solubili tra anodo e catodo, con possibili reazioni redox ai rispettivi elettrodi, molto rilevante è la dissoluzione di particelle metalliche, specialmente con catodi in manganese. Ciò può essere dovuto a squilibri degli ioni Mn a bassi stati di carica, o alla presenza di composti acidi come il HF, con l'elettrolita LiPF<sub>6</sub>. Tali particelle possono penetrare nel SEI ed esserne inglobate causando un'ulteriore accelerazione dell'invecchiamento.

Durante la carica e scarica, gli ioni litio che vengono incamerati nell'anodo portano ad un incremento di volume. Tale variazione può portare alla formazione di crepe e rotture dell'anodo. È però considerato molto più rilevanti l'esfoliazione e le rotture dovute all'interazione con particelle di solvente, di elettrolita o alla formazione di gas all'interno degli strati di grafite.

Questi fenomeni, sono considerati la principale causa di perdita del contatto meccanico ed elettrico tra particelle di carbonio, e tra elettrodo e collettore. Il conseguente aumento di impedenza interna della batteria porta dunque ad un ulteriore deterioramento delle prestazioni. La porosità può essere un'ulteriore causa, anche se è fondamentale per ottenere buone caratteristiche dell'anodo, può consentire all'elettrolita di filtrare all'interno producendo altro SEI che influisce sulla dimensione dei pori e sul volume.

Le reazioni parassite di corrosione possono intaccare anche il legante che, corrodendosi, porta ad un'ulteriore perdita di contatto elettrico e meccanico tra le parti dell'elettrodo e i prodotti, che possono avere una bassa conducibilità elettronica causano distribuzioni di potenziale e corrente non omogenee, e sovra potenziali che generano un'ulteriore causa di degradazione della batteria.

Anodi in altri materiali, in particolare il titanato di litio, hanno il vantaggio di non avere cambi di volume rilevanti durante i processi di carica e scarica, inoltre, i processi di inserzione e de inserzione che nel carbonio avvengono a potenziale prossimo a zero, nelle LTO è maggiore di 1V. ciò evita la formazione di depositi di litio, e della formazione del SEI e dendriti. [22][23][7]

Di fatti, come mostrato in [24], la perdita di capacità di celle con questa tipologia di anodo segue andamenti decisamente diversi da quelle con anodo in carbonio, è molto bassa, per poi calare velocemente dopo un elevato numero di cicli.

Una problematica caratterizzante, causa della degradazione di questo tipo di anodo è la formazione di gas dovuta a reazioni redox con i solventi carbonati. Ciò è evitabile con un rivestimento di carbonio, che però porta alla formazione del SEI. [25][11]

**Tabella 3 Meccanismi di aging all'anodo di una batteria Li-ion. Cause, effetti e influenze**

Cause	Effect	Leads to	Reduced by	Enhanced by
Decomposizione dell'elettrolita (→SEI)	Perdita di litio e aumento dell'impedenza	Capacity fade, Power fade	Additivi stabilizzanti del SEI	Elevati SOC Alte temperature
Cointercalazione di solvente, formazione di gas e conseguente frattura delle particelle dell'anodo	Perdita di materiale attivo (esfoliazione) Perdita di litio	Capacity fade	Additivi stabilizzanti del SEI Carbon pre-treatment	Carica oltre la finestra stabile
Decrease of accessible surface area due to continuous SEI growth	Aumento impedenza	Power fade	Additivi stabilizzanti del SEI	High temperatures High SOC (low potential)
Mutazione della porosità per via dei cambiamenti di volume e della formazione e crescita del SEI	Aumento impedenza	Power fade	Pressione esterna Additivi stabilizzanti del SEI	Elevati SOC Alti C-rate
Perdita di contatto tra il materiale attivo causato dalle variazioni di volume	Perdita di materiale attivo	Capacity fade	Pressione esterna	Alti C-rate Alte DOD
Decomposizione del legante	Perdita di litio, Perdita di stailità meccanica	Capacity fade	Scelta adeguata del legante	Elevati SOC Alte temperature
Corrosione del collettore	Impedance rise, distribuzione non omogenea di corrente e potenziale	Power fade	Pretrattamento del collettore	Scariche oltre I limiti di stabilità Bassi SOC
Deposito di litio metallico e conseguente decomposizione dell'elettrolita da parte del litio metallico	Perdita di litio e di elettrolita	Capacity fade, (Power fade)	Appropriata finestra di potenziale	Basse temperature Alti C-rate Bilanciamento errato Geometria non adattata



## 5 Modelli di aging in letteratura

### 5.1 Modelli fisico-chimici

Questi modelli sono basati su equazioni che simulino il comportamento elettrico e fisico della cella. Sono i più complessi e sofisticati, poiché necessitano una comprensione dei meccanismi di aging e consentono di analizzare un'ampia varietà di condizioni operative e strategie di controllo, e può essere usato anche dai costruttori per migliorare il progetto della batteria. [26]

Data la complessità dei fenomeni che avvengono, il numero di equazioni necessarie è elevato, così come lo sforzo computazionale. In letteratura sono presenti diversi modelli di questo tipo, che si differenziano per i processi di degradazione simulati. Alcuni prendono in considerazione solo la formazione del SEI, altri considerano la limitazione nella diffusione e/o la decomposizione del solvente organico, così da dare un sistema sempre più preciso. [27] [28]

Il modello P2D model, pseudo 2-dimensional model, è uno dei più rappresentativi di questa categoria, infatti da esso si ricavano, con delle semplificazioni, altri modelli molto utilizzati quali il Simple Particle Model (SPM) [29].

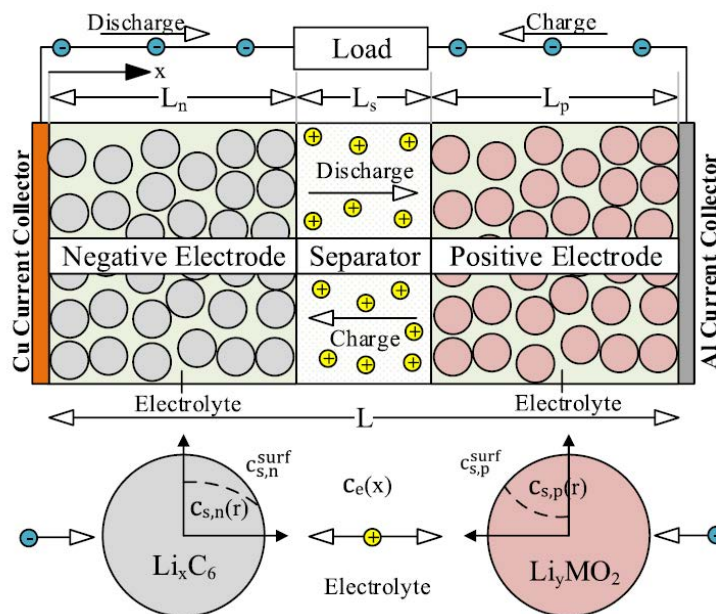


Figura 28 Modello P2D di batteria Li-ion

Gli elettrodi sono considerati come una matrice porosa, modellata come un insieme di particelle sferiche, di uguale dimensione, circondate dall'elettrolita. Attraverso la loro superficie avvengono i fenomeni di intercalazione e deintercalazione degli ioni litio, mentre i fenomeni di trasporto vengono considerati solo in una direzione. Mentre la coordinata radiale è usata nell'equazione di conservazione delle specie intercalanti.

La perdita di capacità è attribuita esclusivamente alla fase di carica, sia CC sia CV, e non alla scarica della batteria. Si assume inoltre che la concentrazione della fase in soluzione e il potenziale variano solamente lungo la coordinata  $x$  [30] [31].

la riduzione del solvente viene considerata in contemporanea all'intercalazione degli ioni litio durante la carica. tale reazione è ritenuta responsabile della totalità della capacità persa, e si assume un potenziale rispetto alla coppia Li/Li+ di 0,4 V, e i cui prodotti si depositano e vanno a formare un film, di conduttività nota, sulle particelle di carbonio.

lo spessore del SEI, il film che si forma all'anodo di carbonio, è legato al flusso delle reazioni secondarie,  $J_{s,n}$ , dalla legge di Faraday. La velocità di crescita del film è:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = -\frac{J_{s,n} M_{s,n}}{\alpha_n \rho_{s,n} F} \quad (1)$$

la crescita di resistenza dello strato, comporta un aumento del sovra potenziale dell'anodo ( $\eta_n$ ) dato da:

$$\eta_n = \Phi_1 - \Phi_2 - U_n^\theta - \frac{(J_n + J_{s,n}) \delta}{\alpha_n k} \quad (2)$$

mentre al catodo non viene considerata nessuna reazione parassita.

$$\eta_p = \Phi_1 - \Phi_2 - U_p^\theta \quad (3)$$

la diffusione entro la fase solida è data dall'equazione di Fick

$$\frac{\partial c_{l,j}}{\partial t} = D_{l,j} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_{l,j}}{\partial r} \right) \quad (4)$$

dove  $c_{l,j}$  è la concentrazione di litio all'interno dell'elettrodo j-esimo, e  $D_{l,j}$  è il corrispondente coefficiente di diffusione.

**Tabella 4 Riassunto formule del modello P2D, PP e SP**

Variable	P2D model	PP model	SP model
$\phi_{1,j}$	$\nabla \cdot (\sigma_{j,eff} \nabla \phi_{1,j}) - (J_j + J_{s,j}) = 0$	$\nabla \cdot (\sigma_{j,eff} \nabla \phi_{1,j}) - (J_j + J_{s,j}) = 0$	$J_j \mp J_{s,j} \pm A_j k_j F (c_{1,j}^{max} - \tilde{c}_{1,j})^{1/2} c_{1,j}^{1/2} c_2^{1/2} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) \right\} = 0$
$\phi_2$	$\nabla \cdot (\sigma_{j,eff} \nabla \phi_{1,j}) + \nabla \cdot (\kappa_{eff} \nabla \phi_2) + \nabla \cdot (\kappa_D \nabla \ln c_2) = 0$	$\nabla \cdot (\sigma_{j,eff} \nabla \phi_{1,j}) + \nabla \cdot (\kappa_{eff} \nabla \phi_2) + \nabla \cdot (\kappa_D \nabla \ln c_2) = 0$	-
$J_j$	$J_j = a_j k_j (c_{1,j}^{max} - \tilde{c}_{1,j})^{1/2} c_{1,j}^{1/2} c_2^{1/2} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) \right\}$	$J_j = a_j k_j (c_{1,j}^{max} - \tilde{c}_{1,j})^{1/2} c_{1,j}^{1/2} c_2^{1/2} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) \right\}$	$J = J_{app}$
$J_{s,j}$	$J_{s,j} = -a_j j_{s,sk}^0 \left\{ -\exp\left(-\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) \right\}$	$J_{s,j} = -a_j j_{s,sk}^0 \left\{ -\exp\left(-\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) \right\}$	$J_{s,j} = -A_j j_{s,sk}^0 \left\{ -\exp\left(-\frac{\alpha_j F}{RT} \eta_j\right) \right\}$
$\delta_{l,j}$	$\frac{\partial \delta_{l,j}}{\partial t} = -\frac{J_{s,j} M_{s,j}}{\alpha_j \rho_{s,j} F}$	$\frac{\partial \delta_{l,j}}{\partial t} = -\frac{J_{s,j} M_{s,j}}{\alpha_j \rho_{s,j} F}$	$\frac{\partial \delta_{l,j}}{\partial t} = -\frac{J_{s,j} M_{s,j}}{A_j \rho_{s,j} F}$
$c_{1,j}^{app}$	-	$\frac{\partial c_{s,j}}{\partial t} + \frac{15 D_{l,j}}{R_j^2} (c_{s,j} - \tilde{c}_{1,j}) = 0$	$\frac{\partial c_{s,j}}{\partial t} + \frac{15 D_{l,j}}{R_j^2} (c_{s,j} - \tilde{c}_{1,j}) = 0$
$\tilde{c}_{1,j}$	$\frac{\partial \tilde{c}_{1,j}}{\partial t} = \frac{D_{l,j}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \tilde{c}_{1,j}}{\partial r} \right); \tilde{c}_{1,j} = c_{1,j}  _{r=R_j}$	$\frac{5 D_{l,j}}{R_j} (\tilde{c}_{1,j} - c_{s,j}) + \frac{J_j + J_{s,j}}{\alpha_j F} = 0$	$\frac{5 D_{l,j}}{R_j} (\tilde{c}_{1,j} - c_{s,j}) + \frac{J_j + J_{s,j}}{A_j F} = 0$
$c_2$	$\varepsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{2,eff} \nabla c_2) + \frac{(1-\tau^*)}{F} (J_j + J_{s,j})$	$\varepsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{2,eff} \nabla c_2) + \frac{(1-\tau^*)}{F} (J_j + J_{s,j})$	-

<sup>0</sup> Positive when  $j=n$  and negative when  $j=p$ .

<sup>\*\*</sup> Negative when  $j=n$  and positive when  $j=p$ .

Gli altri modelli, sono derivati da questo; il SPM considera gli elettrodi come delle singole particelle sferiche con superficie uguale a quella dell'elettrodo poroso considerato nel P2D. inoltre la fase in soluzione non viene considerata e perciò  $\Phi_2$ , il potenziale della fase liquida, viene posto uguale a zero nelle eq 2 e 3. La concentrazione nella fase solida è rappresentata da un polinomio di secondo grado i cui coefficienti sono rappresentati in funzione della concentrazione media  $c_{s,j}$ . E della concentrazione superficiale della sfera. Queste assunzioni consentono di ridurre la complessità dell'equazione 4, eliminando la dipendenza dalla coordinata radiale. che risulta in:

$$\frac{\partial c_{s,j}}{\partial t} + \frac{15 D_{l,j}}{R_j^2} (c_{s,j} - c_{l,j}) = 0 \quad 5$$

$$\frac{5 D_{l,j}}{R_j} (c_{l,j} - c_{s,j}) + \frac{J_j}{A_j F} = 0 \quad 6$$

Altra possibile variazione è il P2D con approssimazione parabolica, in cui, similmente al modello SPM, si considera la concentrazione in ogni singola particella sia approssimabile con un andamento parabolico ma si mantengono tutte le altre ipotesi del modello P2D[32].

**Tabella 5 Esempio, tratto da [32] dei dati necessari al modello P2D**

Symbol	Anode	Cathode	Separator
$\sigma$ ( $S m^{-1}$ )	100	100	
$\varepsilon_1$	0.49	0.59	
$\varepsilon_2$	0.485	0.365	0.724
brug	4.0	4.0	4.0
$D_1$ ( $m^2 s^{-1}$ )	3.9e-14	1.0e-14	
$D_2$ ( $m^2 s^{-1}$ )	7.5e-10	7.5e-10	7.5e-10
$k$ ( $(A m^{-2} mol m^{-3})^{3/2}$ )	4.854e-6	2.252e-6	
$c_1^{max}$ ( $mol m^{-3}$ )	30555	51555	
$c_{1,0}$ ( $mol m^{-3}$ )	$0.03 \times 30555$	$0.95 \times 51555$	
$c_{2,0}$ ( $mol m^{-3}$ )	1000	1000	1000
$R_j$ (m)	2e-6	2e-6	
$L_i$ (m)	88e-6	80e-6	80e-6
$\phi_{2,0}$	0	0	0
$U_{ref,s}$ (V)	0.40		
$R_{SET}$ ( $\Omega m^{-2}$ )	0.01		
$i_{j,side}^0$ ( $A m^{-2}$ )	1.0e-11 <sup>a</sup>		
$M_{s,j}$ ( $kg mol^{-1}$ )	7.3e-4		
$\rho_{s,j}$ ( $kg m^{-3}$ )	2.1e-3		
$\kappa_{s,j}$ ( $S m^{-1}$ )	1.0e-2 <sup>a</sup>		
$A_j$ ( $m^{-2}$ )	603.06e-6	531.3e-6	
$\alpha$	0.5	0.5	
$i^+$	0.363	0.363	
$F$ ( $C mol^{-1}$ )	96487		
$R$ ( $J mol K^{-1}$ )	8.314		
$T$ (K)	298.15		

<sup>a</sup> Assumed.

per mostrare l'elevato numero di parametri di cui necessita il modello, si mostra nell'immagine un esempio dei dati necessari al funzionamento dello stesso, in[32].

Il primo problema di questi modelli, come già accennato, è la difficoltà di costruire equazioni, trovare i parametri e le leggi che definiscano i fenomeni avvengono all'interno della batteria. Molti sono conosciuti e consolidati, ma altri sono ancora parzialmente studiati. Il numero di variabili risulta essere molto elevato, è quindi necessaria una conoscenza approfondita dei materiali e processi di costruzione, informazioni che sono difficilmente reperibili e spesso coperte da segreto industriale. Inoltre il tempo necessario per una simulazione è molto elevato e aumenta esponenzialmente con il numero di equazioni utilizzate e la loro dimensione.

Sono comunque presenti dei vantaggi. La modellazione dei fenomeni fisici permette di utilizzare il modello per un'ampia varietà di sollecitazioni non dipendenti dalle modalità di test, permettendo un'ottima flessibilità e precisione, in genere superiore agli altri modelli. [16], [27]

Di seguito vi si riporta la nomenclatura utilizzata.

**Tabella 6 Riassunto nomenclatura utilizzata nei modelli fisici di batterie Li-ion**

Nomenclatura	
$a_j$	specific area of the porous electrode ' $j$ ' ( $m^2 m^{-3}$ )
$A_j$	surface area of the electrode ' $j$ ' ( $m^2$ )
brug	Bruggman's coefficient
$c$	concentration of lithium ( $mol m^{-3}$ )
$c_{s,j}$	average concentration of lithium in the solid phase of electrode ' $j$ ' ( $mol m^{-3}$ )
$c_{l,j}$	solid phase concentration of lithium at the surface of the sphere ( $mol m^{-3}$ )
$D_{1,j}$	diffusion coefficient of lithium in the solid phase inside electrode ' $j$ ' ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_{2,eff}$	effective diffusion coefficient of lithium in the solution phase ( $=D_{2,j}\varepsilon_2^{brug}$ ) ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_2$	diffusion coefficient of lithium in the liquid phase ( $m^2 s^{-1}$ )
$F$	Faraday's constant ( $C mol^{-1}$ )
$i_{j,side}^0$	exchange current density for the side reaction ( $A m^{-2}$ )
$J$	applied current (A)
$J_j$	local volumetric current density for intercalation reaction ( $A m^{-3}$ )
$J_{s,j}$	side reaction current (A)
$J_{s,j}$	local volumetric current density for side reaction ( $A m^{-3}$ )
$k$	rate constant for electrochemical reaction ( $A m^{-2} mol m^{-3}$ )
$L$	length of the cell (m)
$M_{s,j}$	molecular weight of the side reaction product ( $kg mol^{-1}$ )
$r$	radial coordinate (m)
$R_j$	radius of the particle (m)
RSEI	resistance of the film ( $m^{-2}$ )
$R$	universal gas constant ( $J mol K^{-1}$ )
$t$	time (s)
$T$	temperature (K)
$U\theta$	local equilibrium potential (V)
$V$	cell voltage (V)
$x$	coordinate across the thickness of the cell (m)
$y$	scaled radial co-ordinate ( $=\frac{r}{R_j} L$ ) (m)
$\alpha$	transfer coefficients of the electrochemical reaction
$\varepsilon$	volume fraction of a phase
$\varphi$	local potential of a phase (V)
$\eta$	over potential driving a reaction (V)
$\kappa$	conductivity of the electrolyte ( $S m^{-1}$ )
$\sigma_{eff}$	effective conductivity of an electrode ( $=\sigma_{ej}$ ) ( $S m^{-1}$ )
$\sigma$	conductivity of the electrode ( $S m^{-1}$ )
$\rho_{s,j}$	density of the side reaction product ( $kg m^{-3}$ )
$\delta f$	film thickness (m)
indici	
1	solid phase
2	liquid phase
$j$	$n$ or $p$
p	positive electrode
n	negative electrode
s	side reaction property
sep	separator

## 5.2 Modelli empirici e semi empirici

Questo approccio cerca di utilizzare correlazioni semplici tra fattori di stress e la degradazione della batteria. Devono essere condotti test di invecchiamento, solitamente divisi in calendar aging e cycle aging, a varie condizioni. In seguito vengono utilizzate delle relazioni puramente empiriche o di derivazione teorica per fare il fit dei dati dei test e trovare i possibili parametri del modello.

In letteratura vi sono molti lavori che studiano il calendar [33], [34], o il cycle aging [35],[36] meno sono i lavori che li considerano entrambi. Spesso questi studi conducono appositamente dei test per validare i propri modelli, o solo determinare la possibile relazione tra un fattore quale la DOD, o il C-rate e la capacità persa.

In [37] si utilizza un sistema per valutare il calendar aging in condizioni variabili, in cui considerate le prove di invecchiamento a diverse condizioni, si calcola la vita persa e la si utilizza come punto di partenza per la successiva degradazione, come mostrato in figura.

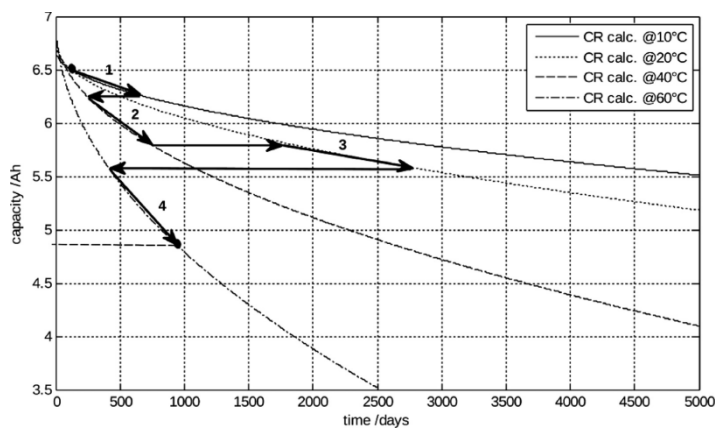


Figura 29 Scema grafico del funzionamento con sollecitazioni dinamiche del modello

In [38] viene sviluppato un modello semiempirico per il cycle aging di una cella LFP in funzione di C-rate temperatura e carica scambiata.

$$Q_{loss} = B * e^{\left(\frac{-31700 + 370,3 * C_{rate}}{R * T}\right)} * (A)^{0,55} \quad 1$$

La relazione è piuttosto semplice, in cui  $Q_{loss}$  è la capacità persa percentuale,  $B$  è un coefficiente dipendente dal C-rate,  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura assoluta e  $AH$  è la carica scambiata, che risulta proporzionale al tempo di lavoro.

In [39][40] invece si modella sia la capacità persa durante l'uso, eq(3-4), in funzione di DOD e carica scambiata, sia durante i periodi di riposo, eq(2) in funzione di temperatura e SOC

$$Q_{loss} = \alpha_1 * e^{(\beta_1 * T^{-1})} * \alpha_2 * e^{(\beta_2 * SOC)} * t^{0,5} \quad 2$$

In cui i coefficienti  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ , e  $\beta_2$  sono ottenuti da fit, mentre  $T$  è la temperatura e  $t$  il tempo in giorni

$$Q_{loss}=(\gamma_1*DOD^2+\gamma_2*DOD+\gamma_3)*k*(A)^{0,87} \quad \text{for } 10\% \leq DOD \leq 50\% \quad 3$$

$$Q_{loss}=(\alpha_3*e^{\beta_3*DOD}+\alpha_4*e^{\beta_4*DOD})*k*(A)^{0,65} \quad \text{for } DOD < 10\% \text{ e } DOD > 50\% \quad 4$$

Anche per il cycle aging si ottengono I coefficienti  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e gamma attraverso I fit, mentre il coefficiente  $k$  serve a correggere il risultato in relazione delle condizioni dinamiche di operazione. Il problema è che durante il processo di carica e scarica, viene considerato sempre con un SOC medio di circa 50%. [3]

Un'altro modello [41]considera sia il capacity fade che il power fade.

$$C_{nor} = 1 - \alpha_{cap}t^{0.75} - \beta_{cap}\sqrt{Q} \quad 5$$

$$R_{int} = 1 - \alpha_{res}t^{0.75} - \beta_{res}Q \quad 6$$

La degradazione di Capacità e resistenza vengono correlati alla carica processata dalla cella,  $Q$ , e attraverso varie prove e fit, ai valori di tensione, di temperatura e della DOD attraverso i coefficienti:

$$\alpha = f(V_{storage}, \exp\left(\frac{1}{T}\right)) \quad 7$$

$$\alpha = f(V_{avg}^2, DOD) \quad 8$$

I valori di capacità sono predetti piuttosto bene, e validati su 3 profili differenti. Mentre il valore della resistenza ha una peggiore bontà per valori di resistenza bassi. [1]

altra corrente è quella di utilizzare un approccio di “fatica del materiale” come il modello scelto in questa tesi e derivato da [42]. tali modelli a differenza di quelli pesati sulla quantità di energia o carica elaborata, correlano la degradazione ad un accumulo di danno generato da ogni ciclo elementare[27]. necessitano, dunque, di un sistema per valutare la divisione in cicli del profilo irregolare del SOC, che spesso, soprattutto in certe applicazioni, non è intuitivo. in questo caso un sistema ampiamente utilizzato è il Rainflow counting algoritm, [43] [44][45], già utilizzato in passato per lo studio dei cicli di carico nei materiali metallici,.

Vantaggio di questi modelli è che sono semplici e abbastanza adattabili, restituiscono un valore con una buona precisione e sono relativamente semplici da utilizzare. Per contro la bontà dei valori in output è strettamente correlata alla disponibilità e qualità dei dati utilizzati, quindi la necessità di fare test lunghi e relativamente costosi.[16]

### 5.3 Modelli data driven

Questi modelli si possono definire un'evoluzione di quelli precedentemente descritti. In questo caso, non serve alcuna comprensione dei processi fisici che avvengono all'interno della batteria, infatti, sono basati su un numero molto elevato di dati che vengono elaborati attraverso algoritmi di intelligenza artificiale come SVM/RVM, reti neurali artificiali (ANN) o con processi di degradazione stocastici per simulare l'aging della batteria. Gli step di sviluppo di questo tipo di modelli sono:

- raccolta dati. si raccolgono una quantità elevata di dati riguardanti il sistema che si vuole modellare, sia dati in input quali ad esempio corrente, temperatura, etc, sia in output, quale può essere la capacità della batteria
- Analisi e pre-processamento dei dati per renderli analizzabili dal modello adottato.
- Training del sistema, ad esempio una ANN, con i dati raccolti, cosicché la rete crei delle correlazioni statistiche tra i dati in input e output.
- Test della rete, per valutare la corretta fase di training.
- la rete neurale, o altro sistema, è pronto per simulare il nostro sistema.

Questo approccio matematico, viene utilizzato in molti casi per la stima di parametri quali SOC e SOH, e soprattutto per prognostica e il calcolo della vita rimanente (RUL)[46][47] [48]. questo sistema può essere visto come una scatola chiusa che mette in relazione le grandezze in entrata con quelle in uscita con relazioni non lineari, vi è la possibilità di modellare con semplicità sia una cella singola che un pacco batteria con una buona precisione [49]. per contro hanno la necessità di una quantità di dati molto alta, anche rispetto alle altre tipologie di modelli, costi quindi molto elevati. altro problema è il tempo, sia per le prove da svolgere che il tempo di elaborazione, rendono questi sistemi complessi da sviluppare.[27][16]

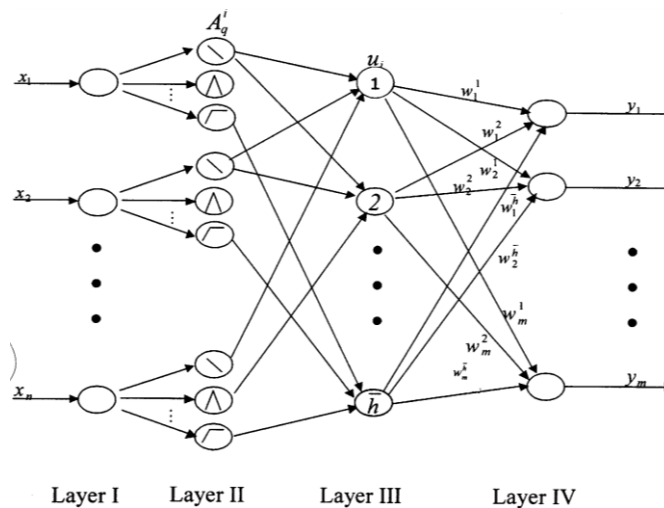


Figura 30 schema di una ANN





## 6 Modello adottato

Lo scopo di questo lavoro è di dotarsi di uno strumento in grado di dipendere solamente da dati che il fornitore può fornire.

I modelli chimico-fisici sono stati scartati quasi subito, la loro complessità ma soprattutto la necessità di dati riguardanti proprietà chimiche dei materiali all'interno della batteria, rendono tali modelli prettamente adatti ai costruttori. Per quanto riguarda gli algoritmi basati sul machine learning, i dati solitamente a disposizione non sono sufficienti per una corretta fase di training.

Pertanto i modelli semiempirici sono i candidati migliori per questo scopo. La scelta migliore sarebbe quella di un modello che vada a simulare sia la perdita di capacità sia l'aumento della resistenza, ma valutando che, difficilmente un costruttore fornisce questi dati, tale scelta non è stata possibile.

I candidati allora si dividono in 2 categorie: pesati sulla carica scambiata e basati su un approccio a fatica. La scelta in fine è ricaduta su quest'ultimo [19]. La valutazione che ha portato a questa decisione riguarda la semplicità di quest'ultimo, difatti può essere usato anche senza un modello circuitale, e per la migliore compatibilità con i dati in possesso.

### 6.1 Struttura del modello

Ogni ciclo causa uno stress indipendente, e la perdita di vita risulta dall'accumularsi di tutti i cicli. Milner [42] sviluppò un modello basato sulla teoria della propagazione della frattura e sull'equazione di Arrhenius. Da ciò è stata incorporata la teoria della formazione del film di elettrolita solido interfase, SEI, con osservazioni sperimentali. Il modello è composto di una fase non lineare, per caratterizzare la formazione del film di SEI e l'effetto della degradazione sulla vita della batteria, e in una lineare riguardante gli effetti dati dai vari fattori di stress e su cui si può applicare la separazione degli effetti.

In fine, si utilizza l'algoritmo Rainflow counting algorithm, largamente utilizzato negli studi di fatica e nelle analisi della degradazione delle batterie, per scomporre il profilo di carico in cicli o semicicli da dare in input al modello.

Gli stress factor analizzati dal modello scelto sono: temperatura, tempo SOC medio e DOD.

L'utilizzo di dati derivanti da prove di calendar e cycle aging solitamente forniti dai costruttori consente di ottenere un mezzo capace di una buona precisione ma di essere utilizzabile in varie condizioni operative, con una quantità di dati molto contenuta rispetto ai modelli di natura puramente empirica.

Il processo di degradazione è altamente non lineare e perciò viene modellata la vita della batteria, (normalizzata da 0 a 1) come un esponenziale funzione di un coefficiente  $f_d$  a sua volta dipendente dai vari fattori di stress.

$$L = 1 - e^{-f_d}$$

9

Tale formula però non tiene conto della degradazione rapida che si presenta all'inizio della vita di una batteria, in cui si ha la formazione di uno strato di SEI intorno agli elettrodi inversamente proporzionale allo spessore dello strato stesso. Si considera che una porzione del litio ( $\alpha_{sei}$ ) si trasformi irreversibilmente durante la formazione di questo film. Il valore varia dal 3 all'8 % fino a circa il 16% e dipende principalmente dal design della batteria e dalla superficie della grafite.

La relazione viene quindi aggiustata, dividendola in 2 parti; la prima che modella la degradazione rapida iniziale di  $\alpha_{sei}$  con un coefficiente  $f_{sei}$  molto maggiore di  $fd$ ; mentre la seconda resta invariata tranne per il fatto che agisce sulla porzione di capacità non coinvolta dalla formazione del sei ( $1-\alpha_{sei}$ ).

$$L = 1 - \alpha_{sei} * e^{-f_{sei}} - (1 - \alpha_{sei}) * e^{-fd} \quad 10$$

Il rate di formazione del SEI dipende dalla composizione degli elettrodi utilizzati come dalla temperatura e dalle reazioni che avvengono nella batteria. Siccome anche l'uso influenza la formazione del SEI si assume che il coefficiente di formazione del SEI sia proporzionale al coefficiente di degradazione della batteria secondo un fattore che verrà chiamato  $\beta_{sei}$ . Cosicché la diventa:

$$L = 1 - \alpha_{sei} * e^{-\beta_{sei} * fd} - (1 - \alpha_{sei}) * e^{-fd} \quad 11$$

Una volta che siano fissati  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$ , l'aging vero e proprio del modello è racchiuso nel coefficiente  $fd$ , che tolta la dipendenza dalla vita della batteria, risulta linearizzato e dipendente solo dalle condizioni operative della batteria. Sono modellati gli effetti sia di calendar sia di cycle aging, dovuti ai fattori di stress sopra citati, infatti come si vede nell'eq 12 il coefficiente di aging totale è scomponibile in 2 fattori.

$$fd(t, DOD, SOC, Tc) = ft(t, SOC, Tc) + \sum_{i=1}^N n_i * fc(DOD, SOC, Tc) \quad 12$$

Il fattore riguardante il calendar aging è dipendente dal tempo, dal SOC e dalla temperatura, secondo la formula:

$$ft = St(t) * Ssoc(SOC) * ST(Tc) \quad 13$$

Mentre il fattore riguardante il cycle aging (di un solo ciclo) risulta dipendente ulteriormente anche dalla DOD. Nello studio utilizzato è stata trascurata l'influenza del C-rate poiché risultava poco sensibile a variazioni della corrente utilizzata e quindi considerata solamente legata alla temperatura della batteria.

$$fd, 1 = (St(t) + Sdod) * Ssoc(soc) * ST(Tc) \quad 14$$

Si nota come i 2 coefficienti siano strettamente legati, infatti se avessimo un ciclo con profondità di scarica infinitesima, quindi con  $Sdod=0$ , i 2 coefficienti sarebbero uguali a parità delle altre condizioni. Inoltre sono indipendenti tra loro, quindi possono essere valutati separatamente.

## 6.2.1 Dipendenza dalla temperatura

Il modello dell'incidenza della temperatura è derivato direttamente dall'equazione di Arrhenius, che modella la dipendenza dalla temperatura della velocità di una reazione.

$$ST = e^{kT(T-T_{ref})\left(\frac{T_{ref}}{T}\right)} \quad 15$$

Dove  $kT$  è il coefficiente di stress della temperatura, e  $T_{ref}$  è la temperatura di riferimento del modello, solitamente di 25 gradi, dato che la maggior parte delle prove si fanno a tale temperatura. È importante ricordare che le temperature utilizzate sono assolute, e quindi in kelvin.

Per ricavare il coefficiente  $kT$  si devono avere dati di prove di calendar aging fatte allo stesso SOC ma a temperature diverse, e vi si applica un fit con l'eq. (11) per ricavare il coefficiente  $fd$ .

Essendo che, data la separazione degli effetti, nel coefficiente  $fd$  l'unica cosa che varia è il contributo della temperatura, si andrà a normalizzare i dati ottenuti dividendoli per il coefficiente  $fd$  ricavato dalla curva di calendar aging fatta alla temperatura di riferimento, isolando il contributo del fattore

$$ST(T_A) = \frac{f_{d,t}[T=T_A]}{f_{d,t}[T=T_{ref}]} \quad 16$$

A questo punto si effettua un altro fit con l'eq.(15), sui dati normalizzati e si ottiene il coefficiente  $kT$ .

Tale relazione non tiene conto del lithium plating che avviene a basse temperature e che accelera l'aging della batteria, oltre che a ridurre le prestazioni in termini di sicurezza e resistenza interna.

Siccome l'impedenza aumenta notevolmente al di sotto dei 20°C si considera questa come linea di demarcazione tra alta e bassa temperatura. Secondo gli autori, il modello è valido, considerando i dati di calendar aging, al di sopra dei 15 °C.

## 6.2.2 Dipendenza dallo State of Charge

Si adotta il modello di stress da [42]

$$SSOC = e^{ksoc(SOC-SOC_{ref})} \quad 17$$

Dove  $ksoc$  è il coefficiente di stress dovuto allo stato di carica della batteria, e il  $SOC_{ref}$  è il SOC di riferimento, solitamente scelto tra 0.5 e 0.4 (50-40%).

Allo stesso modo della temperatura, per determinare il coefficiente  $ksoc$  si eseguono dei fit di dati di calendar aging a temperatura fissata ma a diversi SOC, con l'eq(11). i dati poi vengono normalizzati rispetto al coefficiente  $fd$  ricavato dalla curva a SOC di riferimento scelto.

$$SSOC(SOC_A) = \frac{f_{d,t}[SOC=SOC_A]}{f_{d,t}[SOC=SOC_{ref}]} \quad 18$$

In fine si effettua il fit con l'eq(17) dei dati normalizzati e si ottiene il valore di  $ksoc$ .

Questo modello indica un incremento della velocità di degradazione della batteria a SOC elevati, mentre si ha un rallentamento a valori inferiori.

### 6.2.3 Dipendenza dal tempo

In questo modello, la dipendenza dal tempo è considerata lineare, secondo un coefficiente  $kt$

$$St = t kt \quad 19$$

Per ricavare il coefficiente di dipendenza dal tempo, si procede con le stesse modalità descritte in precedenza, utilizzando i fit delle prove di calendar aging e riportandoli alle condizioni di riferimento si effettua il fit per ottenere  $kt$ .

$$kt = \frac{f_{d,t}[T=T_A, SOC=SOC_A]}{t ST(T_A) Ssoc(SOC_A)} \quad 20$$

Altrimenti se si dispone di curve ottenute a temperatura di riferimento e a SOC di riferimento il fit di  $fd$  ottenuto da tale curva, è il  $kt$  di dipendenza dal tempo. Infatti, ricordando l'eq (13), e che nel modello descritto si normalizzano i coefficienti alle condizioni di riferimento; l'impatto di temperatura e SOC nella degradazione sarà "nominale", cioè unitario, lasciando solo il coefficiente  $St$ .

### 6.2.4 Dipendenza dalla DOD

È la parte più critica del modello, poiché definisce l'impatto di un ciclo in condizioni di riferimento. Tale modello è strettamente legato alla tipologia di batteria adottata.

Siccome gli studi sulla relazione tra DOD e perdita di capacità sono insufficienti, la maggior parte dei modelli sono empirici; è comunque largamente accettato che l'impatto della DOD sulla degradazione della batteria è altamente non lineare.

Gli autori danno indicazioni di 3 possibili relazioni che si possono implementare :

$$Sdod(DOD) = k_1 DOD e^{k_2 * DOD} \quad \text{per LFP,} \quad 21$$

$$Sdod(DOD) = k_1 DOD^{k_2} \quad \text{per NMC} \quad 22$$

$$Sdod(DOD) = (k_1 DOD^{k_2} + k_3)^{-1} \quad \text{per LMO} \quad 23$$

La loro applicazione, come già detto dipende dal tipo di batteria e dalla capacità di modellare correttamente i dati sperimentali.

La procedura di fitting è la medesima degli altri fattori di stress, a parte per la normalizzazione, poiché ricordando la (14), ricavati i coefficienti  $fd$  si deve andare ad estrapolare il valore dello stress  $Sdod$  normalizzandolo ai valori di temperatura e SOC di riferimento, togliendo poi la parte di degradazione imputabile al tempo del ciclo, come mostrato nella(24).

$$Sdod = \left( \frac{fd}{ST * Ssoc} \right) - St \quad 24$$

## 7 Descrizione algoritmo

L'algoritmo è suddiviso in 2 parti, una parte in Simulink per valutare la temperatura e lo stato di carica della batteria con un qualsiasi profilo di carico applicato. La seconda parte è costituita da codice Matlab che prende l'output del modello elettro-termico e lo elabora andando a scomporre il profilo del SOC in cicli equivalenti relativi al cycle aging e periodi di fermo relativi al calendar aging, poi vi applica il modello di degradazione definito precedentemente per calcolare capacità residua e cicli equivalenti per aggiornare il modello per la successiva iterazione.

### 7.1 Modello termo-elettrico

Il modello Simulink utilizzato in questa tesi, le cui function sono riportate nell'appendice B, si rifà a diversi modelli presenti in letteratura già implementati nell'ambiente Matlab-Simulink; ma adattandolo in modo da poter utilizzare tutte le informazioni che sono state fornite.

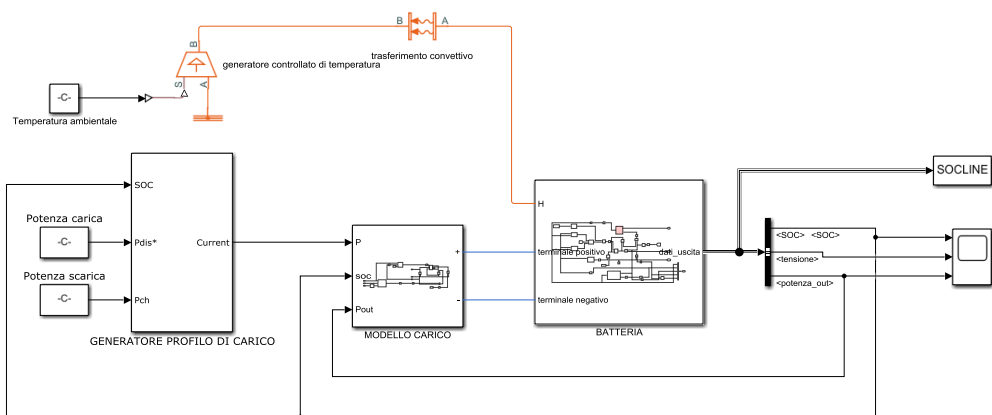
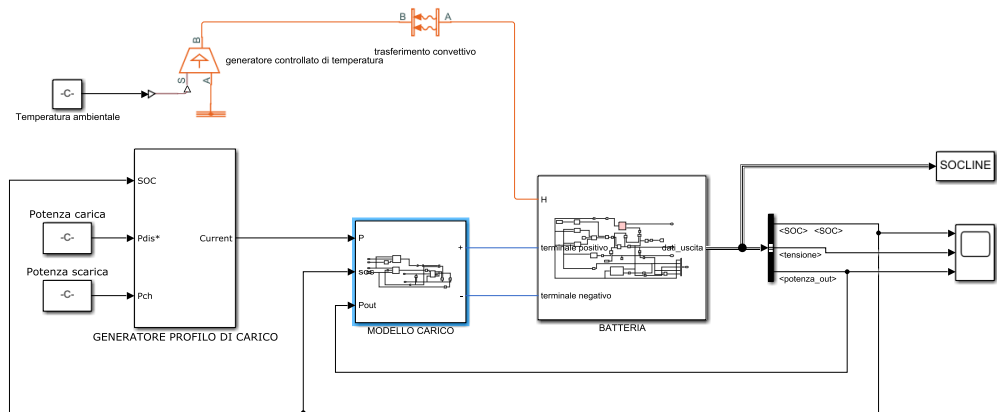


Figura 31 Modello implementato in Simulink

Esso è composto essenzialmente di 3 parti:

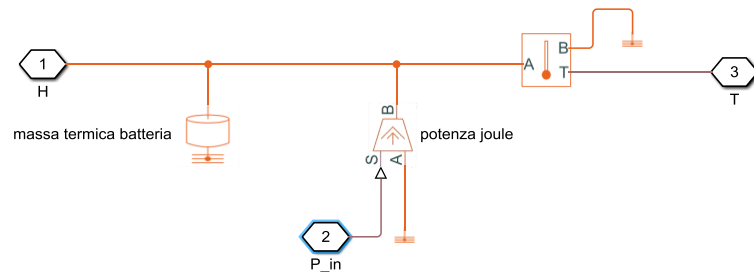
- il modello elettrico e termico della Batteria,
- il modello di carica e scarica
- generatore di carico

i primi due, hanno in evidenza i morsetti positivo e negativo, che vengono collegati tra loro. questa scelta è stata fatta in vista di un upgrade per la valutazione indipendente di più celle in serie o parallelo.



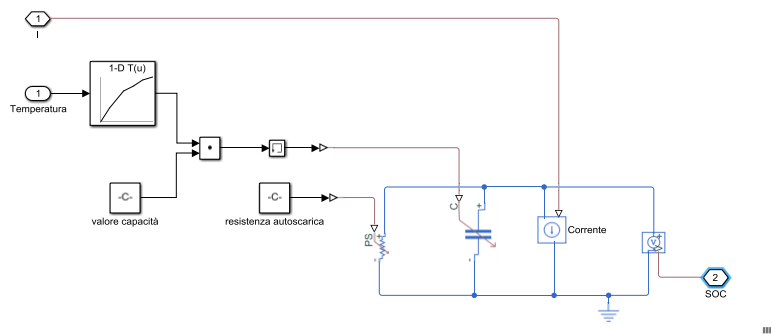
**Figura 32 Modello elettrico e termico della Batteria**

Il modello della batteria, in figura, comprende un generatore ideale di tensione che applica la tensione a vuoto (OCV,) e da una resistenza serie, entrambi controllate da tabelle, in funzione dello stato di carica e della temperatura. È il circuito più semplice con cui si possa modellare una batteria, infatti non è un modello molto preciso, ma non avendo altri dati riguardanti l'impedenza della cella, e non dovendo analizzare con precisione le fasi dinamiche della batteria, la semplificazione fatta è ritenuta accettabile.[30]–[55]



**Figura 33 Modello termico**

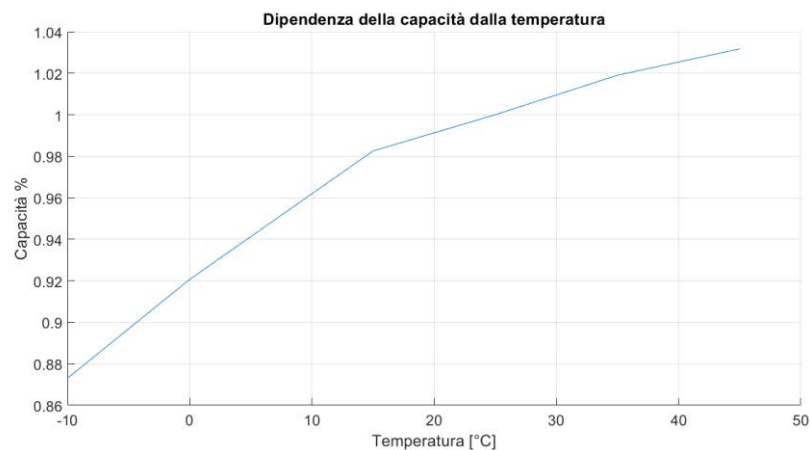
Il segnale di temperatura interna della cella è dato da un apposito modello termico. La massa termica della cella, con relativo calore specifico, è collegata ad un generatore ideale di calore controllato in input dalla potenza dissipata nella resistenza interna della batteria. Attraverso la porta H, si esce dal modello della batteria per collegarsi ad uno scambiatore per convezione, collegato a sua volta ad un generatore ideale di temperatura, controllato dal valore impostato di temperatura ambiente nel file Matlab. [51], [54]



**Figura 34 Stimatore del SOC**

In fine, per determinare lo stato di carico della batteria si utilizza un metodo di “Coulomb counting” composto di un condensatore in parallelo ad una resistenza che simulerà l'autoscarica, il tutto alimentato, sempre in parallelo da un generatore di corrente controllato dal valore di corrente che fluisce nella batteria. La convenzione utilizzata è quella da generatore, corrente uscente positiva (scarica), corrente entrante negativa (carica). il condensatore è controllato da una costante, con un valore fissato a  $3600 \cdot \text{capacità nominale}$ , in modo tale che il valore di tensione, e quindi del SOC vari sempre tra 0 e 1. [56]

La tabella, invece viene controllata dal segnale di temperatura in uscita dal modello termico, e serve a simulare l'effetto termico sulla capacità. di fatti, all'aumentare della temperatura aumenta leggermente, mentre a temperature sotto i  $15^\circ\text{C}$ , si ha un netto calo, visibile in figura.



**Figura 35 Variazione della capacità della cella in funzione della temperatura**

Anche la resistenza, è predisposta ad essere controllata da un valore esterno quale potrebbe essere un sistema simile a quello in uso per il condensatore. L'autoscarica infatti è molto influenzata dalla temperatura, ma non avendo dati riguardo tale fenomeno, e considerata la sua bassa incidenza sui dati necessari alle valutazioni della degradazione, si è preferito non modellarlo.

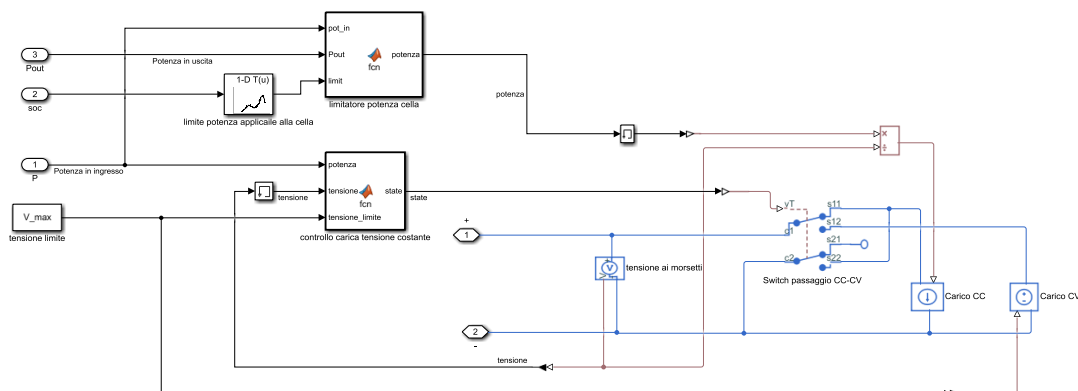


Figura 36 modello carica e scarica

Il modello del carico invece serve a simulare le modalità di carica e scarica. vi è un generatore di corrente, che viene controllato con una potenza, derivante dal generatore di carico, divisa per la tensione ai morsetti della batteria. Ovviamente, il collegamento non è diretto, la potenza in entrata passa attraverso una function che la "filtra" sulla base del limite di potenza dati dal produttore.

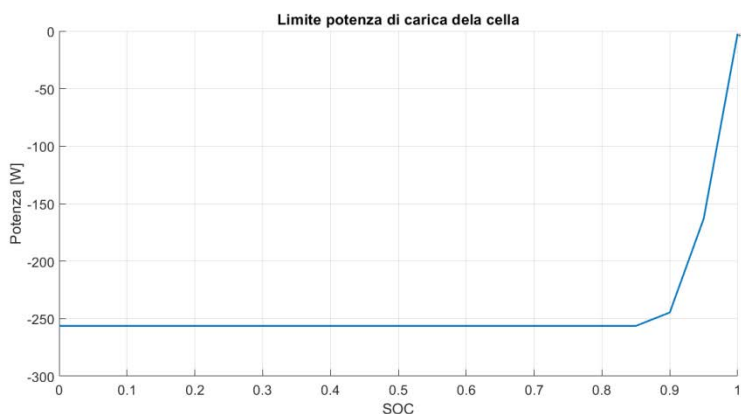


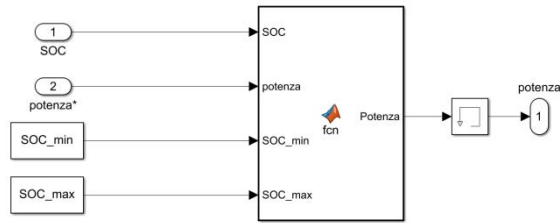
Figura 37 Limitazione della potenza di carica in funzione del SOC

Viene simulata anche la fase di carica a tensione costante, attraverso un programma che attiva uno switch al raggiungimento della tensione massima, per collegare un generatore di tensione che applica la medesima tensione.

I generatori di carico ideati sono 2, che vengono scelti sulla base del profilo di utilizzo da simulare e dai dati disponibili.

Il primo è molto semplice, e si utilizza quando si ha a disposizione un vettore contenente la potenza, in funzione del tempo, da applicare come carico. La function serve semplicemente a imporre potenza zero quando il SOC va oltre i limiti impostati minimo e massimo.

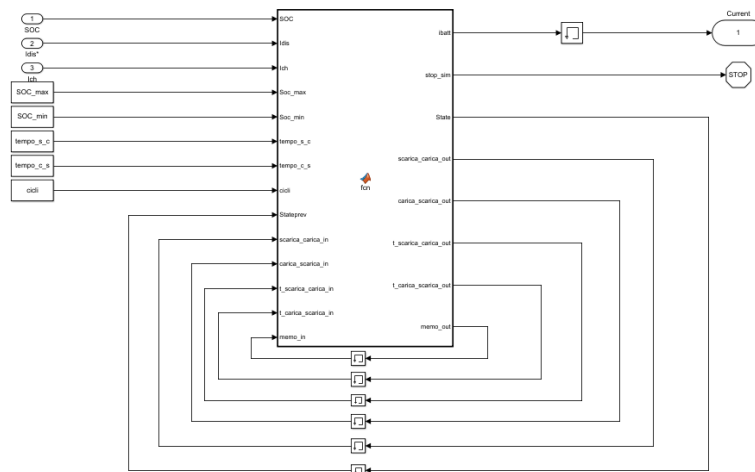




**Figura 38** Primo sistema di generazione del profilo di carico

Il secondo è invece un generatore di cicli automatico. Impostati i limiti del SOC, la potenza o la corrente e i tempi di riposo tra le fasi, gestisce la carica e la scarica della batteria in maniera autonoma. Utilizzando varie memorie, visibili nella parte inferiore, al raggiungimento del limite superiore, o inferiore, il programma conta il tempo prestabilito alla fine del quale fa partire la fase attiva successiva.

A differenza del precedente, il ciclo non è vincolato da tempi precisi, in questo modo, man mano che la batteria invecchia, e che varia la capacità, il sistema mantiene sempre gli stessi periodi di fermo, cosa che con il 1° metodo non accade.



**Figura 39** secondo sistema di generazione del profilo di carico

Anche la fine della simulazione è gestita autonomamente. Ogni ciclo di carica o scarica, comprendente la successiva fase di riposo, viene contato come mezzo ciclo e al raggiungimento del limite dato in input viene terminata la simulazione.

I parametri da impostare, nel file Main, per il funzionamento del programma sono:

- SOC\_max e SOC\_min; sono i valori rispettivamente di SOC massimo e minimo, ai quali il programma terminerà le fasi di carica e scarica della batteria.
- tempo\_s\_c e tempo\_c\_s; sono i tempi di attesa tra fase di carica e scarica, e tra fase di carica e scarica, in secondi.
- potenza\_charge e potenza\_discharge; sono le potenze di carica e scarica. volendo possono essere impostati i valori in corrente andando solo a modificare opportunamente alcuni valori e collegamenti nella sezione di simulazione del carico.
- cicli; rappresenta il numero di cicli che il programma deve eseguire prima di concludere la simulazione.
- 

## 7.2 Algoritmo Rainflow

Dato un profilo dello stato di carica della batteria, gli autori utilizzano l'algoritmo Rainflow sopra citato, per la conta dei cicli e l'estrapolazione delle informazioni utili su di essi. Esso viene chiamato in questo modo per l'analogia solitamente utilizzata per spiegarne il principio. Si considerano dei flussi di acqua che cadono sul profilo analizzato messo in verticale, "come la pioggia che scende sul tetto di una pagoda", ed ogni ciclo o semiciclo corrisponde ad un flusso d'acqua, che con regole precise, viene interrotto.

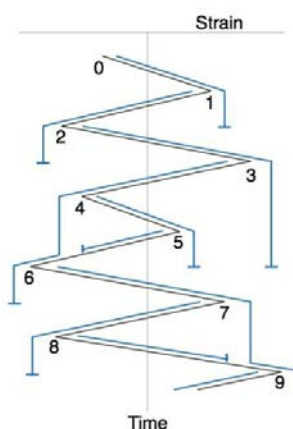


Figura 40 Esempio grafico del principio di funzionamento dell'algoritmo Rainflow

in maniera più formale, il profilo di carico è ridotto ad un insieme di massimi e minimi relativi, poi si posiziona l'asse temporale dall'alto verso il basso e si considera un flusso d'acqua che scende dagli "spioventi" dati dai vari picchi e valli. La funzione conteggia i cicli con un punto di riferimento mobile Z, e un set di 3 punti mobili con queste caratteristiche:

- il primo e il secondo punto sono chiamati collettivamente Y
- il secondo e il terzo sono collettivamente chiamati X
- in entrambi X e Y i punti sono ordinati in ordine temporale, ma non è necessario siano consecutivi
- il "range" di X denominato  $r(X)$ , è il valore assoluto della differenza tra il primo e il secondo punto. Stessa definizione per  $r(Y)$ .

L'algoritmo è poi descritto dall'immagine.

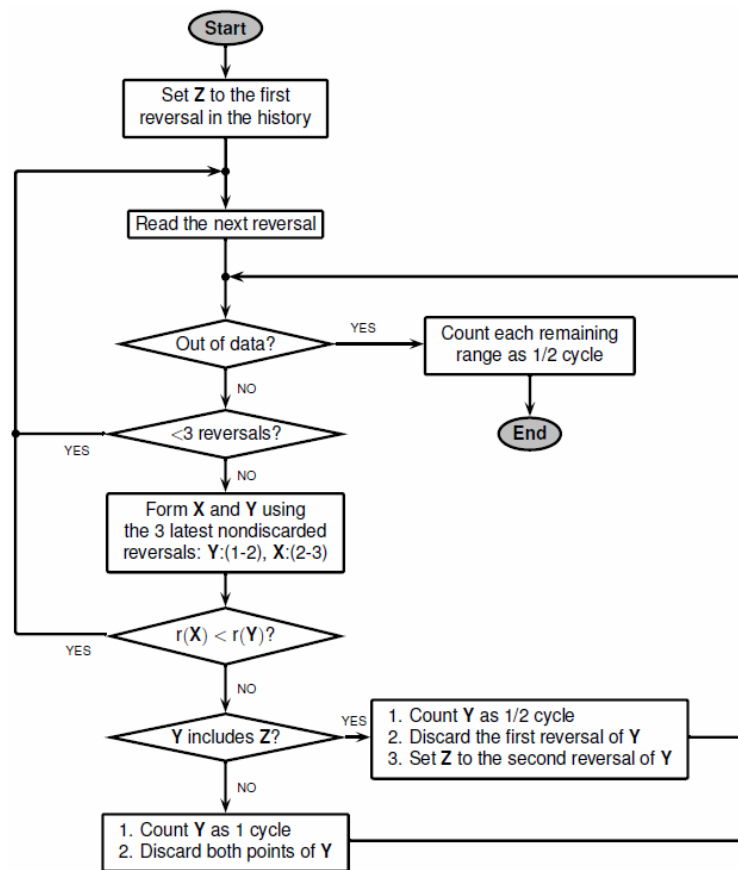


Figura 41 Schema del funzionamento dell' algoritmo Rainflow

L' algoritmo[57] quindi ci permette, dando in input il profilo del SOC, di ricavare i dati di:

- ampiezza di ciclo
- SOC medio
- Se il ciclo è intero o un semiciclo
- Il periodo
- Il tempo di inizio del ciclo

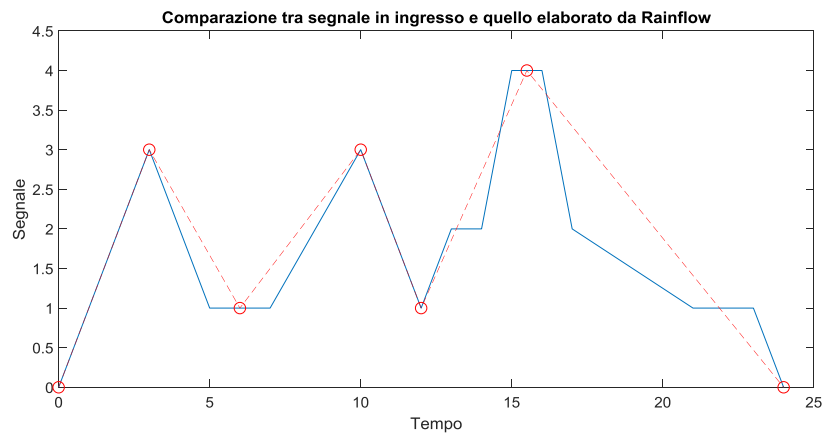
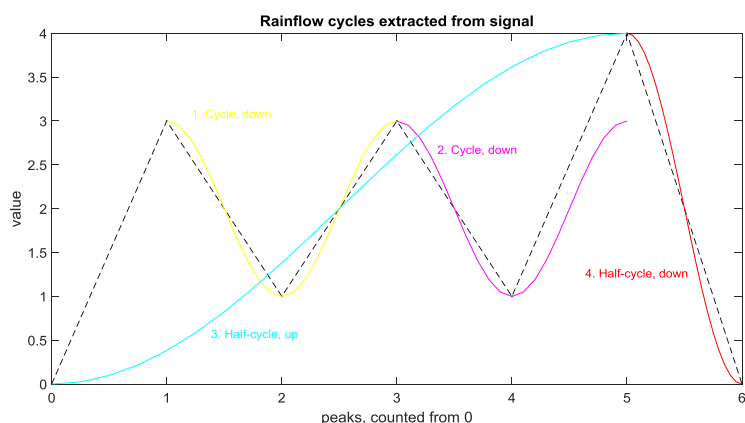


Figura 42 Identificazione dei turning point da parte di Rainflow



**Figura 43 Esempio grafico dell'applicazione di Rainflow su un profilo casuale**

Come si vede dalle immagini, 41 e 42, l'algoritmo identifica i periodi di carico sulla base dei "turning point", punti dove vi è un cambiamento di segno nella derivata. Perciò non identifica correttamente i parametri dei cicli ove si utilizzano correnti di scarica diverse consecutivamente, o quando vi sono periodi di "riposo".

Ulteriore osservazione va fatta sul sistema di valutazione dei cicli che predilige cicli di elevata ampiezza e che quindi ci mette in una posizione di sicurezza rispetto a ciò che può essere il danneggiamento reale della batteria. [58]

### 7.3 Elaborazione

Questo paragrafo descrive il sistema di programmi che permettono il funzionamento coordinato di tutti i vari componenti dell'algoritmo, riportati in appendice.

In base ai dati di potenza da dare in input si decide inizialmente se utilizzare o meno il sistema di generazione di cicli automatico, o il sistema con vettore temporale. Fatto ciò, nel programma Main si seleziona il numero di cicli totali, la quantità di cicli e il tempo da simulare in Simulink, la temperatura ambiente e la temperatura iniziale della cella. Il programma provvederà a caricare i dati inerenti alla batteria e quelli riguardanti il modello di degradazione, in un apposito file .mat, e svolgerà una simulazione in ambiente Simulink, durante la quale, i parametri vengono considerati costanti, cioè non si hanno variazioni in funzione dello stato di salute, che verranno aggiornati solo alla successiva iterazione.

I tempi di simulazione sono piuttosto elevati per un alto numero di cicli, perciò si è pensato di utilizzare simulink per la simulazione di un solo ciclo di carica e scarica, e calcolato il danno causato, verrà moltiplicato per il numero inserito nella variabile risoluzione. perciò avremo in un tempo relativamente breve la simulazione di un elevato numero di cicli, come si può vedere dalla tabella. Lo svantaggio di questo sistema, è che, si considera un ciclo ripetuto un numero di volte elevato senza passare dalla parte di simulazione, quindi senza valutare la dinamica della batteria, in particolare la temperatura, e senza aggiornare i dati di invecchiamento.

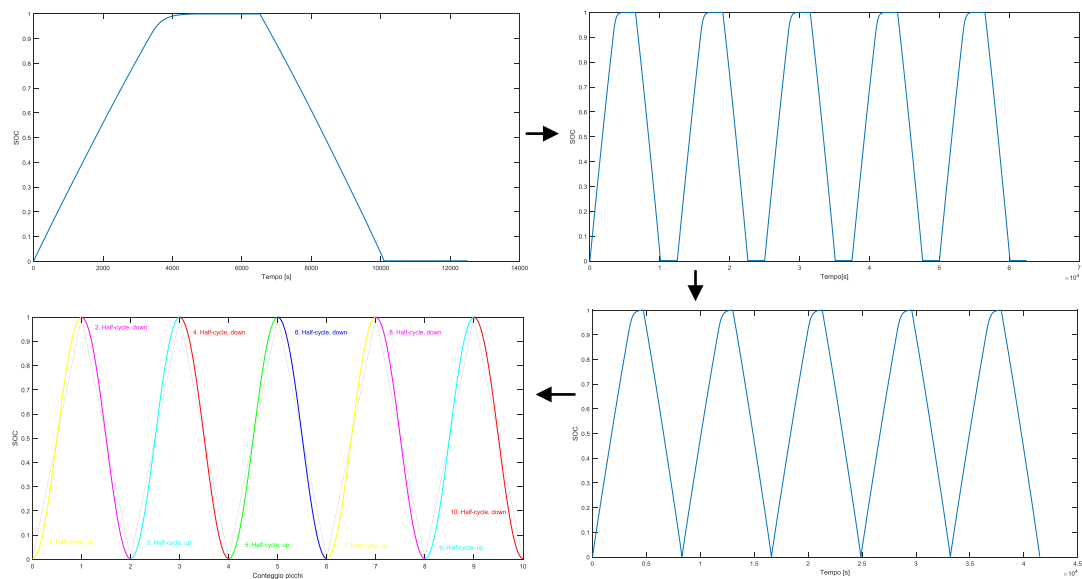
**Tabella 7 Prove di velocità, all'aumentare della risoluzione**

Risoluzione [cicli/simulazione]	1	10	20	50	100	200	300
Tempo simulazione [s]	50457.857	6411.40424	2607.5190	1071.813	572.958	268.083	177.712
Capacità simulata %	80.0488	80.0492	80.0497	80.0510	80.0533	80.0570	80.0627

Le simulazioni mostrate in tabella riguardano prove svolte a  $T=25^{\circ}\text{C}$  a numero di cicli di 3600 con  $CP=1$ . si nota come i tempi di simulazione si riducano particolarmente già passando da 1 ciclo a 10, mentre la differenza che s'introduce è piuttosto trascurabile, meno di 0,02 tra risoluzione 1 e risoluzione 300, dunque si può considerare trascurabile l'errore introdotto con questo sistema.

Interessante notare come i valori tendano a crescere man mano che la risoluzione aumenta, ciò è dovuto probabilmente alla peggiore valutazione della temperatura di cella, e all'andamento del power fading. il piccolo errore che si riscontra è tale finché le prove vengono fatte a DOD costante. poiché, Se fatte a energia estratta costante, la degradazione della batteria provocherà un aumento della DOD necessaria e quindi un incremento della degradazione, effetto che si accentua con la temperatura.

In particolare per le simulazioni che si svolgeranno per la valutazione del funzionamento dell'algorithmo si userà una risoluzione di 100 cicli in modo da ridurre il tempo necessario per le valutazioni, e poter valutare con un numero intero di iterazioni ogni numero di cicli che andremo a impostare nelle prove.



**Figura 44** Esempio delle procedure eseguite dalla simulazione all'applicazione di Rainflow

Attraverso il programma estrazione\_tempi, viene fatta la divisione tra i periodi di lavoro e di fermo della batteria, al fine migliorare le valutazioni svolte da Rainflow. Per questo viene analizzato il vettore di potenza in uscita e si registrano le posizioni temporali in cui la potenza è inferiore ad un valore, scelto arbitrariamente, di 1W. i periodi evidenziati vengono poi utilizzati per costruire i vettori di SOC e temperatura da analizzare con l'algorithmo rainflow. Tale passaggio è fondamentale poiché altrimenti darebbe cicli ben più lunghi, con un'ovvia errata valutazione dell'impatto sulla capacità.

L'elaborazione continua con il programma degradazione\_batteria, che svolge l'analisi con Rainflow, e calcola i coefficienti  $fd1$  corrispondenti ai cicli riconosciuti, utilizzando i dati in uscita dal programma precedente. Per il calendar aging si svolge la stessa procedura, per ogni periodo di tempo riconosciuto precedentemente si fa un calcolo del coefficiente  $fdt$  e  $fd1$ , con le eq.13 e 14. Alla fine del ciclo di calcolo i valori dei coefficienti vengono sommati come nell'eq 12 per calcolare  $fd$ , e rappresentano la degradazione calcolata della finestra di simulazione considerata. quindi ogni calcolo restituisce un singolo valore di  $L$ , e quindi un valore di capacità, che verrà utilizzato per la successiva simulazione, insieme ai valori finali di SOC e temperatura, il numero di cicli equivalenti, il tempo di simulazione e la somma dei coefficienti  $fdt$  e  $fd1$ .



## 8 Individuazione parametri

### 8.1 Parametri modello Simulink

I parametri elettrici di cui necessita il modello sono derivati dai dati forniti dal costruttore.

La tensione a vuoto è fornita in funzione del solo stato di carica. Per la dipendenza dalla temperatura, che non è fornita, si considera immutata.

La variazione della curva rispetto all'aging della batteria è un fenomeno non molto approfondito in letteratura, perciò si è considerata invariata rispetto al SOC percentuale.



Figura 45 Tensione a vuoto (OCV) della batteria

La resistenza interna viene fornita in funzione dello stato di carica e della temperatura. La differenza tra resistenza in carica e scarica è anch'essa fornita e anche se varia di poco è comunque implementata.

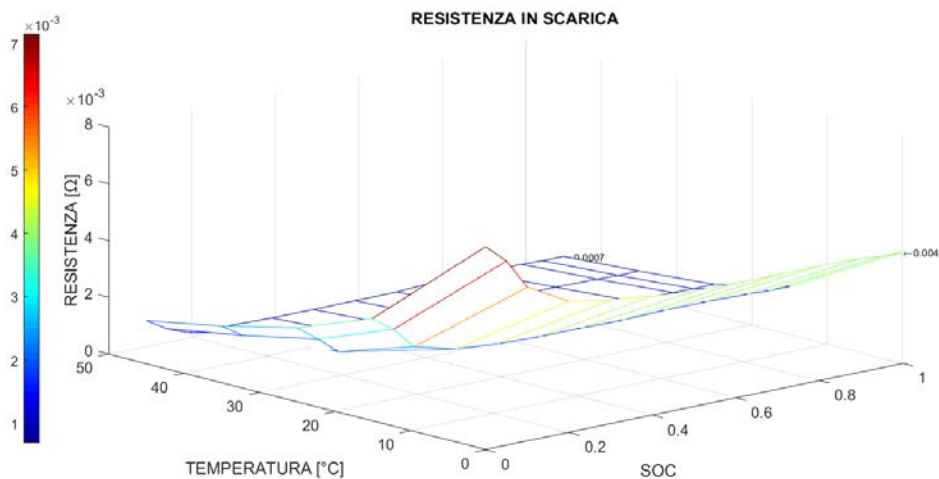
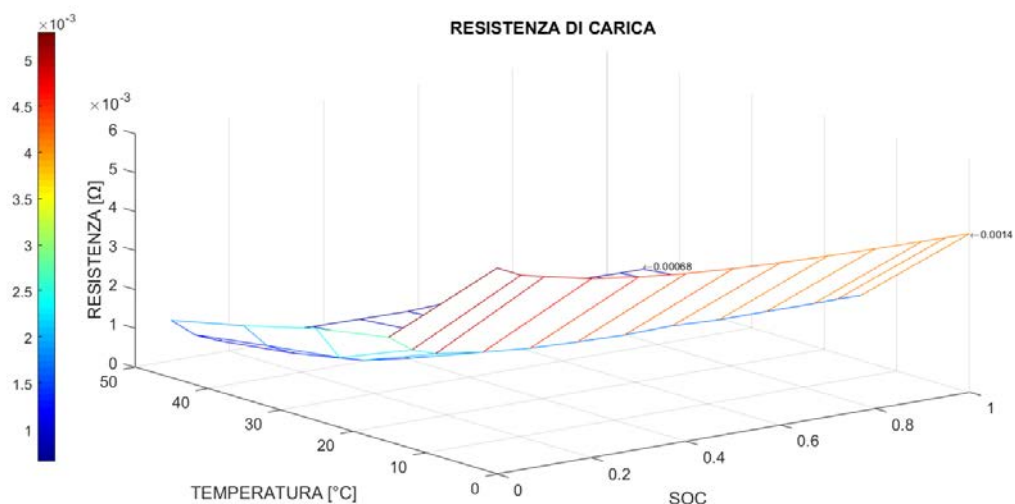
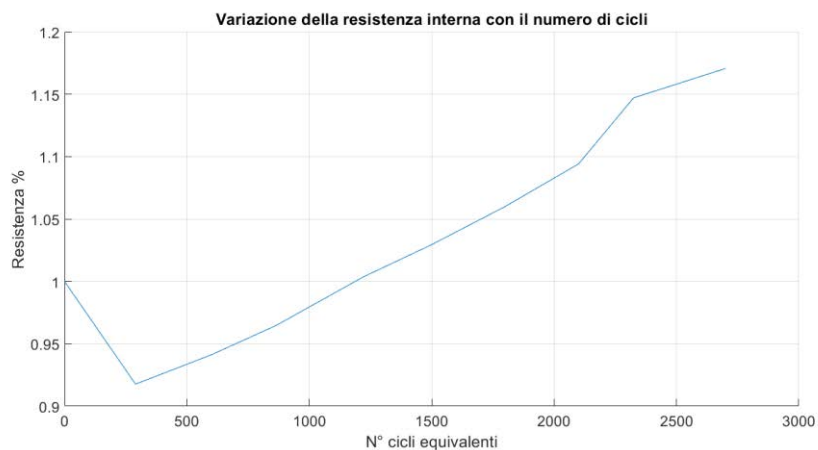


Figura 46 della resistenza di scarica in funzione di SOC e temperatura



**Figura 47 Valori della resistenza di carica in funzione di SOC e temperatura**

Purtroppo per la cella in esame, non sono forniti dati sul suo incremento dovuto alla degradazione, perciò si è considerato simile a quello di un'altra cella, con chimica simile, di cui abbiamo i datasheet.



**Figura 48 Andamento implementato, della resistenza in funzione dei cicli svolti**

Anche l'autoscarica non è fornita per questa cella. in [[21]][[20]], si afferma che, essendo l'autoscarica di una batteria al litio inferiore al 5% al mese, per applicazioni pratiche si può non considerare. Inoltre, osservando un grafico inerente l'autoscarica di un'altra cella con chimica simile alla cella considerata, si nota che la perdita di capacità al 26% di carica è di circa 2,5% in 120 giorni, pressappoco 0,6%/mese. Il self-discharge è perciò molto modesto, anche se aumenta a SOC più elevati[59], quindi può essere omesso senza introdurre errori rilevanti imponendo un valore molto elevato alla resistenza in parallelo al condensatore stimatore del SOC.

Purtroppo non si hanno dati riguardanti il comportamento termico della cella, né riguardanti le prove di vita svolte su essa. Perciò, è stata svolta una ricerca in letteratura per reperire dei riferimenti per i valori da inserire nel modello termico. Per la superficie di scambio termico si è considerata la superficie esterna della batteria, facilmente ricavabile dalle dimensioni presenti nei datasheet, come pure la massa termica è stata posta uguale alla massa della cella. Per quanto riguarda la capacità specifica, ci si è basati su alcuni studi [60]–[62][63] che hanno misurato tale proprietà per diverse batterie, il range di valori va dai 700 J/Kg\*K ai circa 1790 J/Kg\*K in funzione dei materiali di cui sono composte. In [64] è stato misurato, per una batteria con chimica simile a quella considerata in questa tesi, un valore intorno ai 1091 J/Kg\*K, mentre in altri studi danno valori più bassi. perciò è stato scelto un valore di 1000 J/Kg\*K.



Ancora più complessa è stata la scelta del coefficiente di scambio convettivo  $h$ , che dipende soprattutto dalle condizioni della prova che generalmente non si conoscono. Questo, ha un impatto diretto sulla valutazione della degradazione della batteria poiché influenza la temperatura alla quale si troverà la cella nei momenti di "fermo" e quindi sulla porzione di calendar aging calcolata. Secondo [63] si può ritenere accettabile l'assunzione di un coefficiente  $h$  pari a  $10\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$  per una situazione di convezione naturale in una prova su una batteria.

Le variabili utilizzate nell'algoritmo, ai parametri sopra citati, che vanno inserite in un file `.mat`, nel nostro caso chiamato `parametri_batteria.mat`, sono elencate di seguito.

Per il modello termico:

- `Area_cella`, è l'area superficiale di scambio termico per convezione con l'aria, in  $\text{m}^2$
- `Cp_cella`, è la capacità termica specifica, misurata in  $[\text{J}/\text{Kg}\cdot\text{K}]$ , della cella.
- `Massa_cella`, è la massa della cella in prova, in  $\text{Kg}$ .
- `h_conv`, è il coefficiente di scambio termico per convezione impostato in  $[\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}]$ .

Per il modello elettrico:

- `Enom_cella`, è l'energia nominale della cella, in  $\text{Wh}$ .
- `InitCapacity`, è la capacità nominale della cella, in  $\text{Ah}$
- `V_min`, la tensione minima della cella, in  $\text{V}$
- `V_max`, la tensione massima della cella, in  $\text{V}$ , a cui partirà la fase CV.
- `limit_pot_ch`, vettore che raccoglie i valori massimi della potenza applicabile in carica alla batteria, impostato in  $\text{W}$ . Se dato in valore percentuale, basterà moltiplicarlo per l'energia nominale.
- `soc_lim`, è il vettore del SOC che fa capo al limite di potenza della cella, utilizzato come breakpoint nella relativa look-up table.
- `R_selfdis`, resistenza parallelo al condensatore di coulomb counting, che simula l'autoscarica della batteria. valore in  $\text{K}\Omega$ .
- `R_CHARGE` e `R_DISCHARGE` sono le matrici che contengono i valori della resistenza in carica e in scarica della cella, al variare di SOC e temperatura. valori in  $\text{OHM}$ .
- `TEMPERATURA_RES` e `SOC_RES` sono i vettori, rispettivamente di temperatura e SOC relativi alla look-up table della resistenza di carica e scarica.
- `R_cycled`, è un vettore contenente i valori relativi dell'aumento della resistenza interna della batteria in funzione del numero di cicli, o se disponibile altre grandezze.
- `TAB_cicli_eq`, vettore di breakpoint del power fading, contenente il numero di cicli.
- `OCV`, matrice che definisce l'andamento della tensione a vuoto della cella, in  $\text{V}$ .
- `Temperature_OCV` e `SOC_OCV`, come prima, sono i vettori riguardanti la dipendenza della tensione OCV dalla temperatura, in  $^{\circ}\text{C}$ , e dal SOC.
- `Cap_temp`, vettore contenente i valori relativi della variazione della capacità della cella in funzione della temperatura della stessa.
- `temp_cap`, vettore con i valori di temperatura, in  $^{\circ}\text{C}$ , della lookup table della capacità.
- `n_parallelo`, `n_serie` sono il numero di celle in parallelo e in serie considerate per passare da una visione della singola cella a quella di una batteria. Utilizzati per scalare gli altri valori nelle simulazioni di impianto:
  - $\text{Area\_cella} = (\text{Area\_cella-k}) * n\_parallelo * n\_serie$ , con  $k$  uguale all'area superficiale della cella non in contatto con aria
  - $\text{Massa\_cella} = \text{Massa\_cella} * n\_serie * n\_parallelo$ ;
  - $\text{Enom\_cella} = \text{Enom\_cella} * n\_serie * n\_parallelo$ ;
  - $\text{InitCapacity} = \text{InitCapacity} * n\_parallelo$ ;
  - $V\_min = V\_min * n\_serie$ ;
  - $V\_max = V\_max * n\_serie$ ;
  - $\text{OCV} = \text{OCV} * n\_serie$ ;
  - $R\_CHARGE = R\_CHARGE * n\_serie / n\_parallelo$ ;
  - $R\_DISCHARGE = R\_DISCHARGE * n\_serie / n\_parallelo$ ;

## 8.2 Parametri degradazione

Per l'individuazione dei parametri del modello di aging proposto è stato creato un apposito script in Matlab, riportato in appendice, per rendere automatica l'estrapolazione dei coefficienti del modello, in particolare le procedure di fitting che normalmente richiedono molto tempo.

### 8.2.1 Scelta di $\alpha_{sei}$ e $\beta_{sei}$

Il meccanismo è lo stesso descritto nel paragrafo inerente all'aging del modello inizialmente si va a ricavare i coefficienti  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$ .

Nelle variabili "assex" e "assey" si salvano i dati della curva di cycle aging da utilizzare, e il programma andrà automaticamente ad eseguirne il fit con l'eq 11, salvare i valori dei coefficienti di interesse ed eseguirà un plot per la valutazione della bontà del procedimento.

Non avendo informazioni riguardanti l'effettiva porzione di litio persa in seguito alla formazione del SEI, non si a un valore di riferimento, perciò si utilizzerà il programma per ottenere il ventaglio dei possibili valori ricavandoli dalle varie curve di cycle aging fornite.

Di seguito vengono riportati i fit delle diverse curve e una tabella con i valori da  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$  ricavati. Da notare che tali valori, che determinano l'andamento della curva dei fit successivi, possiedono un grande range di variazione.

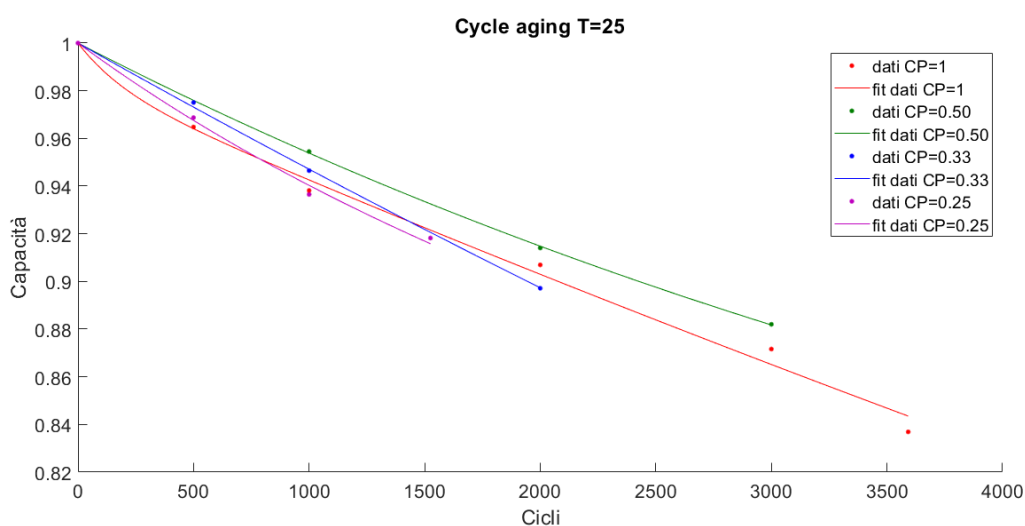


Figura 49 Fit andamenti di Cycle aging a T=25°C

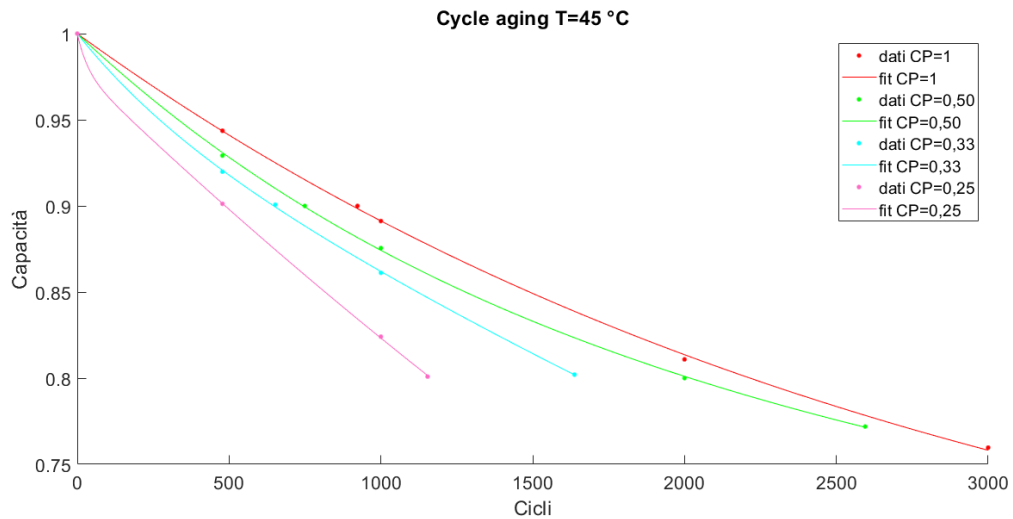


Figura 50 Fit andamenti di Cycle aging a T=45°C

Tabella 8 Valori di alfa e beta ricavati dai fit delle curve di cycle aging

Curva utilizzata (T,CP)	Valore $\alpha_{sei}$	Valore $\beta_{sei}$
T=25° CP=1	0.0163	120.7191
T=25° CP=0,5	0.2925	207.2
T=25° CP=0,33	0.6702	2.8055
T=25° CP=0,25	0.0732	20.86
T=45° CP=1	0.3748	721.6
T=45° CP=0,5	0.2204	27.7432
T=45° CP=0,33	0.0409	25.8386
T=45° CP=0,25	0.0205	170

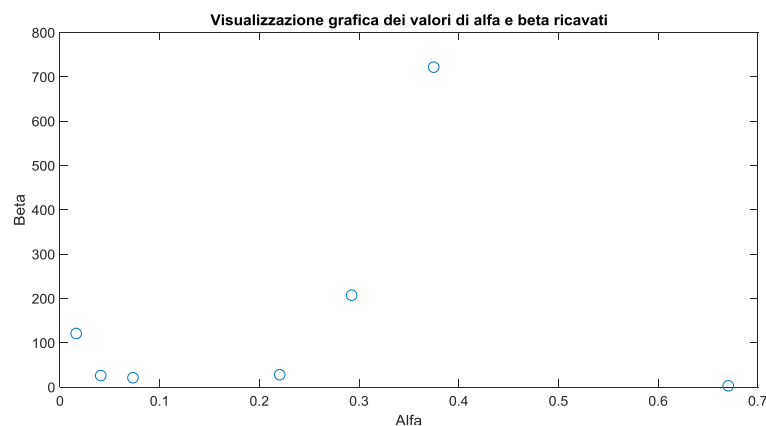


Figura 51 Visualizzazione grafica dei valori in tabella 8

La finestra di variazione risulta particolarmente ampia, visibile graficamente in figura 47, senza uno schema riconoscibile, come vedremo, i risultati dei test fatti danno risultati paragonabili anche con forti variazioni di questi 2 parametri. Per cui non è fondamentale scegliere una delle coppie derivanti dai fit delle curve di cycle aging, ma è possibile scegliere, ovviamente utilizzando il sistema di fit, i valori di  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$  al fine di ottenere il miglior fit nelle fasi successive.

## 8.2.2 Dipendenza dal SOC

Per determinare la dipendenza dal SOC, servono le curve di calendar aging svolte a più livelli di SOC. È fondamentale per lo svolgimento del programma che siano tutte alla stessa temperatura e con la stessa base dei tempi. Il programma provvede a fare i fit delle curve con l'eq 11 e a normalizzare i coefficienti sul valore del coefficiente derivato dal fit della curva a SOC uguale al SOC di riferimento.

Per semplicità non si riportano tutti i risultati, ma solo un esempio del fit ottenuto con i dati di alfa e beta ricavati dalla curva di cycle aging ad 1CP a 25°C.

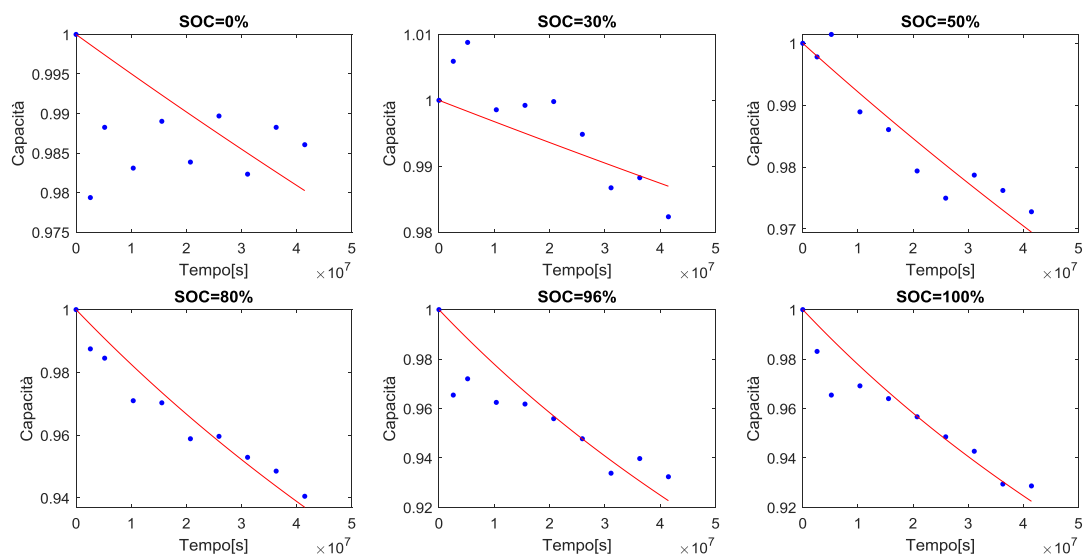
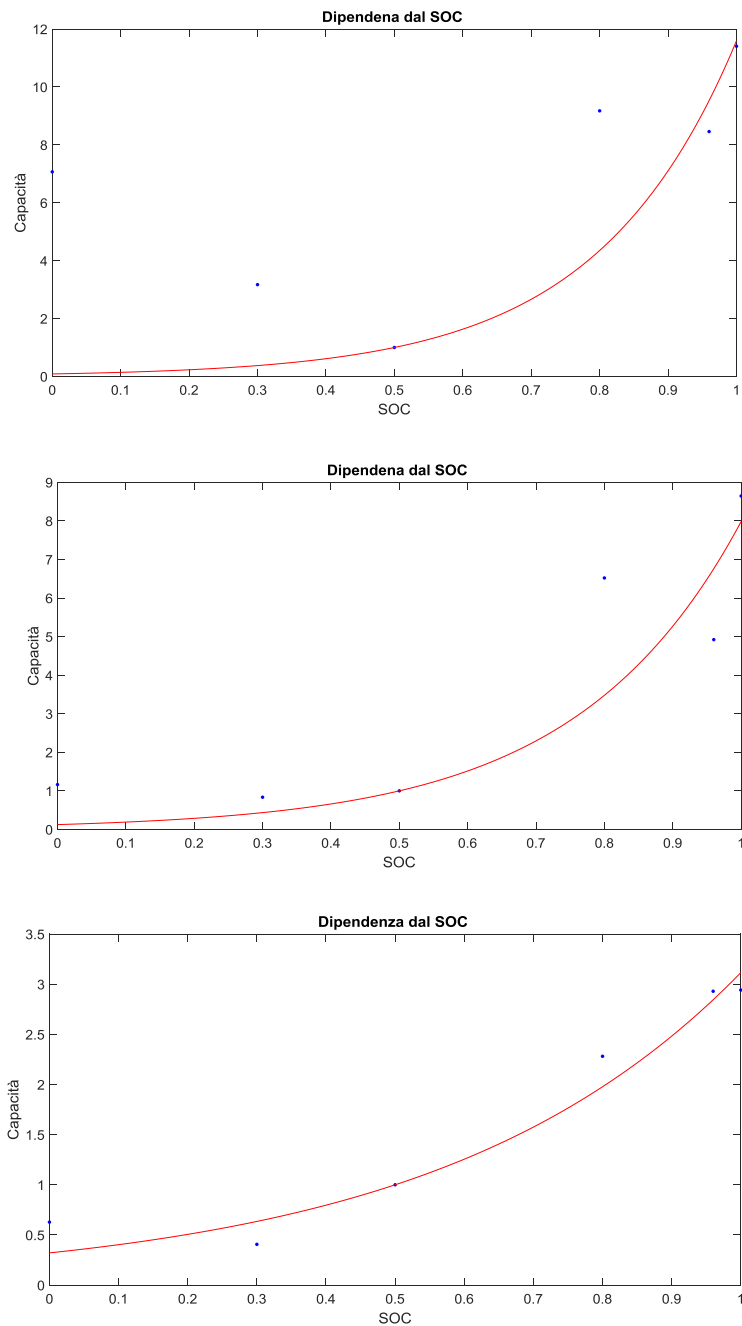


Figura 52 Esempio dei fit eseguiti dal programma per ricavare la dipendenza della degradazione dal SOC

Come si può vedere dalle immagini infatti i dati alle altre temperature sono più vicini, quindi meno distinguibili in fase di riconoscimento dei punti, e presentano valori a capacità superiore a 1, cioè maggiore di quella iniziale, probabilmente dovuta alla modalità di misura adottata e alla variazione della resistenza interna della cella. Questi punti peggiorano i risultati del fit, anche se non considerati. perciò sono stati utilizzati i dati di degradazione alla temperatura di 45°C che da risultati migliori nei fit.



**Figura 53 Esempi di curve  $S_{soc}/SOC$  utilizzando dati a diverse temperature, 25-35-45°C**

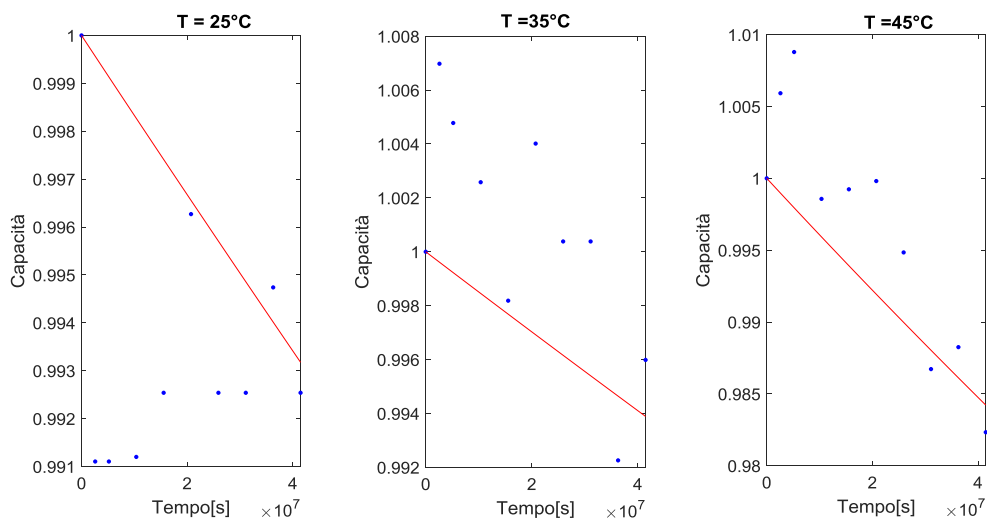
Gli altri dati necessari per questa parte sono, ovviamente il vettore dei tempi delle curve, in secondi, il SOC di riferimento, scelto a 25°C, cui si normalizzeranno i coefficienti, il vettore contenente i valori del SOC utilizzati nelle prove e la posizione del SOC di riferimento in questo vettore.

I dati che sono stati ricavati sono in linea con tale andamento, tranne per SOC molto bassi (sotto il 30%) in cui si avverte un aumento della degradazione. Secondo gli autori, tale fenomeno non è direttamente legato al SOC, bensì all'aumento della resistenza interna che andrebbe quindi ad accelerare la degradazione, comportamento non considerato nell'eq(17). Per evitare questa discrepanza, si può evitare che la batteria arrivi a quei livelli di SOC, in fase di ottimizzazione operativa.

### 8.2.3 Dipendenza dalla temperatura

Per la sezione inerente la dipendenza dalla temperatura i dati necessari sono scelti con i medesimi criteri, con l'unica differenza di considerare la temperatura al posto del SOC.

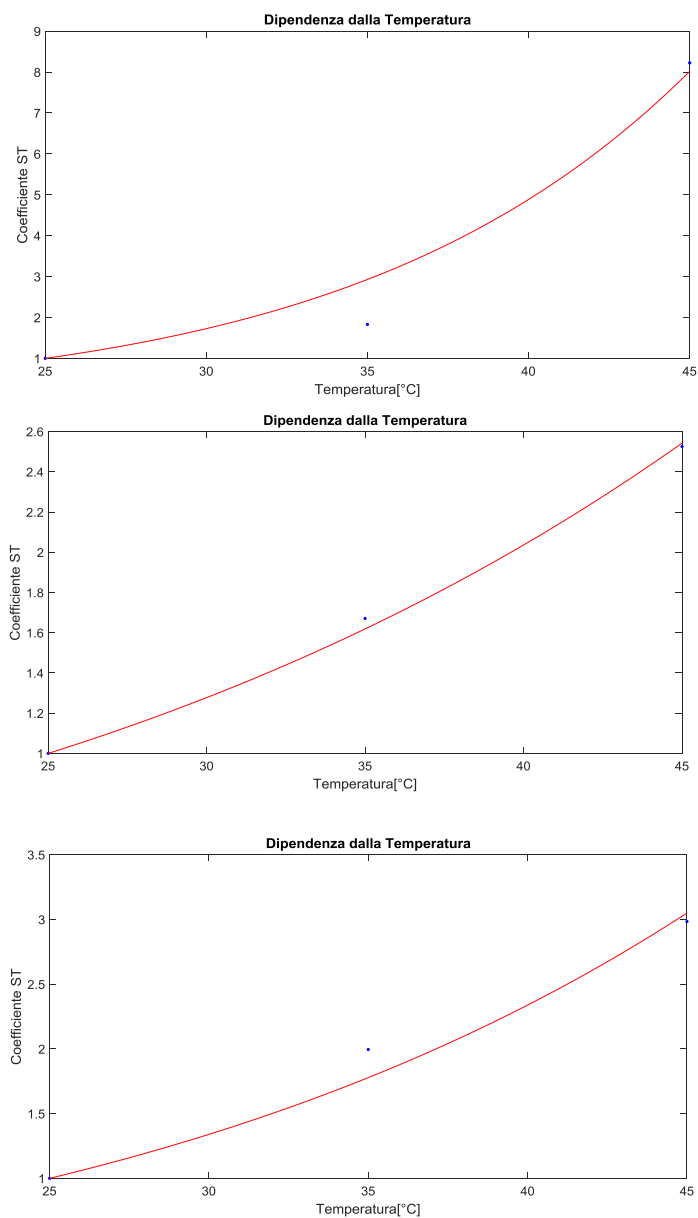
In questo caso si deve scegliere il livello di SOC dei dati da utilizzare. La scelta è più ampia del caso precedente ma visti i dati in possesso si escludono già i valori a SOC=0.



**Figura 54** Esempio dei fit eseguiti dal programma per ricostruire la dipendenza della degradazione dalla temperatura

Come nel paragrafo precedente, la serie di dati utilizzati influisce pesantemente sul risultato finale. Come si vede dalle immagini di figura 54, ottenute con medesimi  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$  utilizzati, il fit della degradazione varia secondo la serie di dati utilizzati. Il particolare andamento dei dati di calendar aging, ci impone di eliminare qualche punto per ottenere risultati accettabili

Il migliore che si è riuscito ad ottenere è con i dati ottenuti a SOC maggiori di 80%. A valori più bassi l'aging presenta infatti punti che possono andare anche al di sopra del valore della capacità di partenza, andando a ridurre notevolmente la qualità del fit. Dalle varie prove con valori diversi di  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$  si evince lo stesso trend, gli andamenti migliori sono ottenuti utilizzando i dati ottenuti a SOC pari a 80% e 100%. Le immagini seguenti danno una chiara evidenza della diversa qualità ottenuta.



**Figura 55 Esempio della curva ST/Temperatura ricavate usando dati a SOC 80%**

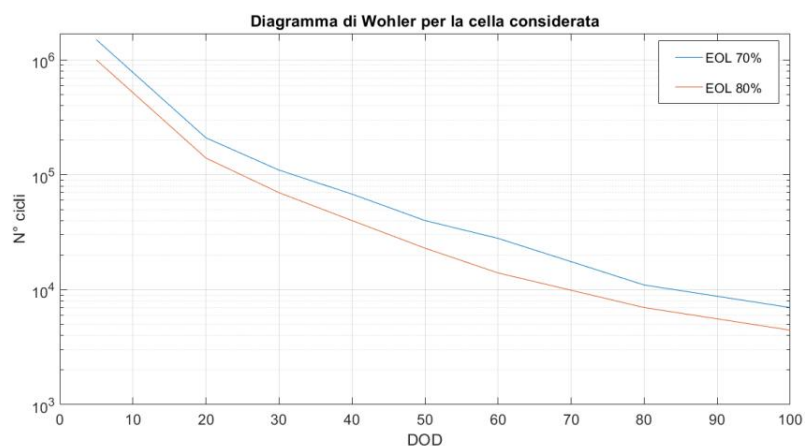
### 8.2.4 Dipendenza dal tempo

La scelta il coefficiente di dipendenza dal tempo invece viene ricavato da una curva di calendar aging scelta tra quelle disponibili, che verrà poi normalizzato rispetto ai valori di SOC e temperatura di riferimento. non abbiamo utilizzato una curva già ai valori di riferimento, più semplice ed intuitivo, per avere un grado di libertà in più nel programma che ci consente di variare più liberamente il coefficiente  $k_t$  e compensare meglio i possibili errori derivanti dai fit svolti. naturalmente non si andrà a scegliere una curva qualsiasi tra quelle di calendar aging, infatti come visto negli esempi non tutte danno un buon fit.

Tale coefficiente risulta molto importante, di fatti rappresenta la degradazione alle condizioni di riferimento, ed influisce anche sul calcolo dell'impatto della DOD. Più precisamente aiuta a ripartire la degradazione imputabile al calendar aging e quella dovuta al cycle aging, permettendo, come vedremo nel paragrafo successivo, di variare i dati in output dal modello.

### 8.2.5 Dipendenza dalla DOD

Per la determinazione dei coefficienti della curva di stress derivante dalla DOD si caricano i dati su una matrice, matrice\_dod, come pure le relative basi dei tempi, Ncicli\_DOD. ciò è necessario per utilizzare sia dati derivanti da curve di WOLER a diverse EOL(end of life), in figura, sia dati riguardanti prove di cycling a diverse DOD,più difficili da reperire, ma con risultati più affidabili.



**Figura 56** Curve di Wohler utilizzate

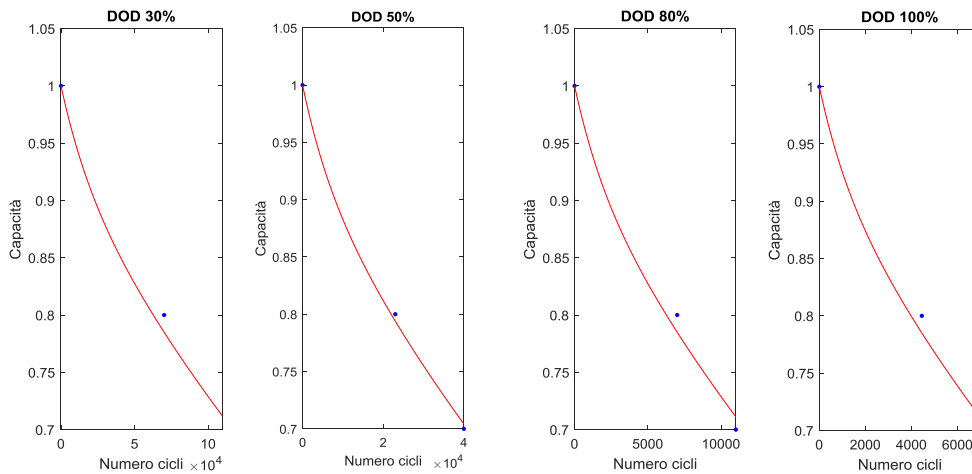
Per l'estrapolazione si necessita di altri dati quali il SOC medio, il tempo del ciclo di carica e scarica, e la temperatura media. tali dati non sono quasi mai specificati, e difficilmente reperibili, perciò per il nostro fit abbiamo impostato il SOC medio a 50%,scelta livello solitamente utilizzato in queste prove, mentre durata e temperatura media del ciclo sono stati ricavati dal modello termo-elettrico.

Nel nostro caso, i dati utilizzati sono in tabella e nell'esempio di fit seguenti.

**Tabella 9** Dati stimati e assunti delle prove di Cycle aging utilizzate per ricostruire le curve di Wohler

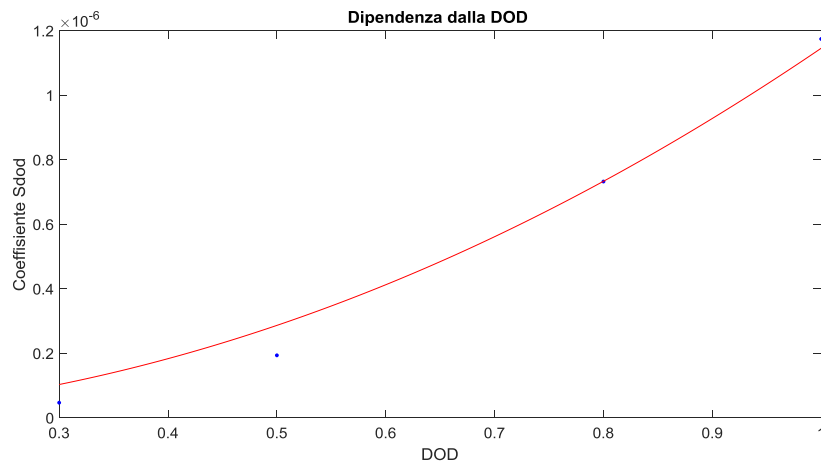
DOD%	30	50	80	100
Temperatura[°C]	27	28	29	29
SOC medio	0.5	0.5	0.5	0.5
Tempo ciclo[s]	6337	7819	10000	12848



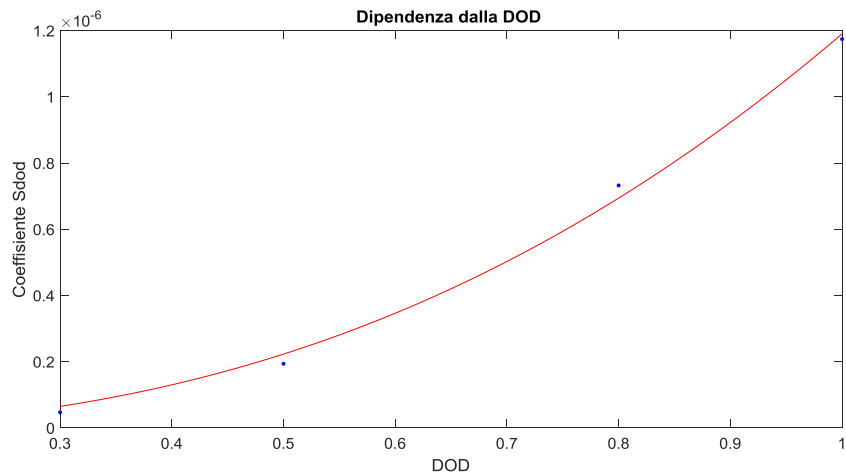


**Figura 57** Esempio dei fit eseguiti dal programma per ricavare la dipendenza della degradazione dalla DOD

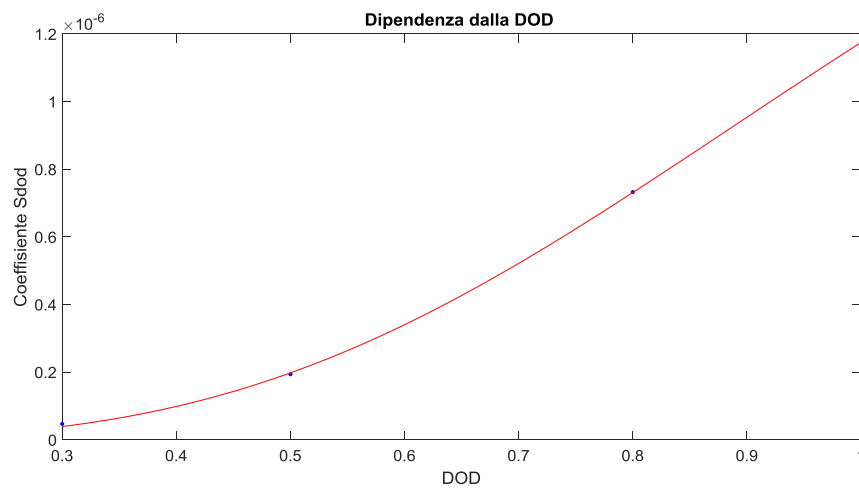
La scelta della curva per il fit del coefficiente  $S_{dod}$  in funzione della DOD è tra quelle proposte nel modello nel paragrafo 6.2.4, in particolare sulla base della chimica della cella adottata, si dovrebbe scegliere l'eq 22, ma dalle prove la 23 risulta più aderente ai dati, e perciò preferibile alle altre. E' da notare che le differenze sono comunque piccole, e la mancata coincidenza della formula alla relativa chimica è probabilmente dovuto ad errori nella valutazione dei dati di ciclo, e nelle procedure di fit. Per un confronto si mostrano le curve ricavate per le 3 funzioni date dal modello, nelle immagini 58-60.



**Figura 58** Esempio curva  $S_{dod}/DOD$  ricostruita dal programma con eq 21



**Figura 59** Esempio curva Sdod/DOD ricostruita dal programma con eq 22



**Figura 60** Esempio curva Sdod/DOD ricostruita dal programma con eq 23

A differenza dei casi precedenti, non si riscontrano scostamenti rilevanti con la variazione dei dati dei fit precedenti, a patto che i risultati di quest'ultimi siano quanto più possibile corretti. Perciò non vi è la necessità di ulteriori approfondimenti in merito

La scelta su set di coefficienti del modello di degradazione più adatta alla nostra cella verrà, discussa in seguito, comparando i risultanti delle simulazioni.

Di seguito si effettua un riepilogo dei dati da inserire nel programma:

assey e assex, come già detto sono le variabili in cui caricare i dati della curva di cycle aging di interesse.

SOCref= è il valore del SOC di riferimento;

matrice\_soc= matrice che contiene, per ogni colonna, i valori di capacità delle prove svolte a diversi valori di SOC alla stessa temperatura

tempo\_soc=base dei tempi delle prove di calendar aging inserite nella variabile matrice\_soc.

base\_soc=vettore contenente i SOC cui sono state svolte le prove di calendar aging, in ordine crescente.

ref\_soc=posizione del SOC di riferimento nel vettore base\_soc;

Tref= valore della temperatura di riferimento

matrice\_Tempe= matrice che contiene, per ogni colonna, i valori di capacità delle prove svolte a diversi valori di temperatura allo stesso SOC.

Tempo\_tempe= base dei tempi delle prove di calendar aging inserite nella variabile matrice\_Tempe.

Temperatura=vettore delle temperature alle quali sono state svolte le prove di calendar aging.

ref\_T=posizione della temperatura di riferimento nel vettore Temperatura.

matrice\_dod=matrice contenente per ogni colonna i valori di capacità delle prove di cycle aging ottenute a diverse profondità di scarica, sempre poste in valore crescente.

Ncicli\_DOD=matrice contenente per ogni colonna il numero di cicli al quale sono stati presi i valori di capacità delle prove di cycle aging, contenute nella variabile matrice\_dod.

temperatura\_curve\_dod=vettore con i valori di temperatura media di ciclo delle prove di cycle aging

soc\_medio\_curve\_dod= vettore con i valori di SOC medio delle prove di cycle aging

tempo\_ciclo\_dod == vettore con i valori di durata del ciclo di carica e scarica delle prove di cycle aging

DOD=vettore contenente i valori delle DOD a cui sono state svolte le prove di cycle aging.

curva\_ref=curva di calendar aging alla quale svolgere il fit per ricavare la dipendenza dalla

temperatura, non viene inserita anche una base dei tempi poiché si utilizza quella già caricata.

soc\_curva\_t=valore del SOC della curva inserita nella variabile curva\_ref.

tempe\_curva\_t= valore della temperatura della curva inserita nella variabile curva\_ref.

## 9 Analisi sensibilità

In questa sezione si valuterà la corretta ricostruzione dei dati di cycle aging utilizzati per l'estrapolazione dei coefficienti del modello di degradazione, valutando il set più idoneo e le possibili cause di discrepanze dei dati simulati.

Per sintesi non si riportano tutte le prove svolte, ma solo le comparazioni con 3 set di dati ritenuti i più idonei per la valutazione che si vuole svolgere.

Le curve scelte sono:

- Curva di cycle aging a CP=1 T=25° e 45°, per la valutazione del comportamento del modello con una variazione di temperatura
- Curva di cycle aging a CP=0,25 T=45°C, per la valutazione della risposta del modello a un diverso CP

Non conoscendo dati riguardanti i tempi di attesa durante i cicli, si simuleranno dei cicli con DOD=100%, con tempo di attesa di 30 minuti tra carica e scarica e di 40 minuti tra scarica e carica.

I risultati delle simulazioni sono riportati in tabella. La scelta del set di dati da utilizzare è stata ponderata sulla base di diverse simulazioni, e come già accennato nella sezione apposita, che ci hanno portato a scegliere come dati da cui estrapolare il coefficiente ST, dalle curve a SOC=80%, mentre il coefficiente Ssoc viene estratto dalle curve di calendar a T=45°.

Per la scelta del coefficiente kt, invece si è inserita nell'apposita variabile del programma, la curva di calendar aging a SOC=50% e T=45°C.

### 9.1 Sensibilità ad $\alpha_{sei}$ e $\beta_{sei}$

**Tabella 10 Test di valutazione della coppia  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$  più idonea**

Valori utilizzati nel fit		Valori di capacità simulata		
$\alpha_{sei}$	$\beta_{sei}$	T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0.25 N=1200
0.0163	120.7191	83.0612	63.1987	82.9621
0.2925	207.2	80.0627	73.3160	82.5911
0.6702	2.8055	83.4181	71.8923	86.3381
0.0732	20.86	81.5618	71.2700	84.0796
0.3748	721.6	81.3739	72.7069	84.7560
0.2204	27.7432	80.2683	72.9484	83.1465
0.0409	25.8386	82.3471	70.4725	84.7399
0.0205	170	83.1893	58.6279	80.9522
0	0	83.5553	70.9812	86.1044
Valori di riferimento		83.6893	75.967	80.088

Dai dati della tabella si evince, che le simulazioni con CP=1 sono molto conservative, mentre quelle a CP=0.25 risultano più ottimistiche.

Le possibili cause di tali discrepanze possono essere molteplici, data l'esigua quantità di dati sulle prove che sono state svolte. vi può essere un'errata valutazione del modello della degradazione, in particolare del coefficiente kt, o una differenza nei tempi di fermo o di carica e scarica, o ancora nella ricostruzione dei parametri termici della cella e della prova.

Per valutare queste ipotesi, e verificare l'impatto dei diversi parametri sul modello, si è deciso di scegliere una curva, quella evidenziata, che presenta i risultati complessivamente migliori, ed effettuare le stesse simulazioni variando prima i parametri del modello termico, poi i tempi di attesa tra le fasi attive e in fine il coefficiente kt, che ci permette di variare la ripartizione dell'impatto di calendar e cycle aging.

Da notare la prova svolta a valori azzerati, che riduce il modello ad un semplice esponenziale, con risultati però, paragonabili a quelli delle altre prove. Ciò va a riprova della forte variazione che possono avere i coefficienti, senza generare uno scostamento troppo elevato.

## 9.2 Sensibilità ai parametri termici

**Tabella 11 Test sensibilità a variazioni della capacità termica della batteria**

Valore Cp [J/Kg*K],	Valori di capacità simulata		
	T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0,25, N=1200
800	80.1004	73.6121	82.9102
900	80.1182	73.6249	82.9107
1000	80.1459	73.6302	82.9124
1100	80.1709	73.6415	82.9131
1200	80.1920	73.6510	82.9134
1300	80.2099	73.6593	82.9137

**Tabella 12 Test sensibilità a diversi valori di scambio convettivo**

Coefficiente di scambio termico convettivo h [W/m2*K].	Valori di capacità simulata		
	T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0,25, N=1200
200	82.6967	74.2970	82.9850
30	81.4309	74.1437	82.9606
20	80.8482	73.9279	82.9543
15	80.5976	73.8206	82.9402
10	80.1459	73.6302	82.9124
5	78.9427	73.1376	82.8329
1	72.7535	70.6410	81.9146

**Tabella 13 Test sensibilità a diversi valori dei tempi di riposo della cella**

Tempo tra carica e scarica-tempo tra scarica e carica [min]	Valori di capacità simulata		
	T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0,25, N=1200
20-30	80.1735	73.3552	82.6803
30-40	80.0627	73.3160	82.5911
40-60	80.0295	73.2672	82.4934
50-80	79.9653	73.2074	82.3962

**Tabella 14 Valutazione incidenza di variazione simultanea di temi di riposo e scambio termico convettivo**

Tempo tra carica e scarica-tempo tra scarica e carica [min]	Coefficiente di scambio termico convettivo h [W/m <sup>2</sup> *K].	Valori di capacità simulata		
		T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0,25, N=1200
40-60	15	80.5491	73.4597	82.5175
40-60	20	80.7976	73.5618	82.5321
50-80	15	80.4571	73.3876	82.4198
50-80	20	80.6992	73.4862	82.4342
20-30	15	80.6980	73.5892	82.7057
20-30	20	80.9766	73.7054	82.7207

I parametri che governano l'andamento della temperatura sono fondamentalmente 3, escludendo la corrente di carica/scarica, abbiamo il calore specifico, il coefficiente di scambio termico e i tempi passivi durante la ciclazione. In genere l'aumento di questi valori riduce la temperatura della cella, e come si vede dalle prove riportate in tabella, ne riduce la degradazione conseguente.

La variazione di Cp non dà differenze rilevanti, e perciò non influenza significativamente il modello. E' da precisare che data l'ignoranza di dati di temperatura delle prove di durata utilizzate per il coefficiente di degradazione S<sub>dod</sub>, l'utilizzo del modello termico per determinarne una stima, fa sì che vi sia un errore maggiore.

Lo scambio termico convettivo gioca un ruolo molto più importante. Maggiore è lo scambio minore sarà la temperatura cui la batteria si porterà durante le fasi di raffreddamento e quindi in generale una minore temperatura di lavoro, fattore notoriamente critico per le batterie. La tabella 12 è fatta andando a variare il solo parametro, e si nota come le variazioni riscontrate siano ben maggiori della tabella precedente. il campo di variazione però resta comunque limitato, avendo un basso scambio termico la mia batteria invecchierà più velocemente, mentre se avessimo un impianto di raffreddamento particolarmente potente, h=200, il guadagno non è enorme.. le fasi attive di carica e scarica sono riconducibili ad un comportamento adiabatico per la grande differenza tra le costanti termiche ed elettriche.

Le prove con tempi di riposo variati sono state fatte per lo più a verifica delle condizioni assunte dei cicli di prova per la DOD. Non avendo informazioni a riguardo abbiamo verificato se i risultati delle prove sulle 3 curve miglioravano con tempi di riposo diversi.

Le prove hanno dato esito negativo, e hanno dimostrato una elevata sensibilità alla qualità dei dati che si utilizzano, come del resto era prevedibile data la natura empirica del modello. Si mostra anche, che a differenza degli altri parametri, maggiorazione dei tempi passivi porta a una maggiore degradazione, e perciò una minore influenza sulla temperatura media, la cui diminuzione non compensa l'aumento di calendar aging.

Da ulteriori prove svolte, aumentando sia lo scambio termico sia il tempo di raffreddamento, si hanno risultati migliori. Nel complesso si nota una non elevata sensibilità dell'algoritmo ai parametri che riguardano il comportamento termico della cella. In particolare si deve considerare che le prove svolte a CP=0.25, presentano una bassissima variazione della temperatura e perciò l'aumento o diminuzione dello scambio termico non crea variazioni molto apprezzabili.

### 9.3 Sensibilità alle variazioni di kt

Ulteriori analisi vengono eseguite andando a modificare il parametro kt.

**Tabella 15 Test sensibilità a variazioni di kt**

Valori kt	Valori di capacità simulata		
	T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0,25, N=1200
5.7183*10 <sup>-12</sup>	80.0627	73.3160	82.5911
10*10 <sup>-12</sup>	80.0157	73.2822	81.8461
15*10 <sup>-12</sup>	79.9623	73.2442	81.0409
20*10 <sup>-12</sup>	79.9082	73.2057	80.2970
1*10 <sup>-12</sup>	80.1173	73.3555	83.4789

Dalle simulazioni svolte si vede come tale parametro vada in generale ad abbassare i valori ricavati in tutti i casi esso venga aumentato. ciò era atteso dato che, aumenta la degradazione dovuta al calendar aging. era anche attesa la diversa entità di diminuzione nei 3 casi considerati, la maggiore nel caso a CP=0.25, data il più elevato tempo di carica e scarica.

Si dimostra perciò un parametro di assoluta importanza nella costruzione del modello di degradazione, la cui variazione può creare variazioni di impatto notevole, visibile in tabella.

**Tabella 16 Valutazione dei risultati con variazione dei dati termici a diversi valori di kt**

Valori dei parametri variati nelle simulazioni		Valori di capacità simulata [%]		
		T=25°C, CP=1, N=3600	T=45°C, CP=1, N=3000	T=45°C, CP=0,25, N=1200
h_conv=15[W/m <sup>2</sup> *K]. Cp_cella=1100 J/Kg*K],	Kt=5.9558*10 <sup>-12</sup>	80.5759	73.4712	82.4785
	Kt=1*10 <sup>-12</sup>	80.7248	73.5820	83.4938
tempo_s_c=60[min] tempo_c_s=40[min]	Kt=10*10 <sup>-12</sup>	80.4565	73.3834	81.7150
	Kt=15*10 <sup>-12</sup>	80.3092	73.2776	80.8421

Non si è investigato sulla variazione degli altri parametri del modello di degradazione per via delle modalità di calcolo degli stessi. La dipendenza da temperatura e SOC è estrapolata in valore relativo da diversi fit, e si è visto per la temperatura che a meno degli errori nei processi di fit l'incidenza non è elevata.

Per la DOD, i coefficienti di Sdod variano in funzione del set di  $\alpha_{sei}$  e  $\beta_{sei}$  scelti, ma senza incidere significativamente sul risultato finale.

Per concludere, si è deciso di lasciare inalterati i parametri finora studiati, ottenendo nel complesso i seguenti risultati.

**Tabella 17 Ricostruzione della degradazione delle prove di cycle aging in possesso**

Curve simulate	Valori di capacità simulata [%]	Valori di riferimento [%]	Variazione
T=25°C, CP=1, N=3600	80.1594	83.6893	-3.5299
T=25°C, CP=0.5, N=3000	83.0306	88.2024	-5.1718
T=25°C, CP=0.33, N=2000	87.1714	89.7132	-2.5418
T=25°C, CP=0.25, N=1500	89.5776	91.8206	-2.243
T=45°C, CP=1, N=3000	74.8440	75.9676	-1.1236
T=45°C, CP=0.5, N=2600	73.6302	77.191	-3.5608
T=45°C, CP=0.33, N=1600	79.6853	80.204	-0.51087
T=45°C, CP=0.25, N=1200	82.5870	80.0885	2.4985

In mancanza di dati per un confronto con un impianto reale, non siamo in grado di produrre un confronto che possa validare l'algoritmo creato.

Tuttavia, i confronti di tabella 17, ci mostrano che gli errori dai valori di riferimento in generale sono negativi, quindi sottostimiamo la vita utile della batteria, e che non sono di entità tale da precludere l'utilizzo dell'algoritmo sviluppato per ulteriori analisi.



## 10 Applicazioni

Date le considerazioni fatte nel precedente capitolo, si può valutare l'utilizzo dell'algoritmo in fase di progettazione e di ottimizzazione operativa di un sistema di accumulo.

Si simulerà un impianto formato da rack di tensione media di circa 880V, con una capacità di 1 MWh circa e ad analizzarne alcuni problemi di carattere progettuale, e in particolare operativo.

Il calcolo delle celle necessarie a raggiungere tali specifiche risulta piuttosto semplice:

$$celle_{totali} = \frac{Energia_{totale} [Wh]}{Energia_{cella} [Wh]} = \frac{1000000}{233} \approx 4300 \quad (25)$$

Con questo dato poi, si può calcolare il numero di celle serie e parallelo che ci servono, considerando che la tensione media del modello di rack considerato è di circa 880V. Si procede nel seguente modo:

$$celle_{serie} = \frac{Tensione_{media\ rack} [V]}{Tensione_{media\ cella} [V]} = \frac{880}{3.7} \approx 238 \quad (26)$$

$$celle_{parallelo} = \frac{celle_{totali}}{celle_{serie}} = 18.06 \approx 19 \quad (27)$$

Sapendo che le configurazioni in commercio del rack considerato sono vendute in gruppi da 2, 3 o 4 rami parallelo, si è optato per 5 gruppi uguali, quindi un totale di 20 rami paralleli.

Avendo a che fare con un sistema termico decisamente più complesso, comprendente oltre che convezione, anche conduzione per contatto, e di cui non conosciamo le dinamiche, non si assumono variazioni rispetto alle prove svolte in precedenza. Ciò dovrebbe lasciarci in un certo margine di sicurezza, poiché anche se le celle si trovano in uno spazio più chiuso, quindi con meno superficie di scambio, vi è un sistema attivo di raffreddamento, dedicato per ogni modulo, che ne assicurerà un buon raffreddamento, probabilmente maggiore dei casi valutati nel capitolo precedente.

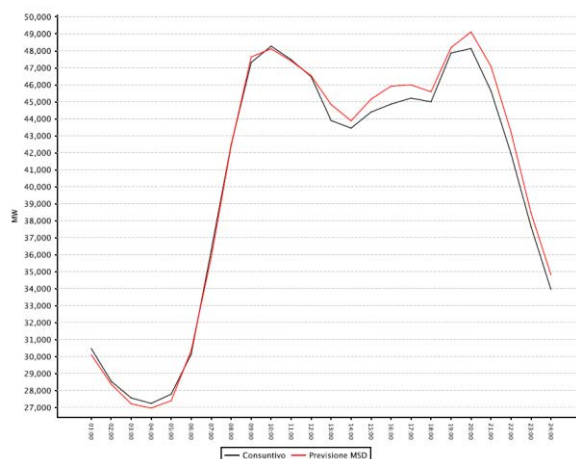


Figura 61 Curva di carico dell'Italia il 28 febbraio 2019[65]

Nelle simulazioni si useranno 2 approcci, per emulare condizioni che possiamo trovare in alcune tipologie di funzionamento, schematizzate in figura 62:

- Confronto su periodi, considerando un tempo fisso di simulazione, si considera un funzionamento da 0.5, 1, 2 cicli al giorno, che approssima un impianto di peak shifting in Italia, data la curva canonica di domanda del paese, di cui un esempio è riportato in figura 61.
- Confronto fra cicli, considerando simulazioni con tempi variabili, si andranno a comparare gli effetti dei singoli cicli, in un funzionamento più simile quindi ad una regolazione di frequenza.

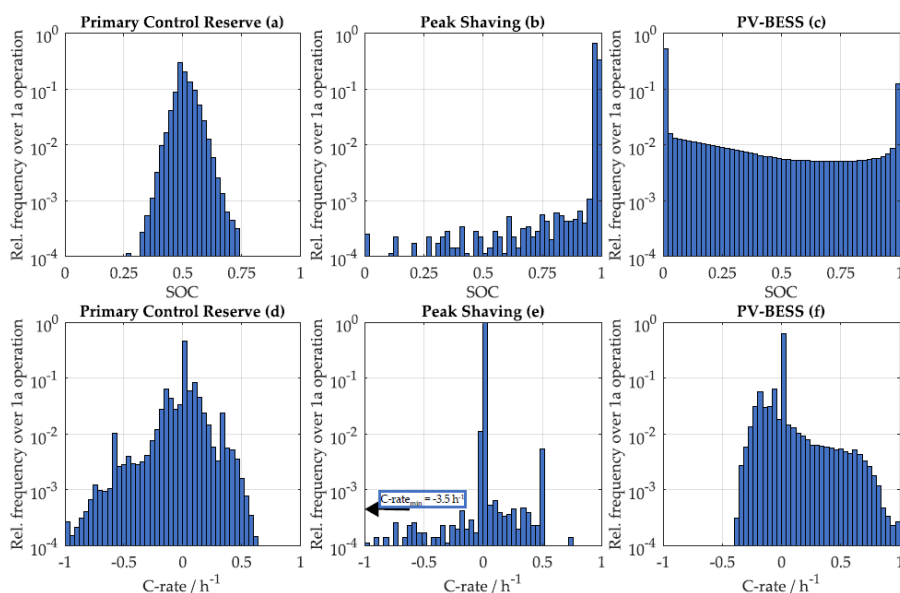


Figura 62 Esempio di distribuzione di SOC e C-rate in diverse applicazioni

## 10.1 Stima capacità

Il primo problema che andremo ad analizzare è quello espresso inizialmente da figura 1.

Si vuole valutare quindi il valore della capacità del sistema, al fine di avere, dopo un certo periodo, un valore minimo di energia residua. Per queste simulazioni si è utilizzato un approccio di tipo energetico, anche per dimostrare la versatilità dell'algoritmo. Si andrà ad imporre un profilo di carico costruito al fine di estrarre dalla batteria 1MWh di energia. Considerando una rate di carica e scarica sempre uguale a 1CP, si accorciano i tempi all'aumentare del rapporto tra energia dell'impianto ed energia residua voluta.

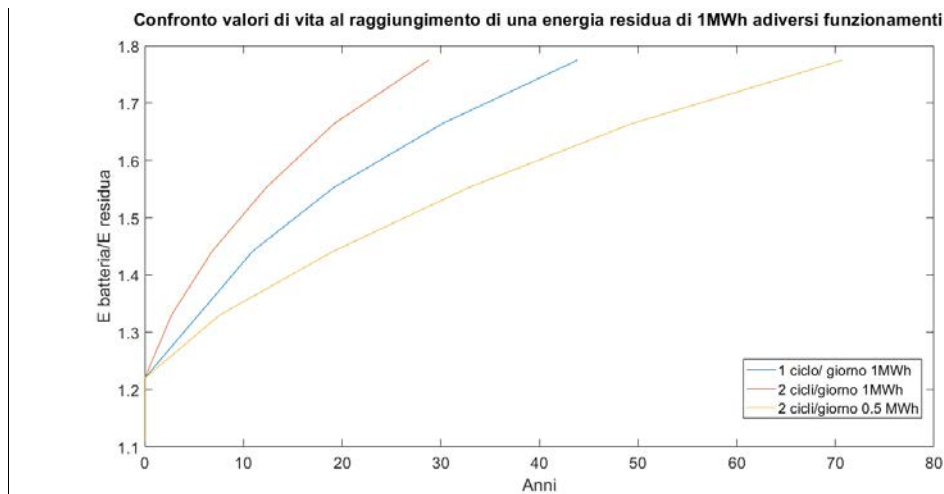
I limiti di SOC superiore ed inferiore sono stati limitati rispettivamente al 20% e 100%, per le considerazioni fatte nel paragrafo 6.2.2 inerente la dipendenza della degradazione dal SOC nel modello adottato.

I valori di dimensioni dell'impianto di accumulo invece sono variati andando a variare il numero di rami parallelo, imponendo in sequenza i valori riportati in tabella 18.

**Tabella 18 Valori di sovradimensionamento**

N° rami parallelo	Energia impianto [W]	Energia sfruttabile [W]
20	1109080	887264
22	1219988	975.9904
24	1330896	1064717
26	1441804	1153443
28	1552712	1242170
30	1663620	1330896

Dai dati in tabella si può facilmente dedurre che, imponendo un energia residua di 1MWh, nei primi 2 casi, l'energia sfruttabile è minore dell'energia che vogliamo avere al generico tempo t. Perciò sul grafico avrò un valore di tempo pari a zero, e quindi l'impianto non è in grado di soddisfare i requisiti richiesti per quei valori di capacità .



**Figura 63 Valutazione della vita utile al raggiungimento di 1MWh di energia utile residua al variare della capacità di dimensionamento a diverse condizioni di utilizzo**

Negli altri casi si vede come l'andamento sia monotono crescente, ma con un ginocchio. Ciò è sicuramente dovuto alla minore DOD che si viene a creare man mano che aumento la dimensione dell'impianto, e che quindi inciderà in maniera minore, nonostante all'aumentare della degradazione abbiamo in effetti un aumento della profondità di carica/scarica.

Inoltre si deve considerare anche che il SOH finale è diverso per ogni prova. Al variare dell'energia totale dell'impianto esso diventa:

$$SOH_{fine} = \frac{Energia\ fissata + Energia\ iniziale * 0.2}{Energia\ iniziale}$$

Che quindi cala con l'aumentare dell'energia totale dell'impianto.

Per limitare il tempo necessario ad eseguire tutte le simulazioni necessarie si è scelto di non superare l'80% di sovradimensionamento, che comunque risulta un notevole aumento.

Inoltre si deve considerare che, il modello adottato, come la maggior parte di quelli visti in letteratura, non studia la degradazione a SOH molto bassi, che subisce un incremento e che quindi ci porta a valutazioni errate.[19]

Nonostante ciò si può valutare già che il caso migliore è quello effettuato simulando 2 cicli al giorno con metà energia per ciclo, cioè 2 cicli da 500kWh. mentre il caso peggiore sembrerebbe essere il caso di 2 cicli interi al giorno.

L'analisi effettuata non valuta gli aspetti economici del dimensionamento, ma è utile per effettuare considerazioni tecniche su un possibile dimensionamento di un impianto che richieda delle specifiche di capacità ad un tempo prestabilito. Tale studio può essere esteso a pressoché qualsiasi tipologia di utilizzo, e implementando anche una valutazione di tipo economico, può essere uno strumento utile al fine del dimensionamento finale di un sistema di accumulo.

## 10.2 Ottimizzazione del funzionamento operativo

In questo paragrafo si analizzeranno diversi funzionamenti per determinare le condizioni che permettono di massimizzare l'energia scaricabile dal mio impianto nella sua vita utile, impostata al 80% di quella nominale. A differenza del caso precedente, però, non consideriamo una riduzione dell'energia utilizzabile dell'impianto del canonico 20%, poiché i cicli simulati sono impostati a DOD costante e quindi non risulterebbe utili ai fini dell'analisi limitare i valori di quest'ultima.

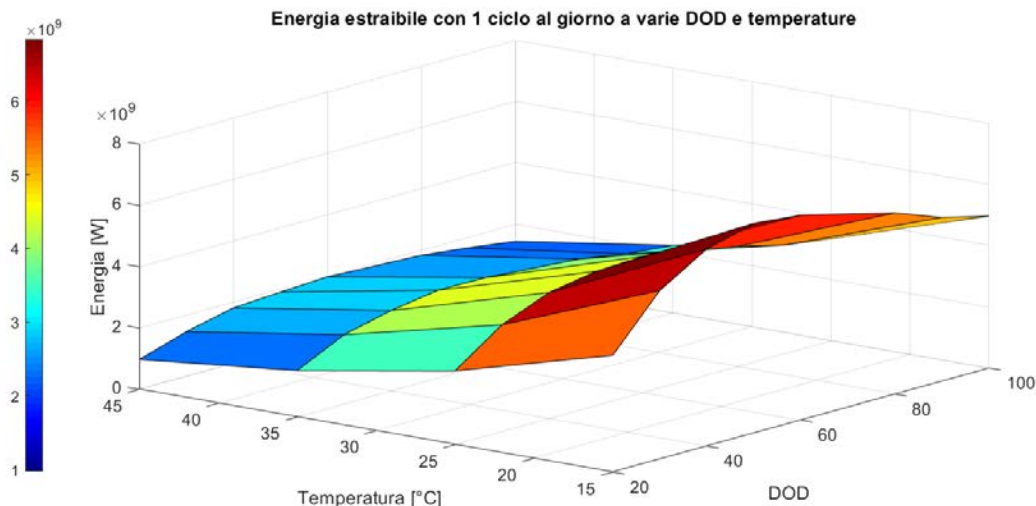
Inizialmente andremo a valutare un funzionamento di 1 ciclo al giorno a diverse DOD ma stesso C-rate, (o meglio CP-rate), settato a 1, per ovvie ragioni di tempo. Per le medesime ragioni non si sono effettuate le simulazioni con valori di risoluzione troppo bassi, poiché come abbiamo visto nel paragrafo inerente all'elaborazione, l'errore introdotto è molto piccolo.

La valutazione di ottimo sarà effettuata confrontando l'energia che si riuscirà ad estrarre dalla batteria, le cui dimensioni sono le stesse che sono state calcolate all'inizio del capitolo, prima di raggiungere la fine vita, impostata al valore di SOH=0.8.

Per questo si è modificato il programma principale, e costruendo un semplice script con ciclo for, si automatizza il processo di simulazione per ricavare i vari punti necessari.

Alche si sono eseguite le medesime procedure a temperature diverse, per valutare se vi è un comportamento diverso al variare di questo parametro, comunque di importanza fondamentale sia nell'ottimizzazione che nel progetto di un sistema di accumulo.

Di seguito si riporta un grafico che riassume i valori trovati, con relativa tabella.



**Figura 64** Confronto Energia scaricabile con funzionamento a ciclo giornaliero singolo al variare di DOD e temperatura

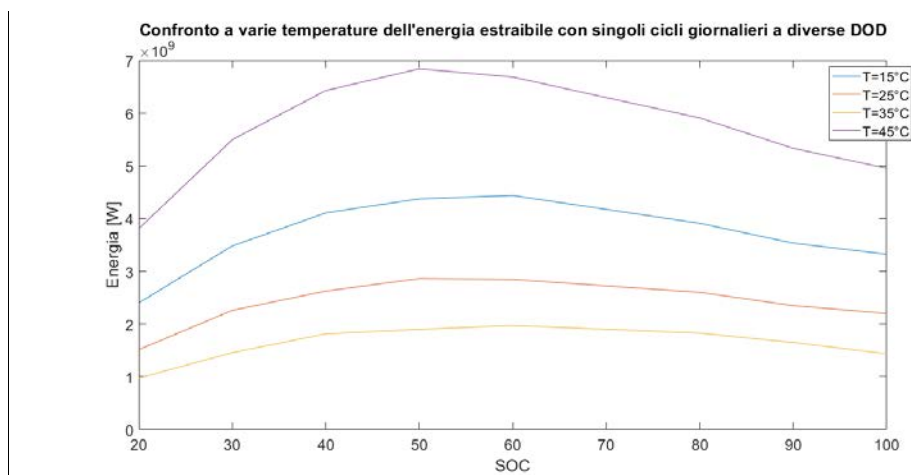
**Tabella 19** Valori delle prove riportate nel grafico

Energia estratta [GW]					
		Temperatura [°C]			
		15	25	35	45
DOD	100	4.954999746	3.324282453	2.201893493	1.435026288
	90	5.332826333	3.533713726	2.348230437	1.649078728
	80	5.908084563	3.910800926	2.601870872	1.826593144
	60	6.684055466	4.436011922	2.844174044	1.971697777
	50	6.838171375	4.374088288	2.859731972	1.897374013
	40	6.428504950	4.107046471	2.625469630	1.812883683
	30	5.495737862	3.480785964	2.258703035	1.456345271
	20	3.808211026	2.400788506	1.512661888	0.975127782

Come era presumibile, l'energia che posso scaricare dal mio impianto cala visibilmente all'aumentare della temperatura. Inoltre è distinguibile un picco, più evidente a basse temperature, compreso tra valori di profondità di scarica del 40% e 70%. ciò dice che in questo funzionamento, è più conveniente andare a fare scariche non complete per massimizzare l'output energetico nella vita utile.

Ad alti valori di DOD come è già stato più volte detto, la degradazione è molto alta e perciò a fronte di cicli molto energetici ho un numero di cicli molto basso. A basse DOD invece si ha un problema opposto; l'energia elaborata è piccola, come pure la degradazione. In questo caso, dato che le simulazioni sono fatte su base giornaliera, il calendar aging assume un ruolo di primo piano nell'aging della batteria, limitandone il numero di giorni prima di arrivare al valore di EOL desiderato.

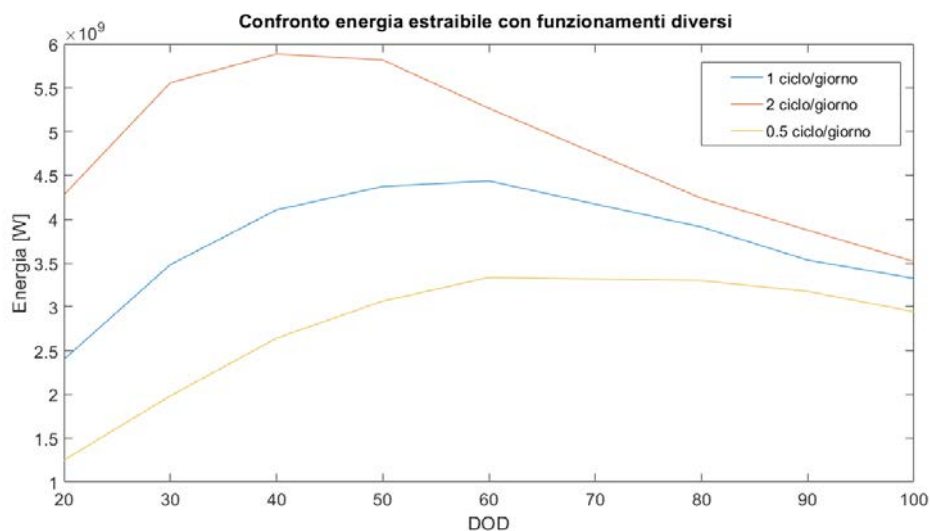
Per maggiore chiarezza si riporta una vista in sezione del precedente grafico.



**Figura 65** Confronto a varie temperature dell'energia estraibile con singoli cicli giornalieri a diverse DOD

Da notare un livellamento dell'escursione dell'energia estratta, man con l'aumentare della temperatura. La motivazione è legata al calendar aging che, a basse temperature è ridotto, mentre a valori elevati ha un impatto sempre più rilevante. D'altronde con un singolo ciclo al giorno il periodo di tempo che la batteria non lavora risulta piuttosto lungo e preponderante rispetto al tempo attivo.

Ora si va a studiare come potrebbe influenzare il ciclo di funzionamento sulla DOD di ottimizzazione.



**Figura 66** Confronto energia estraibile al variare della DOD con cicli giornalieri diversi

Mantenendo una condizione standard con  $T=25\%$ , e i medesimi tempi di fermo delle prove precedenti. Si precisa che durante le prove, i tempi passivi tra scarica e carica e viceversa non sono stati indagati poiché non hanno un impatto rilevante su simulazioni fatte su tempi fissi, la differenza infatti sarebbe solamente da ricercare nel diverso tempo passivo trascorso dalla batteria a SOC alto o basso, quindi un aumento di calendar aging che in ogni caso non modifica gli sensibilmente andamenti, ma li abbassa di un valore molto piccolo.

Il risultato ottenuto è molto interessante. All'aumentare dei cicli giornalieri, la DOD di ottimizzazione energetica si sposta verso valori più bassi. La minore degradazione che comportano questa ampiezza di cicli, che precedentemente risultava non utile, ora diventa preferibile a cicli maggiormente energetici. La diminuzione delle fasi passive, o meglio l'aumento dell'energia scambiata migliora l'efficienza di utilizzo della batteria.

L'energia estratta risulta maggiore a 2 cicli al giorno rispetto agli altri funzionamenti, ma, valutando i valori massimi, è comunque minore dell'energia che possiamo ricavare da una batteria stoccata in un ambiente a bassa temperatura, (non considerando l'aumento del fenomeno di autoscarica), a riprova dell'importanza del parametro di temperatura nella gestione di un impianto di accumulo elettrochimico.

La tendenza appena descritta è ancora più evidente andando ad effettuare simulazioni con il secondo approccio descritto precedentemente.

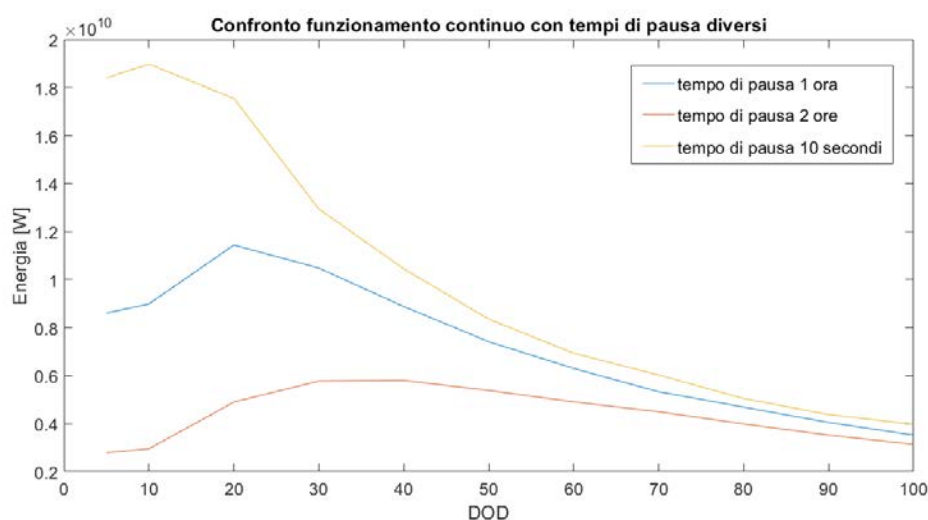


Figura 67 Confronto vari tempi di pausa con funzionamento continuo

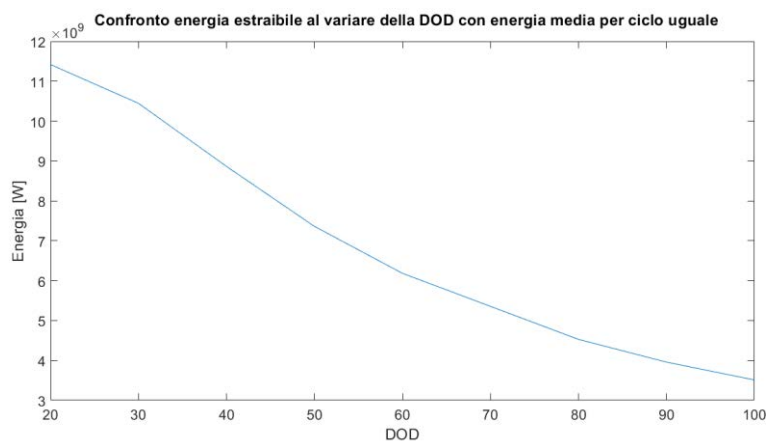
Si sono eseguite 3 prove, con tempi simmetrici di pausa tra le fasi di carica e scarica di 1 ora, 2 ore e 10 secondi. In questo caso il funzionamento simulato è continuo, e quindi non si avranno i medesimi valori di cicli/giorno come nei casi precedenti, ma valori diversi per ogni DOD. I valori scelti di tempo di attesa sono scelti in maniera arbitraria, ma ci consentono di valutare facilmente diversi aspetti.

In primo luogo si osservano i valori a DOD=100, la variazione nei 3 casi è piuttosto esigua. Come nei casi precedenti il calendar aging era marginale, a maggior ragione in queste prove risulta di impatto ancora minore.

Una nota è da fare sui valori con tempo di attesa di 10 secondi. Non ci saremmo aspettati un aumento, seppur leggero dell'energia, ma piuttosto un calo dovuto al raggiungimento di temperature molto elevate. Ciò può essere dovuto ad errate valutazioni del modello termico, o al valore di risoluzione utilizzato per eseguire le prove, che nonostante fosse basso, con più cicli consecutivi simulati in Simulink, potrebbe non aver catturato correttamente l'evoluzione della temperatura; o semplicemente il raffreddamento è abbastanza alto da limitare una crescita continua della temperatura.

A parte ciò, interessante è vedere che maggiore è il numero di cicli che riusciremmo a fare al giorno, maggiore è l'efficienza operativa, come era già stato dedotto precedentemente.

I punti di massimo, vanno da un 40% circa nel caso con 2 ore di fermo, valori confrontabili con una decina di cicli giornalieri, al 20% delle prove con un ora di pausa, al 10% nel funzionamento quasi ininterrotto di carica e scarica.



**Figura 68 Energia estraibile con cicli a DOD fissa e stessa energia**

Ulteriore conferma delle conclusioni tratte fin ora, sono date da una ulteriore simulazione eseguita a tempo di simulazione fissa e anche ad energia fissa, andando a vedere sempre l'energia estraibile a fine vita, con configurazioni:

- 1 ciclo 100%DOD
- 2 cicli 50% DOD
- 3 cicli 33% DOD
- 4 cicli 25 % DOD
- 5 cicli 20% DOD
- 10 cicli 10% DOD

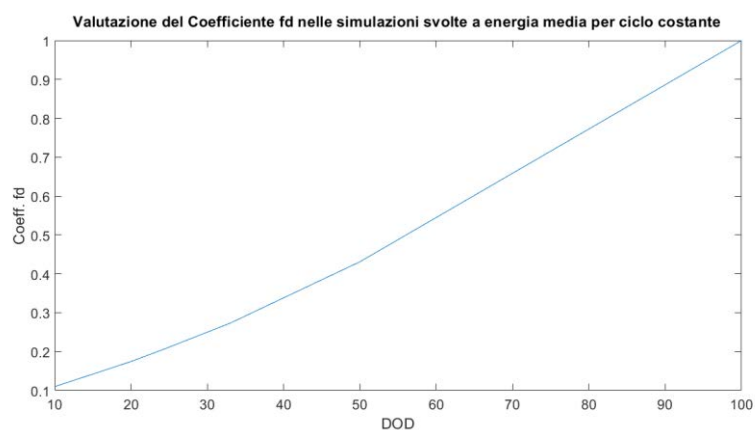
Andando a variare opportunamente i tempi di fermo si riesce ad effettuare tutte le simulazioni con lo stesso tempo totale.

Dal grafico è evidente il vantaggio di fare piccoli cicli, avendo vita lunga la batteria riesce ad elaborare più energia. Come era già stato provato in precedenza con tempi di riposo piccoli è preferibile diminuire l'ampiezza e aumentare la frequenza dei cicli, nel caso di funzionamento continuo.

Da figura si vede il coefficiente di degradazione del modello,  $f_d$ , che è stato normalizzato rispetto al valore a DOD 100%, calcolato sulla finestra di simulazione.

Nonostante il maggior numero di cicli la degradazione risulta comunque minore di una scarica profonda.



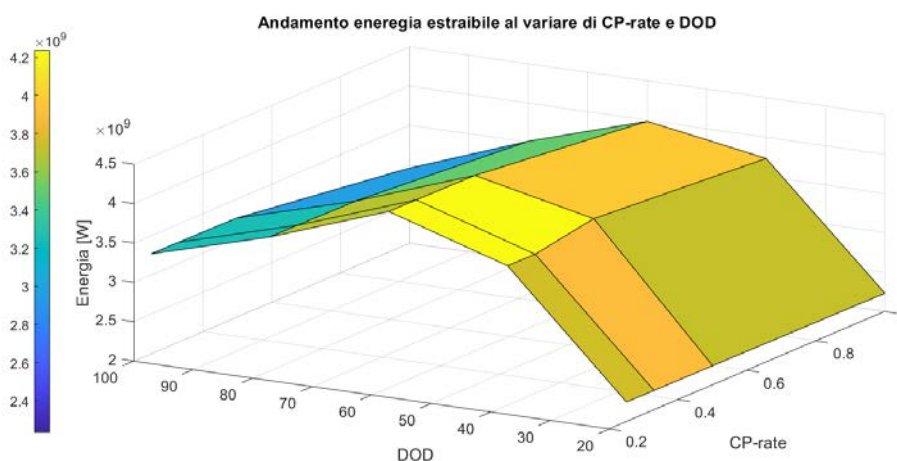


**Figura 69 Valori dei coefficienti fd alle diverse DOD a parità di energia**

A parità di energia scambiata la degradazione è minore. È evidente perciò che risulta conveniente cercare di spezzettare la stessa quantità di energia in più cicli, quando possibile, per massimizzare l'utilizzo della batteria. Bisogna però considerare che queste affermazioni sono fatte sulla base di un funzionamento ideale, e che l'algoritmo che elabora le simulazioni necessiterebbe di dati più precisi di quelli implementati.

D'altronde, qualitativamente parlando i risultati ottenuti fin ora sono piuttosto in linea con la nostra conoscenza delle batterie al litio.

Un parametro che fino ad ora abbiamo trascurato e tenuto costante, è il rate di carica e scarica. Fattore che in letteratura è ritenuto fonte di degrado a se stante, nel nostro modello non è espressamente considerata, e viene "inglobato" nel fattore di stress della temperatura. Questa è evidentemente una forzatura, evidente nelle prove di ricostruzione delle curve di cycle aging nel capitolo 9. Ma in genere abbiamo notato che vi è un andamento coerente con ciò che è descritto in letteratura, cioè aging che aumenta all'aumentare del C-rate.



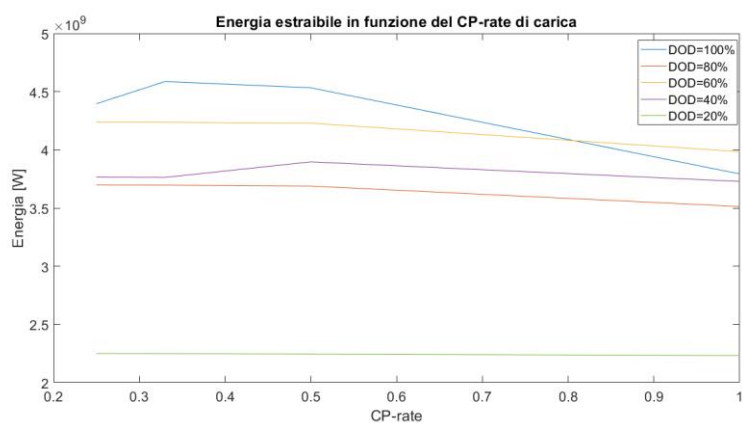
**Figura 70 Confronto energia estraibile al variare di CP-rate e DOD**

Perciò si può effettuare uno studio qualitativo sull'impatto del parametro anch'esso sull'energia estratta dalla batteria. Le prove vengono svolte nelle stesse modalità delle prove precedenti, considerando un funzionamento giornaliero di 1 e 2 cicli al giorno, considerando varie condizioni di DOD, sempre a 25°C e con tempo di pausa tra carica e scarica di 4 ore.

I dati raccolti sono schematizzati in figura 70. E' riconoscibile all'altezza del valore CP=1, l'andamento già visto con le prove fatte ad inizio paragrafo, man mano che il CP-rate diminuisce si riconosce un andamento crescente e poi calante, con un massimo intorno a CP=0.33.

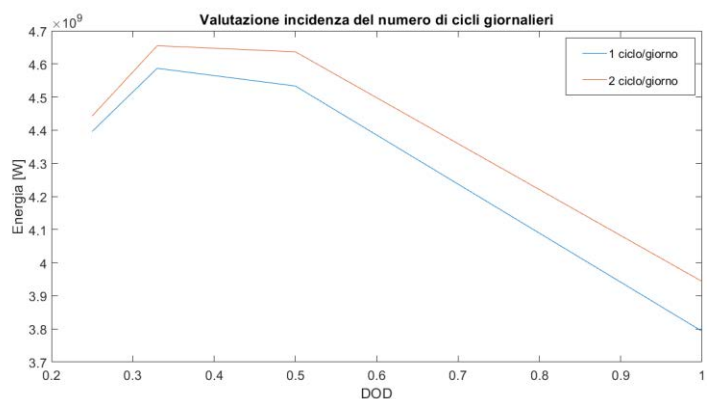
Le motivazioni dietro a questo fenomeno possono essere ricollegate, nella prima parte alle minori perdite riscontrate a valori di potenza di carica/scarica minori e che quindi nella vita utile corrispondono a minore temperatura e quindi una vita più lunga.

La parte calante invece potrebbe essere dovuta alle caratteristiche della cella in prova, con cariche molto lunghe il calendar aging prevale e ne riduce la durata totale.



**Figura 71 Energia estraibile in funzione di CP-rate**

In genere, guardando meglio la sezione riportata in figura 71, la variazione è relativamente piccola, e diventa più trascurabile man mano che la DOD cala, ovviamente per la predominanza del calendar aging.



**Figura 72 Valutazione incidenza cicli giornalieri**

Allo stesso modo si è effettuata una prova, visibile in figura 72, che valutasse l'influenza del numero di cicli giornalieri sulle tendenze valutate in precedenza. Ci si è fermati ad un confronto tra 1 e 2 cicli al giorno, poiché come è evidente, non vi è alcun effetto se non l'aumento dell'energia, per via della migliore efficienza di utilizzo.

## 11. Conclusioni

Il modello proposto in questa tesi soddisfa le esigenze di semplicità e di robustezza che erano ricercate, con la possibilità di utilizzare sia dati derivanti da simulazioni, sia dati derivanti da misure su impianti reali. L'analisi della sensibilità ha di fatto dimostrato scostamenti dai valori in condizioni prefissate, poco variabili rispetto ai parametri meno conosciuti e quindi di più difficile stima. I risultati delle simulazione presentano degli errori non trascurabili, ma data la natura dei fenomeni modellati e soprattutto l'esigua quantità dei dati in ingresso al modello, era un fatto atteso.

I margini di miglioramento vi sono, e riguardano in particolare la stima dei parametri termici ed elettrici, in particolare l'implementazione di un sistema che tenga conto dell'aumento della resistenza interna della batteria con l'invecchiamento. Un possibile lavoro futuro potrebbe essere legato a questo, o a metodi alternativi per la valutazione dei parametri necessari al modello.

La criticità più rilevante riguarda la bontà dei dati che vengono utilizzati, i quali hanno una grossa influenza sugli errori delle simulazioni svolte. Una possibile soluzione può essere quella di reperire più informazioni svolgendo le prove di vita con modalità note, anche se lunghe e costose. Tuttavia potrebbe essere più interessante, ma più complesso, utilizzare dati reali per eseguire una messa a punto dei coefficienti del modello.

L'algoritmo presenta comunque una buona stima delle tendenze di aging della cella in prova, e scalato a dimensione notevole, si è analizzato in particolare le condizioni operative di temperatura, di profondità di scarica e tempi di ciclo, che massimizzano l'output energetico lungo la vita del sistema in varie condizioni di utilizzo in varie modalità di utilizzo, simili al funzionamento di impianti di peak shaving e di regolazione di frequenza.

I risultati ottenuti sono in linea con i dati e le considerazioni presenti in letteratura, dunque si mostra uno strumento valido, benché migliorabile, per lo studio di invecchiamento di impianti di accumulo, inoltre risulta ottimo come strumento per valutare in maniera accurata il LCOS (leverized cost of storage).



## Appendice A - Programmi Matlab

### Programma per calcolo automatico coefficienti

```
%input          %assey=curva di calendar o cycle aging piu simile
ad
%un andamento doppio esponenziale
assey=;
%assex è il relativo vettore dei tempi o del numero cicli
assex=;
%SOCref= SOC di riferimento del modello di degradazione
SOCref=;
%matrice_soc= matrice con le curve di calendar aging
%ottenute a temperatura di riferimento a diversi soc
matrice_soc=
%tempo_soc=base dei tempi di matrice_soc
tempo_soc=;
%ref_soc=posizione della curva a SOC=SOCref in matrice_soc
ref_soc=;
%base_soc=vettore dei soc delle curve in matrice_soc
base_soc=
%matrice_Tempe= matrice contenente le curve di calendar
%aging ottenute a diverse temperature allo
%stesso soc di riferimento possibilmente a soc
matrice_Tempe=
%Tref= temperatura di riferimento
Tref=
%Tempo_tempe=base dei tempi della matrice matrice_tempe
Tempo_tempe=
%Temperatura=vettore delle temperature delle curve in
%matrice_tempe
Temperatura=
%ref_T=posizione di Tref nel vettore Temperatura
ref_T=

%matrice_dod=matrice delle curve di cycle aging ottenute a
%diverse profondità di scarica
matrice_dod=
%temperatura_curve_dod= vettore delle temperature delle
%prove di cycle aging delle curve in matrice_dod
temperatura_curve_dod=
%soc_medio_curve_dod=vettore del soc medio delle prove di
%cycle aging delle curve in matrice_dod
soc_medio_curve_dod=
%tempo_ciclo_dod=vettore dei tempi di ciclo delle prove di
%cycle aging delle curve in matrice_dod
tempo_ciclo_dod =
%Ncicli_DOD= matrice del numero di cicli delle curve in
%matrice_dod
Ncicli_DOD=
%DOD=vettore delle DOD presenti nelle curve in matrice_dod
DOD=
%curva_ref=curva di calendar aging a temperatura di
%riferimento e soc di riferimento
curva_ref=
%soc della curva di riferimento per il coeff di tempo
soc_curva_t=
```

```

%temperatura della curva ref per il coeff di tempo
tempe_curva_t=

%%
%definizione curve di fit e relative opzioni
fun_L0=fitttype( @(alfasei,betasei,a,x) ((alfasei/1)*exp(-
(betasei*1)*(x)*(a/10000)))+(1-alfasei/1)*exp(-(x)*(a/10000))));

%opzioni di fit
option=fitoptions(fun_L0);
option.TolFun=10^-11;
option.TolX=10^-11;
option.MaxIter=11140000;
option.DiffMinChange= 1.0000e-11;
option.DiffMaxChange= 1000;
option.MaxFunEvals=11260000;

%%
%procedura per stimare coefficienti alsafei e betasei
option.startpoint=[0.02,100,2];

coeff_L0=fit(assex,assey,fun_L0,option);
alfasei=coeff_L0.alfasei/1;
betasei=coeff_L0.betasei*1;
hold on
figure(1),plot(coeff_L0,assex,assey),title('calendar aging T=25
'),xlabel('Cicli'),ylabel('Capacità')
%%

%funzioni per fit degradaione calendar aging e cycle aging, la
differenza sta solo negli ordini di grandezza dei coefficienti
fun_L=fitttype( @(a,x) (alfasei*exp(-betasei*(x)*(a/1000000000)))+(1-
alfasei)*exp(-(x)*(a/1000000000))));
fun_Lcy=fitttype(@(a,x) (alfasei*exp(-betasei*(x)*(a/10000)))+(1-
alfasei)*exp(-(x)*(a/10000))));
%funzione dipendenza dal SOC
fun_Ssoc=fitttype( @(ksoc,x) exp(ksoc*(x-SOCref)));
%funzione dipendenza dalla temperatura @(kT,x)
fun_ST=fitttype( '(exp(kT*(x-
Tref)*(Tref+273)/(x+273)))','problem','Tref');
%funzioni di dipendenza dalla DOD da selezionare
%fun_DOD=fitttype('(((k1*1)*x^(-k2*1))+(k3*1))^-1'); %funzione
dipendenza da DOD
%fun_DOD=fitttype('(((k1/1)*x*exp((k2/1))*x))');
fun_DOD=fitttype('(k1)*x^(k2)');
%%

%SOC
%definizione start point del fit
option.startpoin=8*10^-2;
%procedimento per ricavare coefficiente kSOC per dipendenza da soc
medio
N_curve_SOC=length(matrice_soc(1,:)); %numero di curve da fittare

%%fit delle curve con la funzione di degradazione
for ii=1:N_curve_SOC

```

```

[fit_soc,stat]=fit(tempo_soc,matrice_soc(:,ii),fun_L,'exclude',matrice_soc(:,ii)>1,'startpoint',option.startpoin); %fit
    fd_soc(1,ii)=fit_soc.a/1000000000; %coefficienti di
fit
    fd_soc(2,ii)=stat.rsquare; %bontà del fit

    % grafici del fit
    %
figure(5),subplot(2,3,ii),plot(fit_soc,tempo_soc,matrice_soc(:,ii)),
title('Fit dipendena dal SOC
'),xlabel('Tempo[s]'),ylabel('Capacità')
end

%procedra per ricavare dipendena degradaione-SOC
%definiione start point del fit
option.startpoint=0.2;

fd_SOC=fd_soc(1,:)/fd_soc(1,ref_soc);%normalizzo i coefficienti di
fit
coeff_soc=fit(base_soc',fd_SOC',fun_Ssoc,option);%fit dipendenza
SOC-degradazione
ksoc=coeff_soc.ksoc; %coeff ksoc
figure(2),plot(coeff_soc,base_soc,fd_SOC),title('Dipendena dal SOC
'),xlabel('SOC'),ylabel('Capacità')

%%
%%procedimento per estrapolare dipendenza da temperatura
N_curve_Tempe=length(matrice_Tempe(1,:));
%definiione start point del fit
option.startpoin=10*10^-3;
for ii=1:N_curve_Tempe

[fit_Tempe,stat]=fit(Tempo_tempe,matrice_Tempe(:,ii),fun_L,option);%
fit
    fd_Tempe(1,ii)=fit_Tempe.a/1000000000; %coeff del fit
    fd_Tempe(2,ii)=stat.rsquare; %bontà del fit

    %
figure(6),subplot(1,3,ii),plot(fit_Tempe,Tempo_tempe,matrice_Tempe(:,ii)),title('T '),xlabel('Tempo[s]'),ylabel('Capacità')
end

%normalizzazione coeff di temperatura
fdref=fd_Tempe(1,ref_T);
fd_tempe=(fd_Tempe(1,:)/fdref)';
%fit dipendenza temperatura-degradazione
coeff_Tempe=fit(Temperatura',fd_tempe,fun_ST,'problem',Tref,'startpo
int',1);
kT=coeff_Tempe.kT; %coeff kT

figure(3),plot(coeff_Tempe,Temperatura,fd_tempe),title('Dipendenza
dalla Temperatura'),xlabel('Temperatura[°C]'),ylabel('Coefficiente
ST')
%%
%dipendenza dal tempo

```

```

sT=(exp(kT*(tempe_curva_t-Tref)*(Tref+273)/(tempe_curva_t+273)));
ssoc=exp(ksoc*(soc_curva_t-SOCref));

coef_tempo=fit(tempo_soc,curva_ref,fun_L,'exclude',curva_ref>1,'start
tpoint',0.2);

kt=(coef_tempo.a/1000000000)/(sT*ssoc);
%%
%%DOD
N_curve_DOD=length(matrice_dod(1,:));

for ii=1:N_curve_DOD

[fit_dod,stat]=fit(Ncicli_DOD(:,ii),matrice_dod(:,ii),fun_Lcy,'start
point',0.01); %fit
    fd_dod(1,ii)=fit_dod.a/10000;    %coeff del fit
    fd_dod(2,ii)=stat.rsquare;      %bontà del fit

    Tdod=temperatura_curve_dod(ii); %temperatura dell'i-esimo cycle
aging
    STdod=exp(kT*(Tdod-Tref)*((Tref+273)/(Tdod+273)));%relativo
coefficiente
    SOCdod=soc_medio_curve_dod(ii);    %soc medio dell'i-esimo
cycle aging
    Ssoc_dod=exp(ksoc*(SOCdod-SOCref)); %relativo coefficiente
    Stdod=kt*tempo_ciclo_dod(ii);      %incidenza del tempo

    %si isola il contributo della sola DOD riportandola ai valori di
riferimento
    SDOD(ii)=((fd_dod(1,ii)/(STdod*Ssoc_dod))-Stdod);

figure(7),subplot(1,N_curve_DOD,ii),plot(fit_dod,Ncicli_DOD(:,ii),ma
trice_dod(:,ii)),title('DOD '),xlabel('Numero
cicli'),ylabel('Capacità')

end

%definizione start point del fit
option.startpoint=[0.001,3 ];
%fit dipendenza DOD-degradazione
[coeff_DOD,stat]=fit(DOD,SDOD,fun_DOD,option);
%coefficienti per il modello di degradazione
kDOD1=coeff_DOD.k1*1;
kDOD2=coeff_DOD.k2*1;

figure(4),plot(coeff_DOD,DOD,SDOD),title('Dipendenza dalla DOD
'),xlabel('DOD'),ylabel('Coeffisiente Sdod')

save('dati_modello_degradazione.mat','ksoc','kt','kT','kDOD1','kDOD2
','alfasei','betasei','Tref','SOCref');

```



## Main

```
clear all
tic
%%
% DATI del modello di degradazione della capacità della batteria, e
della
% batteria
load('dati_modello_degradazione.mat');

load('parametri_batteria.mat');
%% dati per generatore di cicli simmetrici
SOC_max=1; %SOC massima
SOC_min=0.002; %SOC minimo
SOC_ini=0.0; %SOC iniziale
tempo_s_c=40*60; %tempo tra scarica e carica
tempo_c_s=30*60; %tempo tra carica e scarica

cicli=1; %cicli da simulare in simulink
risoluzione=300; % risoluzione della simulazione
n_cicli_sim=3000; % cicli da
simulare
n_iterazioni=ceil(n_cicli_sim/(risoluzione*cicli)); % iterazioni del
modello
tempo_sim=4*3600*cicli*4*4; %tempo di simulazione
Pnom=Pnom_cella*n_parallelo*n_serie; %potenza nominale [w]
CP=1; %costant power rate
potenza_charge=Pnom*CP; %potenza in carica
potenza_discharge=Pnom*CP; %potenza in scarica
%%
T_ambiente = 45; %temperatura ambientale
T_init=45; %temperatura iniziale della cella

% azzeramento valori totali dei coefficienti di degradazione
sumfdl=0;
sumfdt=0;

for j=1:n_iterazioni
    j
    %azzeramento dei vettori di SOC, temperatura e potenza
    vettore_SOC=[];
    vettore_temperatura=[];
    potenza_out=[];
    %inizializzazione problema
    %capacita.mat file dove si salvano i dati per il ciclo successivo
    if exist('Capacità.mat')==0
        Cactual=InitCapacity;%la capacità iniziale della batteria=a
        capacità nominale della batteria
        N_cicli_eq=0;
        tempo_fin=0;
        ttot=0;
        sumfdl=0;
        sumfdt=0;
    else
```

```

        load Capacità.mat
        Cactual=Capacita(end); %vettore capacità della simulazione
precedente
        T_init=T_finale;
        N_cicli_eq=N_cicli_eq;%
        SOC_ini=SOC_fin;
    end

    %%
    % avviamento simulazione,richiamando Simulink
    sim Modello_batteria_cicli_simmetrici;

    % output modello
    vettore_SOC_1=SOCLINE.signals.values(:,2);
    %vettore SOC

    vettore_temperatura_1=SOCLINE.signals.values(:,1);
    %vettore temperatura cella
    potenza_out_1=SOCLINE.signals.values(:,5); %potenza in uscita

    for iii=1:risoluzione
        vettore_SOC=[ vettore_SOC;vettore_SOC_1];
    %vettore SOC replicato
        vettore_temperatura=[
vettore_temperatura;vettore_temperatura_1];%vettore temperatura
        cella replicato
        potenza_out=[potenza_out;potenza_out_1];
    %potenza in uscita replicato
    end
        vettore_tempo=[1:length(vettore_SOC)]'+tempo_fin;
    %vettore tempo

    % separaione calendar e cycle aging
    run estrazione_tempi;
    ttot=vettore_tempo(end);
    %%
    % applicazione modello di degradazione
    run('degradazione_batteria.m');

    %%
    %salvo valori per prossimo ciclo di simulazione
    T_finale=vettore_temperatura(end);
    SOC_fin=vettore_SOC(end);
    tempo_fin=ttot-1;

    save('Capacità.mat','Capacita','T_finale','N_cicli_eq','SOC_fin','te
mpo_fin','aging','sumfd1','sumfdt','controllo')
        disp(Capacita(end)*100/63)

    end
    toc
    plot([0,aging.N],[100,Capacita*100/63])

```

## Estrazione tempi

```
% estrazione matrice con tempi di stato costante

tempo_potenza= vettore_tempo;
Energia(j)=sum(potenza_out)/3600; %Wh

r=[potenza_out;10];
c=[tempo_potenza;tempo_potenza(end)+1];

k=length(r);
%creazione della matrice ridotta finale che contiene
% sulla 1° riga gli stati costanti, con relativi valori
% e 0 quando lo stato è variato
%nella 2° contiene il vettore tempo
rr=[];
for i=1:k
    if abs(r(i))<1 % fascia sotto la quale non si consitera piu la
        rr(i)=0;
    else
        rr(i)=r(i);
    end
end

finale=[rr;c'];

vvv=[];
vettore=[];
% si va a creare la matrice composta da vettori colonna affiancati
% composizione del vettore:
%                               valore dello stato costante
%                               tempo iniziale
%                               tempo finale
kkk=1;
df=1;
for i=1:k-1;

    if finale(1,i)==0
        kkk=i;
        if finale(1,i)==finale(1,1+i);
            else

                sec=[finale(2,kkk); finale(2,kk)];
                val=finale(1,i);
                fun=[val;sec];
                vettore(:,df) =[fun];
                df=df+1;

            end
        else
            kkk=i+1;
```

```

        end
    end
    if exist('vettore')==0
        disp('non ci sono periodi di solo calendar aging')
    else
        ss=length(vettore(1,:));
        iii=1;
        for i=1:ss
            if vettore(3,i)-vettore(2,i)<5
            else
                vvv(:,iii)=vettore(:,i);
                iii=iii+1;
            end
        end
    end
    end
    %calcolo vettore modificato del SOC
    Dvvv=length(vvv(1,:));

    if vvv(2,1)==0
        vvv(2,1)=1;
    end

    k=1;
    ass=[];
    as=[];
    for i=1:Dvvv
        % ass=[];
        % as(k:(length(ass)+k-1))=ass;
        as=[as, vvv(2,i)-tempo_fin:vvv(3,i)-tempo_fin];
        %k=length(ass)+k;
    end

    if as(1)==0
        as(1)=1;
    end

    % vettore modificato del SOC
    SOC_modificato=[vettore_SOC];
    SOC_modificato(as,:)=[]; %tolgo i periodi in cui la potenza è nulla
    temperatura_cycle= vettore_temperatura;
    temperatura_cycle(as,:)=[];
    tempo_modificato=[1:(length(SOC_modificato(:,1)))]+tempo_fin;

```

## Degradazione\_batteria

```
if length(SOC_modificato)==0; %se vi è solo calendar agng questo
pezzo permette di continuare la simulazioni senza errori
    rain_mat=[0;0;0;0;0];
else

    %APPLICAZIONE ALGORITMO RAINFLOW
    [xxx,ttt]=sig2ext(SOC_modificato,tempo_modificato);
    rain_mat=rainflow(xxx,ttt);
%rf(1,:) Cycles amplitude,
%rf(2,:) Cycles mean value,
%rf(3,:) Number of cycles (0.5 or 1.0),
%rf(4,:) Begining time (when input includes dt or extt data),
%rf(5,:) Cycle period (when input includes dt or extt data),
% applicazione modello di degradazione

    D_rain_mat=length(rain_mat(1,:));

    % cycle aging

    for i=1:D_rain_mat

        %definizioni variabili
        SOC=rain_mat(2,i);
        t=rain_mat(5,i);
        N=rain_mat(3,i);
        DOD=rain_mat(1,i)*2;
        Crate=DOD*3600*2/t;
        %temperatura media sul ciclo

        T=(sum(temperatura_cycle(rain_mat(4,i)-
tempo_fin:(rain_mat(4,i)-
tempo_fin+(rain_mat(5,i)*rain_mat(3,i)))))/length(temperatura_cycle
(rain_mat(4,i)-tempo_fin:(rain_mat(4,i)-
tempo_fin+(rain_mat(5,i)*rain_mat(3,i)))));
        %fattori di stress

        STEMP=exp(kT*( (T-Tref)*( (Tref+273)/(T+273) ) ) );
        SSOC=exp(ksoc*(SOC-SOCref));
        STIME=kt*t;
        %SDOD= ( ( (kDOD1)*DOD^(-kDOD2))+(kDOD3) ) ^-1 ;
        %SDOD= ( ( (kDOD1)*DOD*exp(-kDOD2*1)*DOD) );
        SDOD=(kDOD1*DOD^(kDOD2));
        %coefficienti linearizzati
        fd1=(SDOD+STIME)*SSOC*STEMP;
        sumfd1=sumfd1+N*fd1;
        %vita persa
        N_cicli_eq=N_cicli_eq+N;
        controllo.fd1(i,j)=fd1;
        controllo.tempciclo(i,j)=T;
        controllo.ncicli(i,j)=N_cicli_eq;
    end
end
```

```

for i=1:Dvkv

    % definizioni variabili SOC tempo e temperatura
    SOC=vettore_SOC(vvv(2,i)-tempo_fin);

    t=vvv(3,i)-vvv(2,i);

    T=(sum(vettore_temperatura(vvv(2,i)-tempo_fin:vvv(3,i)-
tempo_fin))/(length(vettore_temperatura(vvv(2,i)-tempo_fin:vvv(3,i)-
tempo_fin))));
    %fattori di stress

    STEMP=exp(kT*((T-Tref)*((Tref+273)/(T+273))));
    SSOC=exp(ksoc*(SOC-SOCref));
    STIME=kt*t;
    %coefficienti linearizzati
    fdt=(STIME)*SSOC*STEMP;
    sumfdt=sumfdt+fdt;
    controllo.fdt(i,j)=fdt;
    controllo.tempciclo_cal(i,j)=T;

end

sumfd=sumfdt+sumfd1;

aging.L(j)=1-alfasei*exp((-betasei*sumfd)-(1-alfasei)*exp(-
sumfd));
aging.N(j)=N_cicli_eq;
aging.t(j)=ttot;

Capacita(j)=InitCapacity*(1-aging.L(j));

```

## Appendice B - Function presenti nel modello Simulink

### Programma per passaggio da carica CP o CV a carica CV.

```
function state = fcn(potenza,tensione,tensione_limite)

% controllo la carica a tensione costante mandando un segnale allo
switch
% quando la tensione raggiunge la tensione limite
if tensione>=tensione_limite
state=1;                               %stato 1 carica tensione
costante                               %stato -1 carica corrente
costante
else
state=-1;
end
%disattivo la parte CV quando non sono in carica
if potenza>=0
state=-1;
end
end
```

### Programma che limita la potenza di comando

```
function potenza = fcn(pot_in,Pout,limit)
potenza=pot_in;
% se potenza in uscita della cella è minore(perche negativa in
carica) del
% limite(anch'esso negativo) la potenza in uscita viene limitata al
valore
% del limite
if Pout<=limit
potenza=limit;
end
end
```

## Programma del generatore di cicli simmetrici

```
function
[ibatt, stop_sim, State, scarica_carica_out, carica_scarica_out,
t_scarica_carica_out, t_carica_scarica_out, memo_out] =
fcn(SOC, Idis, Ich, Soc_max, Soc_min, tempo_s_c, tempo_c_s, cicli, Stateprev
, scarica_carica_in, carica_scarica_in, t_scarica_carica_in, t_carica_sc
arica_in, memo_in)

stop_sim=0; %segnale di fine simulazione
State=Stateprev; %memoria stato carica/scarica
scarica_carica_out=scarica_carica_in;%memoria fine scarica
carica_scarica_out=carica_scarica_in;%memoria fine carica
memo_out=memo_in; %memoria contatore cicli

if ( Stateprev==1) %stato=1 è scarica
    ibatt=Idis; % è l'uscita del generatore di cicli
else
    ibatt=0;
end
if ( Stateprev==0) %stato=0 è carica
    ibatt=-Ich;
end
% se sono in scarica e raggiungo il soc minimo
if(Stateprev==1 && SOC<=Soc_min)
    scarica_carica_out=1; %memoria in uscita di fine scarica
end
if t_scarica_carica_in==tempo_s_c %quando il contatore = limite
    State=0; %impongo lo stato di carica in uscita
    scarica_carica_out=0; %resetto memoria fine scarica
    memo_out=memo_in+0.5; %conto mezzo ciclo
end
if scarica_carica_in==1 %a scarica finita impongo uscita zero
    ibatt=0;
    t_scarica_carica_out=t_scarica_carica_in+1; %contatore tempo
    else % pausa scarica
    t_scarica_carica_out=0; %se la scarica NON è finita
end %resetto il contatore
%se sono in carica e raggiungo il soc massimo
if(Stateprev==0 && SOC>=Soc_max)
    carica_scarica_out=1; %memoria in uscita fine carica
end
if t_carica_scarica_in==tempo_c_s %quando il contatore=limite
    State=1; %resetto lo stato di scarica
carica_scarica_out=0; %resetto memoria pausa carica
    memo_out=memo_in+0.5; %conto mezzo ciclo
end
if carica_scarica_in==1 %se sono in fine carica
    ibatt=0; %azzerò uscita
    t_carica_scarica_out=t_carica_scarica_in+1;%inizializzo
    else %contatore pausa carica
    t_carica_scarica_out=0; %se la carica NON è finita
end %resetto il contatore

if memo_in==cicli %se il conto dei cicli è uguale alla
    stop_sim=1; %risoluzione impostata
end %termino simulazione
```



## Bibliografia

- [1] A. Ahmadian, M. Sedghi, A. Elkamel, M. Fowler, and M. Aliakbar Golkar, "Plug-in electric vehicle batteries degradation modeling for smart grid studies: Review, assessment and conceptual framework," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 2609–2624, 2018.
- [2] M. Aneke and M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review," *Appl. Energy*, vol. 179, pp. 350–377, 2016.
- [3] S. Pelletier, O. Jabali, G. Laporte, and M. Veneroni, "Battery degradation and behaviour for electric vehicles: Review and numerical analyses of several models," *Transp. Res. Part B Methodol.*, vol. 103, pp. 158–187, 2017.
- [4] D. Deng, "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges," *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, 2015.
- [5] M. Taylor, "Battery Storage Accelerating the Energy Transition," *IRENA*, no. May. 2017.
- [6] A. Ulvestad, "A Brief Review of Current Lithium Ion Battery Technology and Potential Solid State Battery Technologies," 2018.
- [7] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [8] P. Miller, "Automotive lithium-ion batteries," *JOHNSON MATTHEY Technol. Rev.*, vol. 59, no. 1, pp. 4–13, 2015.
- [9] M. A. H. and M. M. H. and A. H. and Y. Y. P. J. Ker, "State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations," *IEEE Access*, vol. 6, pp. 19362–19378, 2018.
- [10] "Battery University," 2019. [Online]. Available: [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion).
- [11] Z. Chen, I. Belharouak, Y. K. Sun, and K. Amine, "Titanium-based anode materials for safe lithium-ion batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 959–969, 2013.
- [12] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, and L. Liu, "A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 91–100, 2014.
- [13] C. K. Chan *et al.*, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 31–5, 2008.
- [14] K. Amine, R. Kanno, and Y. Tzeng, "Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions," *MRS Bull.*, vol. 39, no. 5, pp. 395–401, 2014.
- [15] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, 2010.
- [16] H. C. Hesse, M. Schimpe, D. Kucevic, and A. Jossen, *Lithium-ion battery storage for the grid - A review of stationary battery storage system design tailored for applications in modern power grids*, vol. 10, no. 12. 2017.
- [17] M. Dubarry, N. Qin, and P. Brooker, "Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 9, pp. 106–113, 2018.
- [18] S. Ten, C. Hoedemaker, and S. C. Hoedemaker, "Battery aging in full electric ships."
- [19] G. Andersson, B. Xu, A. Oudalov, D. S. Kirschen, and A. Ulbig, "Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment," *IEEE Trans. Smart Grid*, vol. 9, no. 2, pp. 1131–1140, 2016.
- [20] M. Chen and G. A. Rincon-Mora, "Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting," *Ieee Trans. Energy Convers.*, vol. 21, no. 2, pp. 504–511, 2006.
- [21] L. Lam, P. Bauer, and E. Kelder, "A practical circuit-based model for Li-ion battery cells in electric vehicle applications," *INTELEC, Int. Telecommun. Energy Conf.*, pp. 1–9, 2011.
- [22] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, and C. Wang, "Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles," *J. Chem.*, vol. 2015, pp. 1–11, 2015.
- [23] A. H. J. Vetter a, \* ,P.Nov'aka, M.R. Wagnerb,C.Veit b, K.-C. M"oller b, J.O. Besenhardb, M. Winter b, M. Wohlfahrt-Mehrens c, C. Vogler c, 1, "Aging mechanisms in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 2, pp. 269–281, 2005.

- [24] A. I. Stroe, D. L. Stroe, V. Knap, M. Swierczynski, and R. Teodorescu, "Accelerated Lifetime Testing of High Power Lithium Titanate Oxide Batteries," *2018 IEEE Energy Convers. Congr. Expo. ECCE 2018*, pp. 3857–3863, 2018.
- [25] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, and K. Amine, "Performance Degradation and Gassing of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Lithium-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, pp. A1165–A1170, 2012.
- [26] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, and C. Delacourt, "Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 3, p. A145, 2009.
- [27] Q. Badey, G. Cherouvrier, Y. Reynier, J.-M. Duffault, and S. Franger, "Ageing forecast of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles," *Curr. Top. Electrochem.*, no. January 2011, pp. 65–79, 2011.
- [28] K. A. Smith, C. D. Rahn, and C. Wang, "Model-Based Electrochemical Estimation of Lithium Ion Batteries," no. 1, pp. 714–719, 2008.
- [29] T. R. Tanim, C. D. Rahn, and C.-Y. Wang, "A Temperature Dependent, Single Particle, Lithium Ion Cell Model Including Electrolyte Diffusion," *J. Dyn. Syst. Meas. Control*, vol. 137, no. 1, p. 011005, 2014.
- [30] A. Lamorgese, R. Mauri, and B. Tellini, "Electrochemical-thermal P2D aging model of a LiCoO<sub>2</sub>/graphite cell: Capacity fade simulations," *J. Energy Storage*, vol. 20, no. August, pp. 289–297, 2018.
- [31] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets, and M. Lacroix, "Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 327, pp. 44–55, 2016.
- [32] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, and R. E. White, "Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 620–628, 2006.
- [33] M. Ecker *et al.*, "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data," *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 248–257, 2012.
- [34] I. Baghdadi, O. Briat, J. Y. Deléage, P. Gyan, and J. M. Vinassa, "Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach," *J. Power Sources*, vol. 325, pp. 273–285, 2016.
- [35] Y. Cui *et al.*, "Multi-stress factor model for cycle lifetime prediction of lithium ion batteries with shallow-depth discharge," *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 123–132, 2015.
- [36] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, "Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture," *J. Power Sources*, vol. 300, pp. 112–122, 2015.
- [37] H. Wenzl, A. Haubrock, and H. P. Beck, "Degradation of lithium ion batteries under complex conditions of use," *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, vol. 227, no. 1, pp. 57–71, 2013.
- [38] J. Wang *et al.*, "Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3942–3948, 2011.
- [39] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, "Calendar ageing analysis of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 45–57, 2014.
- [40] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, "Cycle ageing analysis of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 573–587, 2015.
- [41] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, "A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 325–334, 2014.
- [42] A. Millner, "Modeling lithium ion battery degradation in electric vehicles," *2010 IEEE Conf. Innov. Technol. an Effic. Reliab. Electr. Supply, CITRES 2010*, pp. 349–356, 2010.
- [43] A. Nuhic, T. Terzimehic, T. Soczka-Guth, M. Buchholz, and K. Dietmayer, "Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods," *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 680–688, 2013.
- [44] T. Dragi ević, H. Pandžić, D. Škrlec, I. Kuzle, J. M. Guerrero, and D. S. Kirschen, "Capacity Optimization of Renewable Energy Sources and Battery Storage in an Autonomous Telecommunication Facility," *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 4, pp. 1367–1378, 2014.

- [45] B. Xu, A. Oudalov, A. Ulbig, G. Andersson, and D. S. Kirschen, "Modeling of lithium-ion battery degradation for cell life assessment," *IEEE Trans. Smart Grid*, vol. 9, no. 2, pp. 1131–1140, 2018.
- [46] P. Khumprom and N. Yodo, "A Data-Driven Predictive Prognostic Model for Lithium-Ion Batteries based on a Deep Learning Algorithm," *Energies*, vol. 12, no. 4, p. 660, 2019.
- [47] L. Wu, X. Fu, and Y. Guan, "Review of the Remaining Useful Life Prognostics of Vehicle Lithium-Ion Batteries Using Data-Driven Methodologies," *Appl. Sci.*, vol. 6, no. 6, p. 166, 2016.
- [48] X. Zhou, S. J. Hsieh, B. Peng, and D. Hsieh, "Cycle life estimation of lithium-ion polymer batteries using artificial neural network and support vector machine with time-resolved thermography," *Microelectron. Reliab.*, vol. 79, no. September, pp. 48–58, 2017.
- [49] A. Mellit, M. Benghanem, and S. A. Kalogirou, "Modeling and simulation of a stand-alone photovoltaic system using an adaptive artificial neural network: Proposition for a new sizing procedure," *Renew. Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 285–313, 2007.
- [50] "Lithium Battery Cell - One RC-Branch Equivalent Circuit." [Online]. Available: <https://it.mathworks.com/help/matlab/ref/help.html>.
- [51] "Lithium-Ion Temperature Dependent Battery Model."
- [52] "Nonlinear State Estimation of a Degrading Battery System."
- [53] "12.8 V, 40 Ah, Lithium-Ion (LiFePO<sub>4</sub>) Battery Aging Model (1000 h Simulation)." [Online]. Available: <https://it.mathworks.com/help/physmod/sps/examples/12-8-v-40-ah-lithium-ion-lifepo4-battery-aging-model-1000-h-simulation.html>.
- [54] "Lithium Battery Model, Simscape Language and Simulink Design Optimization," 2019. [Online]. Available: <https://it.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/36019-lithium-battery-model-simscape-language-and-simulink-design-optimization>.
- [55] L. W. Yao, J. A. Aziz, P. Y. Kong, and N. R. N. Idris, "Modeling of lithium-ion battery using MATLAB/simulink," *IECON Proc. (Industrial Electron. Conf.)*, no. February 2014, pp. 1729–1734, 2013.
- [56] S. E. L. Yuan Zou, Xiaosong Hu, Hongmin Ma, "Combined State of Charge and State of Health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles," *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 793–803, 2015.
- [57] "Rainflow counting algoritm." [Online]. Available: <https://it.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/3026-rainflow-counting-algorithm>.
- [58] "Matlab rainflow counting algorithm," 2019. [Online]. Available: <https://it.mathworks.com/help/signal/ref/rainflow.html>.
- [59] T. Deutschen, S. Gasser, M. Schaller, and J. Siehr, "Modeling the self-discharge by voltage decay of a NMC/graphite lithium-ion cell," *J. Energy Storage*, vol. 19, no. July, pp. 113–119, 2018.
- [60] E. P. Roth, "Final Report to NASAJSC Thermal Abuse Performance of MOLI , Panasonic and Sanyo 18650 Li-Ion Cells," *Development*, no. March, 2005.
- [61] I. Example, "Determining the Specific Heat Capacity of a Battery Pack Determining the Specific Heat Capacity of a Battery Pack Illustrative Example and Description of Method," pp. 23–26.
- [62] U. Iraola, I. Aizpuru, J. M. Canales, A. Etxeberria, and I. Gil, "Methodology for thermal modelling of lithium-ion batteries," *IECON Proc. (Industrial Electron. Conf.)*, pp. 6752–6757, 2013.
- [63] X. Zhang *et al.*, "Evaluation of convective heat transfer coefficient and specific heat capacity of a lithium-ion battery using infrared camera and lumped capacitance method," *J. Power Sources*, vol. 412, no. September 2018, pp. 552–558, 2019.
- [64] A. Lidbeck and K. R. Syed, "Experimental Characterization of Li-ion Battery cells for Thermal Management in Heavy Duty Hybrid Applications," p. 89, 2017.
- [65] Www.terna.it, "Report Storico Previsione 28/2/2019," 2019.