



Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e
Nucleare

Tesi di Laurea di II livello

Realizzazione di una rete neurale artificiale per la stima dello stato di carica di una batteria agli ioni di litio

Relatore:

Prof. Davide Papurello

Candidato:

Erika Leo

A.a. 2020-2021

Sessione di Laurea dicembre 2021

Sommario

Al giorno d'oggi, le esigenze ambientali riguardanti la necessità di ridurre le emissioni di CO_2 per cercare di limitare il riscaldamento globale, pongono i ricercatori scientifici nella condizione di dover studiare e sperimentare delle tecnologie innovative e sostenibili, tra cui le batterie agli ioni di litio. In tale contesto nasce il seguente lavoro di tesi, che si focalizza sulla stima dello stato di carica (SOC) di una batteria agli ioni di litio *NMC 811*. Lo SOC è un indicatore della capacità residua della batteria, che, se stimato in modo accurato, può contribuire al miglioramento delle prestazioni della batteria e della durata. Non essendo un parametro direttamente misurabile, in quanto dipende dalla dinamicità del sistema batteria, la sua stima ha previsto due principali fasi di lavoro. Durante la prima fase la batteria è stata testata sperimentalmente nel laboratorio *Energy Storage*, presso la struttura *Energy Center* di Torino, sottoponendola a cicli consecutivi di carica/scarica e rilevando i relativi valori di tensione, corrente, capacità e temperatura. La seconda fase di lavoro ha previsto la costruzione del modello ANN (*Artificial Neural Network*), a cui sono stati forniti i dati sperimentali, al fine di poter effettuare una stima accurata dello stato di carica. I risultati della stima dello SOC, ottenuti tramite la realizzazione di diverse configurazioni di rete neurale, sono stati confrontati in termini di prestazione tramite i *KPI* (*Key Performance Indicators*) selezionati, quali l'*MSE*, il *MAE* e il *MAPE*, dimostrando la validità del modello proposto. Quantitativamente, il modello è stato in grado di stimare l'andamento dello stato di carica della batteria con valori degli indici di performance rispettivamente pari a $2,45 \times 10^{-5}$, $4,1 \times 10^{-3}$ e 2,57 %.

Indice

Elenco delle figure	5
Elenco delle tabelle.....	9
Nomenclatura.....	10
INTRODUZIONE.....	11
1 INTELLIGENZA ARTIFICIALE E MACHINE LEARNING	14
1.1 Reti Neurali Artificiali: contesto storico e principio di funzionamento	16
1.1.1 Multi-Layer Perceptron	25
1.1.2 Utilizzo attuale delle reti neurali artificiali, vantaggi e svantaggi	27
2 GENERALITÀ SUI SISTEMI DI ACCUMULO DELL'ENERGIA	29
2.1 Batterie: contesto storico e principio di funzionamento.....	35
2.1.1 Parametri fondamentali delle batterie.....	41
3 BATTERIE AL LITIO	47
3.1 Contesto storico.....	47
3.2 Struttura, materiali e principio di funzionamento.....	50
3.3 Chimica alla base del funzionamento	57
3.4 Vantaggi e svantaggi	66
4 STATO DI CARICA DI UNA BATTERIA	68
4.1 Metodi di stima SOC	69
4.1.1 Metodi convenzionali	73
4.1.1.1 Metodo di tensione a circuito aperto.....	73
4.1.1.2 Metodo del conteggio di Coulomb	75
4.1.2 Algoritmi di filtri adattativi	75
4.1.2.1 Metodo del filtro di Kalman.....	75
4.1.2.2 Metodo del filtro Kalman esteso	80

4.1.3	Algoritmi di apprendimento.....	81
4.1.3.1	Rete neurale	81
4.1.4	Confronto tra i metodi di stima.....	84
5	CREAZIONE DEL MODELLO DI RETE NEURALE ARTIFICIALE.....	85
5.1	Sintetica spiegazione della procedura adottata	85
5.2	Descrizione sintetica della strumentazione di laboratorio utilizzata	88
5.3	Setup sperimentale e analisi dei dati	91
5.4	Algoritmo ANN e iperparametri	97
5.4.1	Allenamento e test delle ANN e risultati ottenuti	101
5.4.1.1	Discussione dei risultati ottenuti	127
6	CONCLUSIONI.....	130
7	MATERIALE SUPPLEMENTARE	133
	Riferimenti.....	137
	Ringraziamenti.....	142

Elenco delle figure

<i>Figura 1: Struttura neurone biologico (a sinistra) [8] e illustrazione dei neuroni biologici collegati tra loro.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2: Struttura stratificata di una generica rete neurale artificiale [2].....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3: Strutture di un generico neurone artificiale [9].</i>	<i>20</i>
<i>Figura 4: Funzione a gradino e derivata.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 5: Funzione lineare e derivata.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6: Funzione sigmoide e derivata.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 7: Funzione della tangente iperbolica e derivata.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 8: Funzione ReLU e derivata.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 9: Funzione Leaky ReLU e derivata.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 10: Struttura stratificata di una rete MLP [10].</i>	<i>25</i>
<i>Figura 11: Rappresentazione dell'andamento dell'errore di stima - underfitting e overfitting [11].</i>	<i>26</i>
<i>Figura 12: Schema di bilanciamento della generazione elettrica solare (in arancio) e della domanda (in celeste) tramite spostamento del carico ottenuto attraverso sistemi di accumulo [12].</i>	<i>29</i>
<i>Figura 13: Grafico Ragone che presenta i valori di energia specifica sull'asse delle ordinate e di potenza specifica sull'asse delle ascisse [13].</i>	<i>32</i>
<i>Figura 14: Analogia idraulica, utile alla comprensione della differenza tra energia specifica e potenza specifica [14].</i>	<i>33</i>
<i>Figura 15: Diagramma energia specifica vs densità di energia in cui sono riportate varie tipologie di batterie primarie [15].</i>	<i>36</i>
<i>Figura 16: Diagramma energia specifica vs densità di energia in cui sono riportate varie tipologie di batterie secondarie [16].</i>	<i>36</i>
<i>Figura 17: Schematizzazione di una cella galvanica [17].</i>	<i>39</i>
<i>Figura 18: Potenziali di riduzione associati alle reazioni di ogni mezza cella, ottenuti sperimentalmente in condizioni standard.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 19: Celle collegate in parallelo in un sotto-modulo batteria [18].</i>	<i>42</i>
<i>Figura 20: Sotto-moduli collegati in serie in un pacco batteria [18].</i>	<i>42</i>

<i>Figura 21: John Goodenough, Stanley Whittingham e Akira Yoshino vinsero il premio Nobel per la Chimica 2019 [19].</i>	47
<i>Figura 22: Batteria progettata da Whittingham, con disolfuro di titanio come anodo, litio metallico come catodo e tensione di 2 Volt [20].</i>	48
<i>Figura 23: Batteria progettata da Goodenough, con ossido di cobalto come anodo e tensione di 4 Volt [20].</i>	48
<i>Figura 24: Batteria progettata da Yoshino, con ossido di cobalto come anodo, coke petrolifero come catodo e tensione di 4 Volt [20].</i>	49
<i>Figura 25: Cause e conseguenze di eventi non desiderati riguardo i sistemi di accumulo litio-ione [22].</i>	50
<i>Figura 26: Componenti che costituiscono una LIB generica [25].</i>	52
<i>Figura 27: Fase di carica e fase di scarica di una generica LIB [28].</i>	55
<i>Figura 28: Strati di una batteria avvolti [29].</i>	55
<i>Figura 29: Struttura a bottone di una LIB [30].</i>	56
<i>Figura 30: Batteria a forma di busta [31].</i>	56
<i>Figura 31: Struttura della batteria prismatica [31].</i>	57
<i>Figura 32: Tipologia di chimica costituente gli elettrodi di una cella agli ioni di litio [32].</i>	60
<i>Figura 34: Generica architettura di un sistema di stima SOC [41].</i>	69
<i>Figura 35: Tipica relazione tra OCV e SOC di una batteria agli ioni di litio [42].</i>	74
<i>Figura 36: Schema di un sistema lineare a tempo discreto in forma di spazio degli stati [46].</i>	77
<i>Figura 37: Schematizzazione del filtro di Kalman [46].</i>	79
<i>Figura 38: Schema di un sistema a tempo discreto non lineare in forma di spazio degli stati [46].</i>	81
<i>Figura 39: Architettura interna di una NN per la stima del SOC [41].</i>	82
<i>Figura 40: Confronto tra valore reale e stimato del SOC [47].</i>	83
<i>Figura 41: Esempio di grafico ottenuto tramite l'utilizzo di RStudio.</i>	86
<i>Figura 42: Edificio Energy Center, Torino.</i>	88
<i>Figura 43: Arbin cycler (5 V–16 A, 8 channels) presente nel laboratorio Energy Storage del Energy Center di Torino.</i>	89
<i>Figura 44: camera climatica UE6 presente nel laboratorio Energy Storage del Energy Center di Torino.</i>	90

<i>Figura 45: Arbin Cyclers BT2000 affiancato da display - laboratorio Energy Storage del Energy Center di Torino.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 46: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/riposo/scarica - test 1C.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 47: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/riposo/scarica - test 2C.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 48: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/riposo/scarica – test C/3.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 49: Andamenti della tensione, corrente e capacità del test C/3 con la prima fase di carica corretta.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 50: Confronto tra gli andamenti di tensione, corrente e capacità che si verificano durante il ciclo di carica/riposo/scarica rispettivamente del test 1C, 2C e C/3.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 51: Procedimento adottato per realizzare il modello ANN.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 52: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 1C a – RStudio.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 53: Valori di loss function, MAPE e MAE, calcolati dall' algoritmo ad ogni epoca di apprendimento - caso 1C a.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 54: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 1C a – RStudio.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 55: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 1 Carabelli – test 1C.</i>	<i>107</i>
<i>Figura 56: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 2 Carabelli – test 1C.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 57: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 1C b – RStudio.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 58: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 1C b – RStudio.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 59: Grafico a dispersione in cui si confronta il SOC reale con quello stimato dalla rete - testing set – caso 1C b- RStudio.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 60: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 2C a - RStudio.</i>	<i>112</i>

<i>Figura 61: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 2C a – RStudio.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 62: Confronto tra la stima dello SOC in fase di training e in fase di test - caso 2C a - RStudio.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 63: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 1 Carabelli – test 2C.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 64: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 2 Carabelli – test 2C.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 65: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 2C b – RStudio.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 66: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 2C b – RStudio.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 67: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 2C c – RStudio.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 68: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 2C c – RStudio.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 69: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso C/3 – RStudio.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 70: Andamento del SOC reale (in nero) confrontato con quello stimato (in blu) – testing set – caso C/3 – RStudio.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 71: Confronto tra la stima dello SOC in fase di training e in fase di test – caso C/3 - RStudio.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 72: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso solo fasi di carica – RStudio.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 73: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso solo fasi di carica – RStudio.</i>	<i>124</i>
<i>Figura 74: Confronto tra la stima dello SOC in fase di training e in fase di test – solo fasi di carica - RStudio.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 75: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso solo fasi di scarica – RStudio.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 76: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso solo fasi di scarica – RStudio.....</i>	<i>126</i>

Elenco delle tabelle

<i>Tabella 1: esempi valori di corrente di carica/scarica, C_{rate} e tempi di carica/scarica di una batteria da 1Ah.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabella 2: Confronto delle prestazioni di diverse tipologie di batterie [27].</i>	<i>53</i>
<i>Tabella 3: Confronto tra le chimiche caratteristiche delle LIB [36].</i>	<i>64</i>
<i>Tabella 4: Classificazione dei metodi di stima dello SOC, secondo [41].</i>	<i>70</i>
<i>Tabella 5: Classificazione dei metodi di stima SOC, secondo [42].</i>	<i>71</i>
<i>Tabella 6: Confronto tra i metodi di stima SOC descritti [41].....</i>	<i>84</i>
<i>Tabella 7: Parametri della cella elettrochimica NMC 811 sottoposta a cicli di carica/scarica.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabella 8: Valori delle metriche di performance della fase di allenamento - caso 1C a. ..</i>	<i>103</i>
<i>Tabella 9: Valori delle metriche di performance della fase di test - caso 1C a.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabella 10: Parametri relativi alla batteria Carabelli testata in lab da 50 Ah.</i>	<i>106</i>
<i>Tabella 11: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 1C b.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabella 12: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 2C a.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabella 13: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 2C b.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabella 14: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 2C c.</i>	<i>119</i>
<i>Tabella 15: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso C/3.</i>	<i>119</i>
<i>Tabella 16: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test – caso solo fasi di carica.</i>	<i>122</i>
<i>Tabella 17: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test – caso solo fasi di scarica.....</i>	<i>126</i>

Nomenclatura

<i>ANFIS</i>	<i>Adaptive Neural Fuzzy Interface System</i>
<i>ANN</i>	<i>Artificial Neural Network</i>
<i>ASGSMO</i>	<i>Adaptive Switching Gain Sliding Mode Observer</i>
<i>BMS</i>	<i>Battery Management System</i>
<i>BI</i>	<i>Bi-linear Interpolation</i>
<i>CC</i>	<i>Coulomb Counting</i>
<i>DOD</i>	<i>Depth Of Discharge</i>
<i>EIS</i>	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
<i>EKF</i>	<i>Extended Kalman Filter</i>
<i>EMF</i>	<i>Electro-Motive Force</i>
<i>FL</i>	<i>Fuzzy Logic</i>
<i>FNN</i>	<i>Fuzzy Neural Network</i>
<i>GA</i>	<i>Genetic Algorithm</i>
<i>IR</i>	<i>Impulse Response</i>
<i>LIB</i>	<i>Lithium-Ion Battery</i>
<i>KF</i>	<i>Kalman Filter</i>
<i>MARS</i>	<i>Multivariate Adaptive Regression Splines</i>
<i>NLO</i>	<i>Nonlinear Observer</i>
<i>NN</i>	<i>Neural Network</i>
<i>OCV</i>	<i>Open Circuit Voltage</i>
<i>PF</i>	<i>Particle Filter</i>
<i>PIO</i>	<i>Proportional-integral Observer</i>
<i>RBFNN</i>	<i>Radial Basis Function Neural Network</i>
<i>RLS</i>	<i>Recursive Least Square</i>
<i>SMO</i>	<i>Sliding Mode Observer</i>
<i>SOC</i>	<i>State Of Charge</i>
<i>SPKF</i>	<i>Sigma Point Kalman Filter</i>
<i>SVM</i>	<i>Support Vector Machine</i>
<i>UKF</i>	<i>Unscented Kalman Filter</i>
<i>UPF</i>	<i>Unscented Particle Filter</i>

INTRODUZIONE

Negli ultimi dieci anni i ricercatori scientifici hanno riposto l'attenzione in tecnologie innovative, con il fine di andare in contro agli obiettivi stabiliti dalla Commissione Europea nel *Pacchetto per il clima e l'energia 2030*, che riguardano l'incremento di utilizzo delle fonti rinnovabili, la promozione dell'efficienza energetica e la riduzione di emissioni di gas a effetto serra, limitando il più possibile il surriscaldamento globale. Rispetto al precedente *Piano 20 20 20*, che prevedeva l'utilizzo di una quota del 20% di energie rinnovabili valutate sul consumo finale lordo dell'Unione Europea, una riduzione dei consumi del 20% rispetto alle proiezioni e, infine, una riduzione delle emissioni dei gas serra del 20% rispetto al 1990, gli obiettivi da raggiungere entro il 2030 rimangono invariati, ma vengono aumentate le percentuali rispettivamente a 32%, 32,5% e 40%.

In particolare, il *Piano 20 20 20* è stato emanato dall'UE in seguito al *Protocollo di Kyoto*, che prevedeva la riduzione delle emissioni di sostanze inquinanti, quali l'anidride carbonica, l'ossido di azoto, gli *HFC* (idrofluorocarburi), i *PFC* (perfluorocarburi) e l'esafluoruro di zolfo, superiore all'8% rispetto alle emissioni che sono state rilevate nel 1990. Tale trattato, entrato in vigore già nel 2005, si poneva l'obiettivo di affrontare una sfida ancora molto attuale e difficile da superare: quella del cambiamento climatico e dell'aumento di temperatura, che andrebbe stabilizzata, in modo tale da evitare bilanci catastrofici e danni irreversibili per l'ambiente. Da allora, lo scopo dell'UE consiste nell'indirizzare i Paesi verso un futuro sostenibile e ciò è possibile solo tramite il raggiungimento degli obiettivi ambiziosi sopra citati e attuabili grazie a vari incentivi offerti dall'Unione Europea nel corso di questi ultimi anni.

In questo contesto, tra le varie tecnologie innovative volte al raggiungimento degli obiettivi climatici, quella che ha suscitato maggiore interesse è la batteria agli ioni di litio (*Lithium Ion Battery LIB*), ampiamente utilizzata in dispositivi portatili, nei veicoli elettrici e in altre apparecchiature. Tali batterie, infatti, presentano il vantaggio di avere un'elevata densità energetica, caratteristica maggiormente richiesta nelle batterie ricaricabili [1].

Di contro, però, le batterie agli ioni di litio devono essere monitorate per poter mantenere il loro funzionamento all'interno della finestra operativa sicura, in quanto un sovraccarico o una scarica eccessiva della batteria potrebbe provocare un surriscaldamento, comportando problemi di sicurezza. In particolare, in questi anni si sono condotti vari studi

che hanno permesso la quantificazione della finestra di esercizio ottimale delle batterie agli ioni di litio. Ad esempio, lo studio [2] esplicita i vari metodi di valutazione della sicurezza termica delle *LIB*, attuabili nei vari laboratori di ricerca che siano in possesso di macchinari idonei, quale, ad esempio l'*Accelerating Rate Calorimetry (ACR)*. Anche lo studio [3] risulta interessante in tale contesto, in quanto propone la risoluzione di tali problemi di sicurezza in maniera intrinseca, ossia progettando i materiali che andranno a comporre le *LIB*. La necessità delle *LIB* di lavorare in un range di condizioni operative ben definito e sicuro è uno dei motivi per il quale è fondamentale effettuare una stima accurata dello stato di carica (*State of Charge SOC*) della batteria, in modo tale da poter anche informare l'utente dell'utilizzo previsto fino alla successiva ricarica, migliorare la durata della batteria ed implementare strategie di controllo. Ciò è possibile grazie al *Battery Management System (BMS)*, ossia ai sistemi di gestione e monitoraggio annessi alla batteria, responsabili del funzionamento sicuro, delle prestazioni e della durata della batteria in diverse condizioni di carica/scarica e diverse condizioni ambientali.

Lo stato di carica, definito come percentuale di capacità residua rispetto alla capacità massima della batteria, non è direttamente misurabile, ed è fortemente dipendente dalle condizioni operative della batteria, per cui deve essere dedotto dalle misurazioni di corrente, di tensione e di temperatura che caratterizzano la stessa batteria.

In particolare, lo *SOC* di una batteria può essere determinato secondo vari metodi di stima, tra i quali il più semplice è il metodo del conteggio di *Coulomb*, che consiste nell'integrazione della corrente di carica/scarica, per cui un errore, anche trascurabile, si accumulerebbe nel tempo a causa proprio del termine di integrazione. Quanto appena descritto è riscontrabile nello studio [4], che propone una stima dello *SOC* di una batteria agli ioni di litio tramite l'applicazione del metodo *Coulomb Counting* e alla fine del quale è osservabile un aumento graduale, nell'avanzare dei cicli operativi, dell'errore di stima (2,43% al sesto ciclo e 8,93% al ventunesimo).

Un altro metodo comunemente utilizzato per la stima dello *SOC* di una batteria è l'algoritmo del *filtro di Kalman (KF)*. Tale metodo è in grado di prevedere e correggere il sistema che varia nel tempo in modo da ridurre al minimo l'errore quadratico medio, ma, di contro, richiede una conoscenza preliminare del modello della batteria e un'accurata identificazione dei parametri interni [5].

A differenza del metodo *KF*, gli approcci di *Machine Learning (ML)*, come l'algoritmo *ANN (Artificial Neural Network)*, permettono di apprendere modelli complessi, tramite i dati che gli vengono forniti, senza essere programmato in modo esplicito e riuscendo a fornire previsioni accurate in poco tempo. Le *ANN*, infatti, possono scoprire relazioni tra input e output di un sistema senza una comprensione dettagliata della fisica sottostante, ma, di contro, le prestazioni di tali metodi dipendono fortemente dalla qualità e dalla quantità dei dati di addestramento.

Il seguente lavoro di tesi si propone dunque di stimare in maniera accurata lo stato di carica di una batteria caratterizzata da un catodo *NMC 811* ($LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$) e da un anodo di grafite, tramite l'utilizzo di una rete neurale artificiale, implementata nel software di calcolo *RStudio*. Il set di dati fornito in input al modello è stato raccolto nel laboratorio *Energy Storage*, presso l'*Energy Center* di Torino, grazie a misurazioni effettuate sulla batteria posta all'interno di un calorimetro, che ha la funzione di mantenere la temperatura ambiente circa costante e tramite l'utilizzo di un ciclatore *Arbin* (5 V – 16 A, 8 canali).

1 INTELLIGENZA ARTIFICIALE E MACHINE LEARNING

L'Intelligenza Artificiale nacque con l'avvento dei computer, nel 1956, e gli anni successivi le varie università e aziende informatiche si concentrarono sullo sviluppo di nuovi programmi e nuovi software.

L'Intelligenza Artificiale, che rappresenta un ramo dell'informatica riguardante la programmazione e la progettazione di sistemi sia hardware sia software, ha lo scopo di dotare le macchine di caratteristiche simili a quelle umane, quali, ad esempio, le percezioni spazio-temporali, le percezioni visive e quelle decisionali.

La sfida dei ricercatori nell'ambito dell'Intelligenza Artificiale fu quella di realizzare sempre più delle macchine o dei software che potessero ragionare e, di conseguenza, trovare delle soluzioni in base all'analisi di differenti possibilità, che potessero variare in seguito all'evoluzione dei parametri in corso d'opera.

Tale sfida non fu facile, per cui il settore subì un brusco rallentamento pochi anni dopo la sua nascita.

Solo nel 1969 ci fu un nuovo impulso proveniente dal campo biologico, che portò i ricercatori a concentrarsi nuovamente in questo settore. Venne realizzato un programma, denominato *DENDRAL*, che, a partire da informazioni ottenute da un semplice spettrometro di massa, era in grado di ricostruire una molecola. In quegli anni, la rinascita dell'Intelligenza Artificiale si basò sui cosiddetti *sistemi esperti*, che, grazie ad una serie di informazioni di base, erano in grado di trovare soluzioni specifiche per determinati scenari [6].

Infatti, la nuova era dell'Intelligenza Artificiale si aprì con l'utilizzo di un algoritmo che permise l'apprendimento per reti neurali, ossia un algoritmo in grado di riprodurre ragionamenti tipici degli esseri umani nelle differenti situazioni.

La crescente disponibilità di sistemi di monitoraggio e controllo oggi fornisce la possibilità di avere una grande quantità di dati reali a disposizione, dai quali, se opportunamente elaborati, si può estrarre una conoscenza utile a comprendere come un dispositivo, o anche un edificio, stia funzionando in tempo reale.

Da ciò nasce l'esigenza di utilizzare degli algoritmi di apprendimento automatico, comunemente definito come *Machine Learning (ML)* e rappresentante un ramo dell'Intelligenza Artificiale, per poter analizzare, elaborare e utilizzare tali dati al fine di tradurli in informazioni utili per l'utente e per la gestione e ottimizzazione in tempo reale del dispositivo stesso.

Attraverso l'apprendimento automatico, infatti, una macchina è in grado di imparare a svolgere una determinata azione anche se non è mai stata programmata tra le azioni possibili.

In particolare, le tecniche di analisi dei dati si suddividono principalmente in supervisionate e non supervisionate.

Le tecniche di apprendimento supervisionato permettono la previsione o la stima di uno o più risultati, tramite la descrizione di relazioni funzionali che sussistono tra le variabili di input e di output, note apriori. Infatti, l'algoritmo supervisionato è così definito perché apprende da un esempio; dunque, viene allenato ad imparare i pattern significativi tra le variabili, ossia tra i dati di *training*. Una volta allenato, l'algoritmo viene testato, replicando i pattern con cosiddetti dati di *testing*. Di conseguenza, si deduce che il set di dati è stato in precedenza diviso in due parti e, in particolare, solitamente, il 70 % costituisce il set di *training* ed il restante 30 % il *testing set*.

Una volta convalidato il modello, tramite delle metriche che ne descrivono la performance e l'accuratezza, come l'*MSE (Mean Squared Error)*, il *MAE (Mean Absolute Error)* e il *MAPE (Mean Absolute Percentage Error)*, può essere utilizzato per predire o stimare l'output desiderato.

Le tecniche di apprendimento non supervisionato, invece, permettono l'esplorazione del set di dati che si ha a disposizione, in modo tale da riuscire ad individuare delle similarità e associazioni tra le variabili o eventuali correlazioni e tendenze altrimenti non facilmente deducibili. A seconda degli input forniti, tale algoritmo non supervisionato dovrà essere in grado di effettuare delle scelte, senza conoscere gli output, per cui senza essere allenato su dati etichettati apriori, imparando esclusivamente dai suoi errori. Per tale motivo il set di dati fornito a tale algoritmo viene definito *grezzo*.

Entrambi gli approcci, sia supervisionato sia non, fanno parte di una famiglia di metodi definiti *black box*, in quanto, come è possibile dedurre da ciò che è stato già esplicitato, tali

metodi descrivono delle relazioni tra le variabili che non hanno significato dal punto di vista fisico.

Da ciò si deduce che tali approcci possono essere utilizzati anche senza avere una conoscenza fisica del dispositivo che si vuole analizzare.

Essendo modelli *data driven*, ossia modelli completamente guidati dai dati, presentano il vantaggio di rispecchiare la realtà, ma, di contro, la loro accuratezza dipende fortemente dalla qualità e quantità dei dati sui quali vengono allenati, testati e successivamente validati. Di conseguenza è necessaria una prima fase di lavoro che preveda il pre-processamento (*pre-processing*) e la pulizia del dataset, in cui solitamente chi sta creando il modello impiega la maggior parte del tempo.

1.1 Reti Neurali Artificiali: contesto storico e principio di funzionamento

Un algoritmo di apprendimento automatico in grado di effettuare previsioni e stime è la rete neurale artificiale (*Artificial Neural Network ANN*). La rete neurale è così definita in quanto la sua struttura stratificata è simile alla struttura della rete di neuroni presenti nel cervello umano [2].

Il primo modello teorico di rete neurale venne sviluppato nel 1943 dal neurofisiologo *Warren Sturgis McCulloch* e dal matematico *Walter Pitts*. Tale sistema, in grado di ricevere in input dati binari multipli e di restituire un unico output, era in grado di calcolare semplici funzioni booleane.

Solo pochi anni dopo, nel 1949, lo psicologo canadese *Donald Olding Hebb* ipotizzò la possibilità di realizzare delle macchine che simulassero l'apprendimento simile a quello umano e, infatti, a lui si dà il merito di aver introdotto l'*apprendimento hebbiano*, secondo cui la connessione tra due neuroni che si attivano contemporaneamente deve essere rafforzata.

La prima rete neurale venne realizzata nel 1958 dallo psicologo americano *Frank Rosenblatt*. Tale rete, denominata *Perceptron*, era costituita da uno strato di nodi, ossia di neuroni artificiali, di input e un nodo di output, con una regola di apprendimento intermedia volta a minimizzare l'errore, dato dallo scarto tra l'uscita effettiva e quella desiderata.

Il passo successivo fu quello di sviluppare la rete *Multi-Layers Perceptron (MLP)*, ossia il *Perceptrone multistrato*, introdotto nel 1986 da *David Rumelhart*.

Con tale rete venne aggiunto un *hidden layer* fra quello di input e quello di output. In questo strato, cosiddetto nascosto, avviene l'elaborazione delle informazioni provenienti dallo strato di input, che successivamente vengono inviate al nodo di output. È una rete *feedforward* non lineare.

Tale sviluppo portò all'algoritmo di retro-propagazione dell'errore, oggi utilizzato e definito *Error Back-Propagation (EBP)*, secondo il quale i pesi delle connessioni tra i nodi vengono modificati, così che la risposta della rete si avvicini il più possibile a quella desiderata.

Da allora in avanti, lo sviluppo in tale ambito non si arrestò e portò alla nascita dei primi linguaggi di programmazione, come *Lisp* e *Prolog* fino agli anni '70.

Dagli anni '80 vennero realizzati potenti e avanzati processori e chip, in grado di supportare applicazioni intensive come quelle delle analisi e delle simulazioni, e da allora il percorso di avanzamento tecnologico dell'hardware non si è più arrestato.

Oggi nei laboratori di ricerca si stanno progettando i chip neuromorfici, capaci di imitare il funzionamento del cervello umano, e sta avanzando lo sviluppo del *quantum computing*. In particolare, i computer quantistici sono dei calcolatori che basano il loro funzionamento sulle leggi della fisica quantistica e hanno come unità base il *bit quantistico* o *qubit*.

Avendo consolidato da dove nascono le reti neurali artificiali ed il loro sviluppo negli anni, per comprenderne a pieno il funzionamento è utile spiegare brevemente come esse siano state pensate a somiglianza di quelle biologiche.

Le unità fondamentali delle reti neurali sono i neuroni. Dal punto di vista biologico, un neurone è una cellula che costituisce il tessuto nervoso e permette di ricevere e processare informazioni, generando degli impulsi in grado di propagarsi nella rete.

Osservando la struttura del neurone biologico, riportata nella Figura 1, si possono dedurre i suoi principali costituenti: un corpo centrale o *soma*, in cui sono sintetizzati i neurotrasmettitori (composti biologici di varie tipologie, quali peptidi, ammine, aminoacidi), responsabili della modulazione degli impulsi nervosi; delle ramificazioni denominate *dendriti*, che costituiscono il cosiddetto *albero dendritico*; un prolungamento per la trasmissione dei segnali nervosi detto *assone*, la cui parte finale si ramifica in un numero più o meno grande di *collaterali*, che terminano a loro volta con il *bottone sinaptico*.

I segnali in ingresso arrivano ai *dendriti*, che trasmettono l'informazione al *soma*, in cui avviene un processo di integrazione, quindi di somma pesata, dei segnali ricevuti in ingresso al neurone. Se il risultato ottenuto dall'integrazione supera un certo valore soglia, allora il neurone si attiva e viene prodotto il *potenziale di azione*, che, tramite l'*assone*, passa l'informazione risultante al neurone successivo. Se non viene raggiunto il valore soglia, il neurone non si attiva. Tale *potenziale di azione*, durante il quale l'informazione nervosa viene trasmessa saltando da un *Nodo di Ranvier* all'altro, consiste in un repentino cambiamento di carica tra l'interno e l'esterno della loro membrana cellulare.

I *Nodi di Ranvier* sono delle interruzioni presenti nella *guaina mielinica*, che rappresenta il rivestimento isolante dell'*assone* ed ha la funzione di ridurre il tempo di attraversamento dell'impulso nell'*assone* (circa 30 – 140 ms) [7].

I siti funzionali nei quali avviene il passaggio delle informazioni fra neuroni sono le *giunzioni sinaptiche* o *sinapsi*. Queste ultime, in base all'azione esercitata dai neurotrasmettitori, possono avere una funzione eccitatoria, facilitando la trasmissione dell'impulso nervoso, oppure inibitoria, che consiste nello smorzare lo stesso impulso.

In particolare, quando il neurotrasmettitore viene rilasciato nello spazio intersinaptico, raggiunge i recettori delle membrane post-sinaptiche del neurone successivo, alterandone la permeabilità e permettendo in tal modo la trasmissione dell'impulso nervoso.

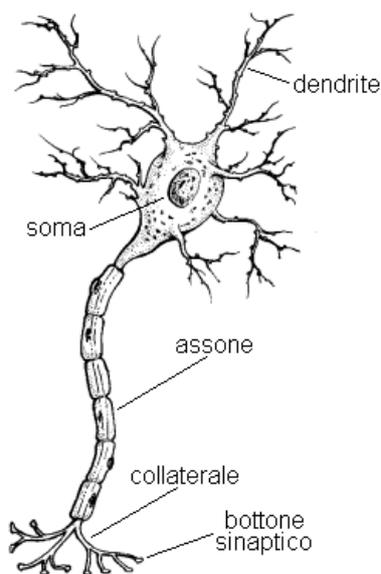


Figura 1: Struttura neurone biologico (a sinistra) [8] e illustrazione dei neuroni biologici collegati tra loro.

Il singolo neurone biologico, osservabile nella Figura 1, può ricevere più segnali in ingresso da diverse *sinapsi* nello stesso momento. Una volta ricevuti tali segnali, il neurone è capace di misurare il loro potenziale elettrico in modo globale e di stabilire se è stata raggiunta la soglia di attivazione per generare a sua volta un impulso nervoso.

Nelle reti artificiali tale proprietà è implementata grazie alle cosiddette funzioni di attivazione, esplicitate nel corso di questa trattazione.

Inoltre, proprio come le reti neurali biologiche, anche una rete neurale artificiale ha la caratteristica di essere adattiva, ossia di saper variare la sua struttura interna adattandola alle specifiche necessità derivanti dalle diverse informazioni ottenute nelle varie fasi di apprendimento.

Secondo quanto esplicitato, per poter simulare il funzionamento di una rete biologica, è necessario che la rete neurale artificiale presenti un'architettura su più strati, in modo da avere un funzionamento simultaneo e parallelo che permetta l'interconnessione tra le informazioni. Infatti, la struttura di una rete neurale artificiale presenta, come mostrato nella Figura 2, uno strato di input, uno o più strati nascosti ed uno strato di output. Ogni strato è costituito da più neuroni artificiali.

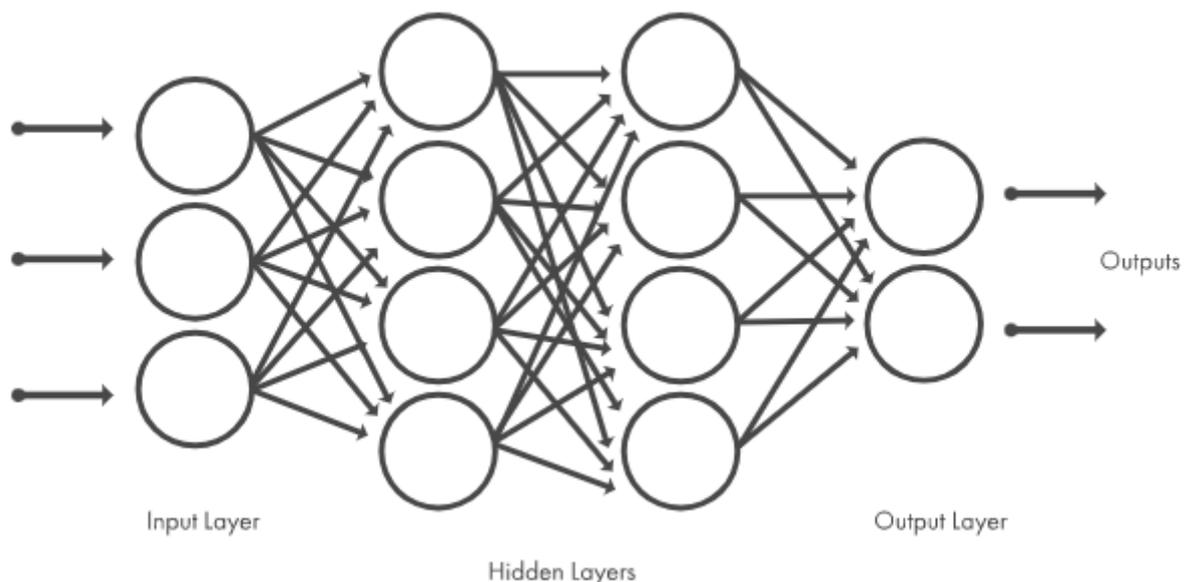


Figura 2: Struttura stratificata di una generica rete neurale artificiale [2].

In tale struttura artificiale non esistono oggetti analoghi ai neurotrasmettitori, infatti, il processo di apprendimento automatico è semplificato rispetto a quello delle reti neurali presenti nel cervello umano, ma lo schema di funzionamento è molto simile.

La struttura del neurone artificiale è riportata nella Figura 3, in cui si osserva che un singolo neurone, così come quello biologico, può avere più ingressi (x_1, x_2, \dots, x_n), ad ognuno dei quali viene associato un peso (w_n). In funzione della somma pesata di tali ingressi e del valore di soglia (*bias*) il neurone si attiva.

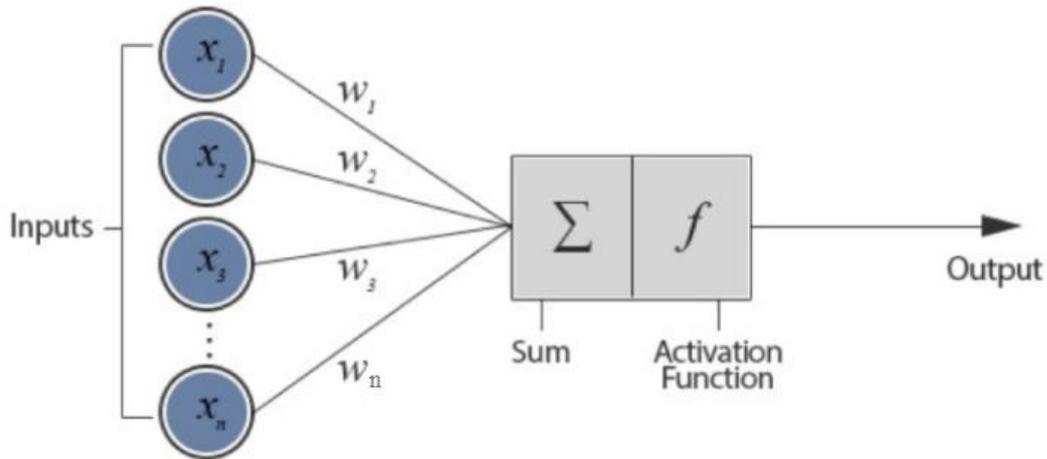


Figura 3: Struttura di un generico neurone artificiale [9].

Analogamente a quanto esplicitato riguardo il funzionamento del neurone biologico, quando il valore w_n è maggiore di zero il canale è detto eccitatorio e favorisce la trasmissione dell'informazione, se il valore è minore di zero il canale è inibitorio, per cui la smorza. Infatti, il valore assoluto di w_n rappresenta la forza della connessione, ossia l'efficacia sinaptica dell'ingresso. In particolare, se l'input è poco utile al processo avrà un peso inferiore, se, invece è importante all'elaborazione gli verrà associato un peso più elevato.

Tuttavia, la rete non produrrà un unico percorso di connessione, ma tutte le combinazioni, associate da un certo peso, contribuiranno al collegamento input/output.

Di conseguenza, i neuroni sono collegati all'interno degli strati per formare le reti neurali artificiali, che, dal punto di vista matematico, sono rappresentate da delle funzioni innestate, come osservabile nell'equazione (1), e organizzate su più livelli, definiti *layers* [10].

Ad esempio:

$$y = f_{ANN}(x) = f_3(f_2(f_1(x))) \quad (1)$$

dove f_1 ed f_2 sono funzioni vettoriali della seguente forma:

$$f_l(z) = g_l(W_l z + b_l) \quad (2)$$

dove l è l'indice del *layer* e si estende da 1 al numero di *layers* che caratterizzano la rete; g_l è la funzione di attivazione, solitamente non lineare; i parametri W_l e b_l , che rappresentano rispettivamente i pesi e i *bias*, agiscono effettivamente come una misura del significato dei dati e vengono aggiustati per ogni *layer* durante la formazione della ANN, attraverso il processo, già accennato in precedenza, di *error back-propagation*, ossia di propagazione all'indietro dell'errore, ottenuto come scarto tra valore stimato e valore atteso (reale).

Esistono diverse funzioni di attivazione, scelte in base al modello previsionale che si vuole realizzare. Le funzioni più utilizzate sono: *step function*, *linear function*, *standard logistic function*, *hyperbolic tangent function*, *Rectified Linear Units (ReLU)* e *Leaky ReLU*.

Tali funzioni sono di seguito esplicitate:

- Funzione a gradino (*step function*):

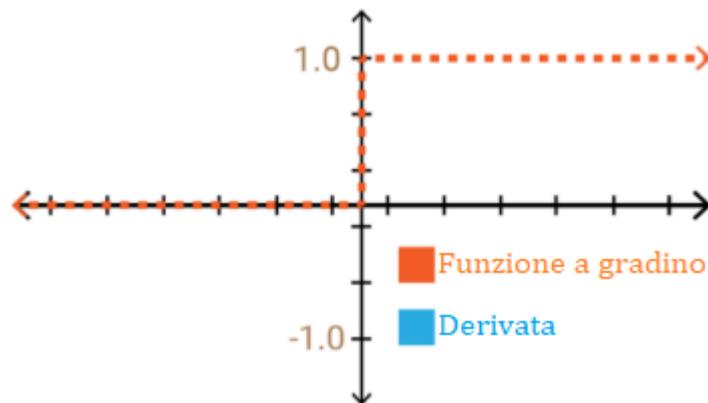


Figura 4: Funzione a gradino e derivata.

$$g(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$g'(x) = 0 \quad (4)$$

La funzione a gradino rispecchia il funzionamento del neurone biologico, spiegato in precedenza, secondo il quale se la somma pesata degli input supera un valore soglia stabilito, allora il neurone si attiva, trasmettendo al neurone successivo il segnale, altrimenti rimane "spento". Tale funzione, di conseguenza, presenta lo svantaggio di poter essere utilizzata solo per risolvere problemi di classi binarie e non problemi multi-classe.

- Funzione lineare (*linear function*):

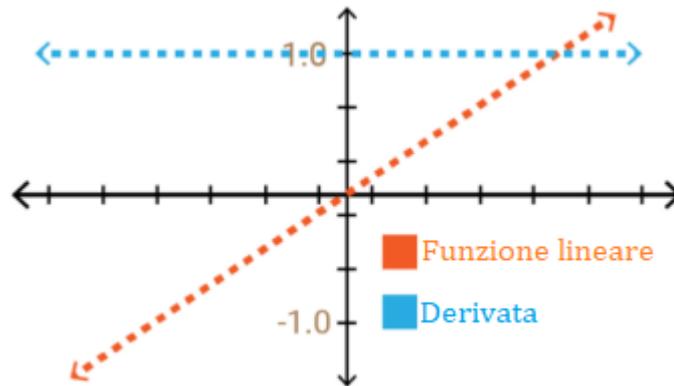


Figura 5: Funzione lineare e derivata.

$$g(x) = kx \quad (5)$$

$$g'(x) = k \quad (6)$$

La funzione di attivazione lineare restituisce valori di output proporzionali agli input. Tale funzione non è molto utilizzata, in quanto presenta una derivata costante, sempre pari a k , e senza nessun legame con la variabile di input x . Di conseguenza, durante il meccanismo di *Error Back-Propagation* vengono aggiornati i valori dei pesi e dei *bias*, ma il fattore di aggiornamento, ossia il gradiente, rimane invariato. Inoltre, indipendentemente dal numero di strati che compongono la rete, l'ultimo strato sarà una funzione lineare del primo, per cui l'output del primo strato sarà analogo all'output dell'ultimo strato. Di conseguenza tutti gli strati della rete collassano in un unico livello.

- Funzione sigmoide (*standard logistic function*):

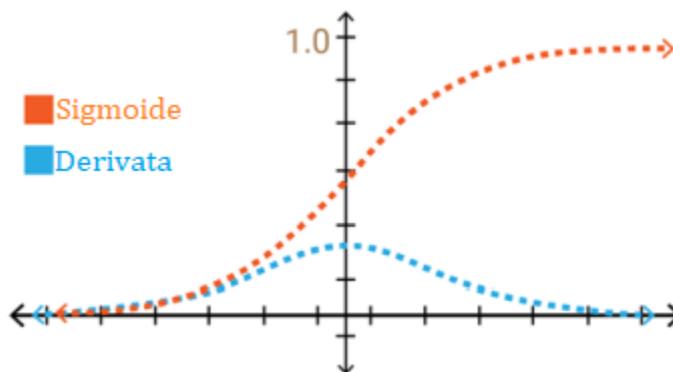


Figura 6: Funzione sigmoide e derivata.

$$g(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (7)$$

$$g'(x) = \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \quad (8)$$

È una funzione a forma di S, monotona e differenziale, che restituisce un output compreso nel range $0 \div 1$, mentre la derivata sarà compresa tra 0 e 0,25. La funzione sigmoide non è centrata in zero e ciò fa sì che la ricerca del gradiente ottimale sia un processo lento.

- Funzione della tangente iperbolica (*hyperbolic tangent function*):

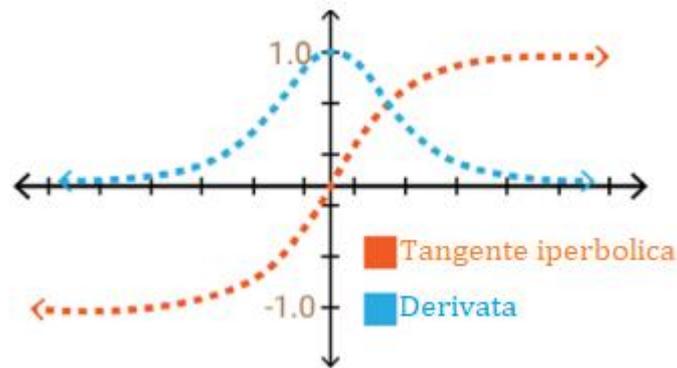


Figura 7: Funzione della tangente iperbolica e derivata.

$$g(x) = \tanh(x) = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} \quad (9)$$

$$g'(x) = 1 - g(x)^2 \quad (10)$$

La funzione della tangente iperbolica, come la precedente, è una funzione ad S, con la differenza che il range di restituzione dell'output è più ampio ($-1 \div 1$) e che la funzione è centrata in zero, per cui il processo di ottimizzazione risulta leggermente più veloce e più facile, ma in ogni caso, come la funzione sigmoide, soffre di una convergenza lenta. È anch'essa una funzione monotona e la sua derivata è compresa nel range $0 \div 1$.

Analogamente alla funzione sigmoide, la tangente iperbolica è una funzione non lineare, per cui, rispetto alle precedenti, presenta il vantaggio di consentire ai neuroni di apprendere legami più complessi nei dati.

- Funzione *Rectified Linear Units (ReLU)*:

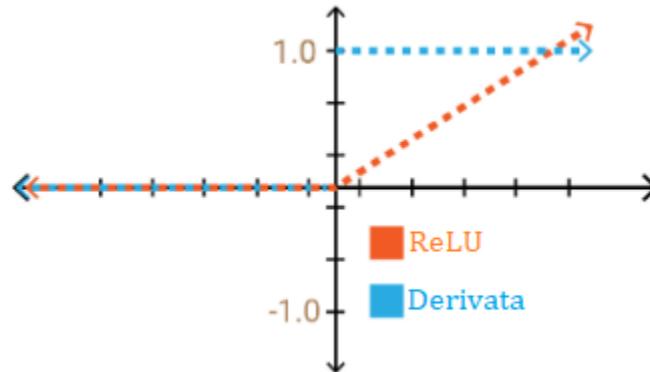


Figura 8: Funzione ReLU e derivata.

$$g(x) = \max(0, x) \quad (11)$$

$$g'(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (12)$$

La funzione *ReLU* è la più utilizzata nell'ambito del *Deep Learning*. Offre il vantaggio di essere non lineare, per cui di riuscire a realizzare pattern complessi tra variabili di input e di output, fondamentali all'apprendimento profondo e alla modellazione di dati complessi ed è in grado di non attivare tutti i neuroni contemporaneamente, per cui dal punto di vista computazionale è più efficiente rispetto alle funzioni precedentemente esplicitate.

- Funzione *Leaky ReLU*:

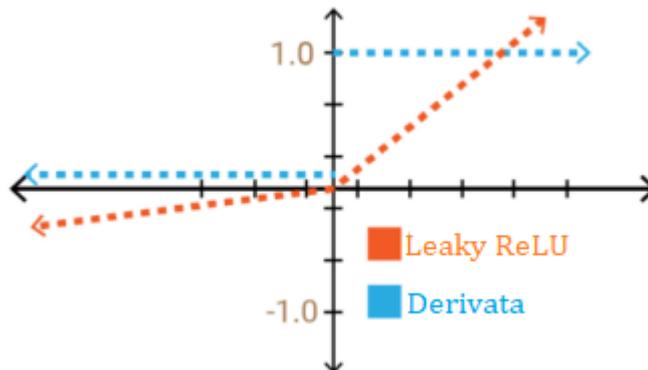


Figura 9: Funzione Leaky ReLU e derivata.

$$g(x) = \begin{cases} kx, & x \leq 0 \\ x, & x > 0 \end{cases} \quad (13)$$

$$g'(x) = \begin{cases} k, & x \leq 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (14)$$

Tale funzione rispetto alla funzione *ReLU* presenta l'introduzione della pendenza costante. È stata introdotta principalmente per risolvere il problema cosiddetto del *neurone morente*, introducendo appunto una pendenza con valori negativi scalati da k . Tale

modifica permette ai neuroni corrispondenti di “non morire”, a differenza della funzione *ReLU*, in cui tutti gli input negativi assumono un valore pari a zero.

1.1.1 Multi-Layer Perceptron

Un esempio di rete neurale è il Perceptrone multistrato (*Multi-Layer Perceptron MLP*), la cui struttura è mostrata nella Figura 10, in cui è evidente che ogni *layer* è caratterizzato dalle unità fondamentali, definite già in precedenza come neuroni. Tale neurone artificiale viene creato in modo da imitare le caratteristiche del neurone biologico, anche se il comportamento di quest’ultimo è molto più complesso. Questa struttura di rete neurale è tra le più utilizzate.

In particolare, in tale rete, osservabile nella Figura 10, il primo neurone riceve in input $x^{(1)}$ e $x^{(2)}$, ai quali viene assegnato un certo peso ($w_{1,1}$) ed un certo bias ($b_{1,1}$) e successivamente viene applicata la funzione di attivazione (g_1), non lineare e differenziabile, la quale stabilisce se lo specifico neurone deve essere attivato o meno, ossia se l’informazione deve passare al *layer* successivo. Quella appena esplicitata è un’operazione eseguita per ogni neurone presente nel primo *layer*.

L’output di ogni neurone del primo *layer* alimenta in input ogni neurone del secondo *layer* e così via.

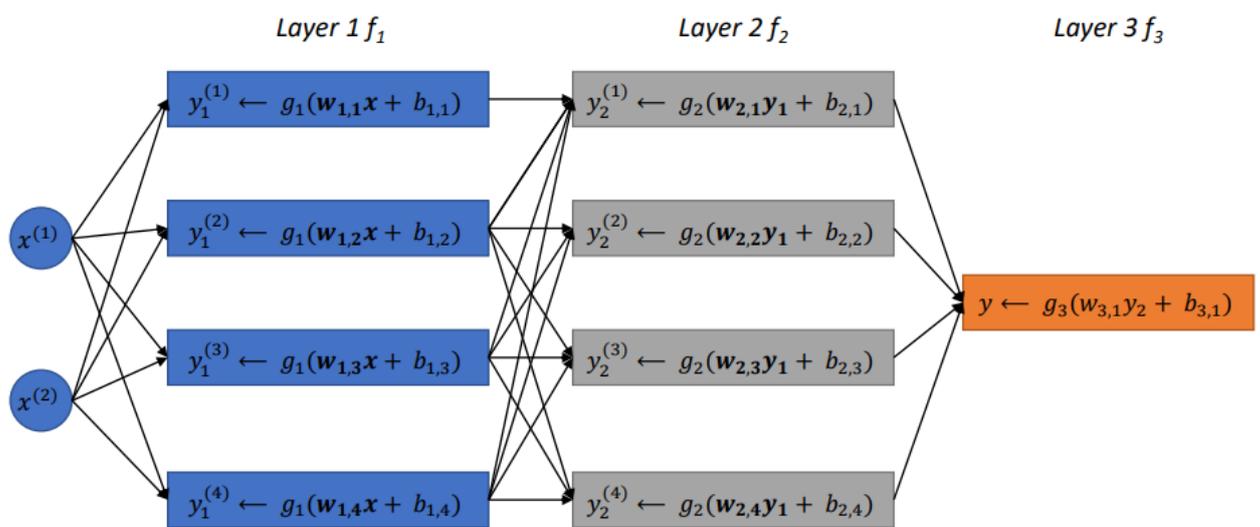


Figura 10: Struttura stratificata di una rete MLP [10].

Se si aggiungono più *layer* in tale struttura, si incorre nel cosiddetto *Deep Learning*, ossia nell’apprendimento supervisionato profondo. Bisogna però fare attenzione a non realizzare una rete neurale troppo profonda, aumentando quindi la capacità del modello di

apprendere pattern tra le variabili, in quanto si potrebbe incorrere nel cosiddetto problema di *overfitting*, il cui significato è esplicitato nella Figura 11.

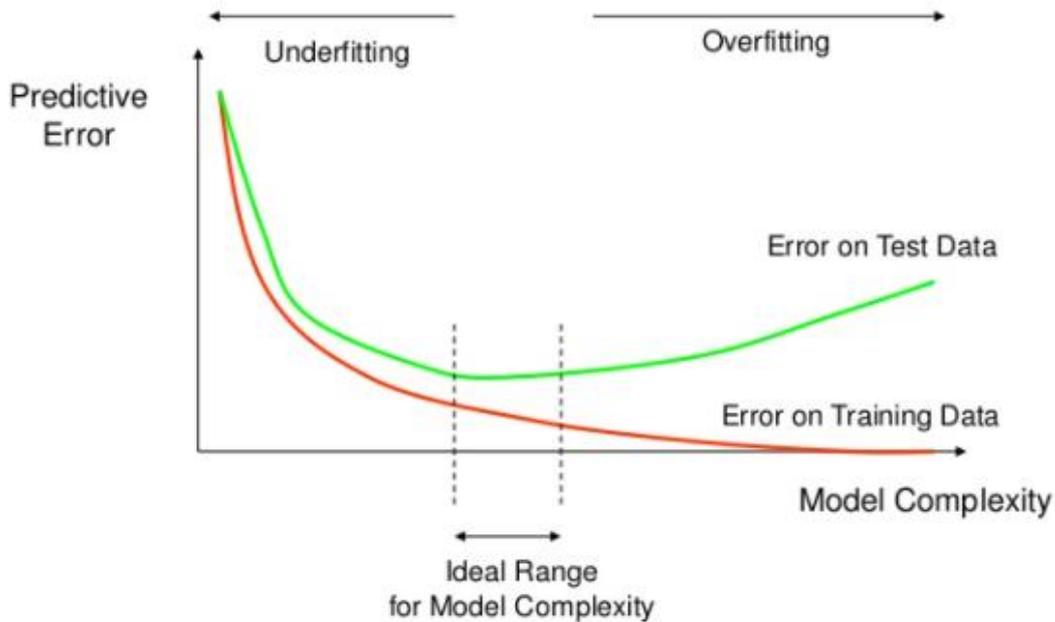


Figura 11: Rappresentazione dell'andamento dell'errore di stima - underfitting e overfitting [11].

Tale problema consiste nel realizzare un modello allenato molto bene sul set dei dati di *training*, a tal punto da avere una prestazione e un'accuratezza non accettabile nella predizione dell'output durante la fase di *testing*. In altre parole, il modello non risulterebbe in grado di generalizzare dai dati di apprendimento ai nuovi dati e, di conseguenza, risulterebbe fine a se stesso, in quanto non funzionante con nuovi dati. Infatti, uno degli obiettivi di un modello di apprendimento supervisionato è quello di saper generalizzare, ossia di saper replicare bene i pattern appresi dal modello durante la fase di *training* con nuovi esempi specifici e sconosciuti al modello stesso. Tale capacità consente al modello stesso di effettuare previsioni future su nuovi dati. Di conseguenza, come è possibile osservare nella Figura 11, esiste un range ottimale di complessità del modello, che gli permetterebbe di non andare incontro né alla situazione di *underfitting* né a quella di *overfitting*. L' *underfitting*, al contrario dell' *overfitting*, rappresenta una situazione in cui il modello ha pochi parametri per poter svolgere la sua funzione di stima dell'output desiderato, per cui bisogna aumentare la sua complessità, ad esempio aumentando il numero di strati nascosti, permettendogli così di imparare meglio le relazioni tra le variabili. Un importante vantaggio del *Perceptrone multistrato* consiste nell'essere addestrato con l'algoritmo di apprendimento supervisionato *back-propagation*, ovvero della propagazione

all'indietro. L'algoritmo di *back-propagation* consiste nel far risalire verso gli input, quindi all'indietro (*back*), il segnale di errore, calcolato come differenza tra l'uscita effettiva della rete neurale e l'output atteso/desiderato. Tale propagazione all'indietro dell'errore permette una regolazione dei pesi in ciascun neurone in tutti gli strati, con l'obiettivo di minimizzare tale errore. Pertanto, nonostante l'errore venga propagato in verso opposto, durante l'apprendimento la rete neurale opera in avanti, acquisendo segnali in ingresso per fornire uno o più uscite in maniera totalmente *feedforward*. Durante la fase di apprendimento, quindi, l'uscita della rete viene confrontata con quella desiderata nota, dando un'informazione utile di come si stia comportando la rete e della sua accuratezza di stima.

Il segnale di errore viene dunque definito dalla seguente relazione:

$$e = d - y \quad (15)$$

dove d rappresenta il segnale desiderato e y rappresenta l'uscita della rete.

Inoltre, i principali ambiti di utilizzo della *MLP* sono la classificazione dei modelli, la previsione, l'approssimazione e il riconoscimento.

1.1.2 Utilizzo attuale delle reti neurali artificiali, vantaggi e svantaggi

Negli ultimi anni le reti neurali artificiali hanno trovato vasto impiego in varie applicazioni anche molto diverse tra loro, nonostante la loro implementazione solo pochi anni fa risultava impensabile. Questo è uno dei principali motivi per cui hanno riscontrato molto successo.

Oltre a ciò, la loro attitudine nel risolvere problemi, anche di natura molto diversa, con uno sforzo computazionale relativamente limitato, è resa possibile grazie alla crescente diffusione di pacchetti software per la simulazione di tali modelli. La diffusione di tale algoritmo di apprendimento automatico è stata favorita anche e soprattutto per i vantaggi che offre, ovvero:

- Capacità di generalizzare dai dati di apprendimento a dati nuovi
- Capacità di predire sia una classe categorica (problemi di classificazione) sia un valore numerico (problemi di regressione)
- Capacità di elaborare informazioni in parallelo

- Capacità di classificare pattern complessi e non lineari, quali immagini, suoni, testi e video
- Tolleranza agli errori e al rumore
- Alta precisione
- Facilità di aggiornamento con nuovi dati
- Indipendenza da assunzioni apriori

I principali e molteplici ambiti di utilizzo delle reti neurali artificiali spaziano tra diagnosi mediche, finanza, permettendo l'analisi del rischio di credito, ad esempio, o permettendo di effettuare previsioni sull'andamento dei mercati o, ancora, analisi del portafoglio. Altri ambiti applicativi riguardano il *data mining*, il controllo della qualità su scala industriale, il riconoscimento vocale, il *robot steering*, la simulazione dei sistemi biologici, il riconoscimento e le elaborazioni di immagini, eccetera [6].

Ad oggi, la ricerca nel settore delle reti neurali artificiali ha raggiunto un certo grado di maturità sia riguardo lo sviluppo delle metodologie sia riguardo il loro utilizzo in ambito applicativo. Tuttavia, tale settore presenta dei limiti, che è importante comprendere per riuscire ad ottenere un ulteriore sviluppo. Tali limiti riguardano il loro funzionamento cosiddetto a *black box*, ossia a scatola nera. Infatti, nonostante tali algoritmi riescano a fornire degli output corretti, non danno la possibilità di esaminare i vari stati di elaborazione e di conoscere la fisica sottostante, che rimarrà quindi opaca all'utente e all'analista stesso che realizza il modello.

Ulteriori limiti riguardano l'impossibilità di avere la garanzia apriori che un problema sarà risolto e gli output forniti spesso non rappresentano la soluzione perfetta.

Il periodo di allenamento della rete neurale, definito come periodo di *learning*, è relativamente lungo e dipende da molti fattori, quali la complessità delle variabili di input, dell'algoritmo utilizzato, della profondità della rete. Tuttavia, in tale ambito è ragionevole ipotizzare che in futuro il periodo di *learning* potrà ulteriormente ridursi.

Un altro limite di tale algoritmo consiste nel non essere adatto a risolvere alcune tipologie di problemi, come quelli in cui gli input sono rappresentati da un numero elevato di variabili categoriche [6]. Le variabili da fornire in ingresso alla rete neurale, infatti, devono essere numeriche e devono essere sottoposte a normalizzazione.

Infine, sono algoritmi che necessitano una mole di dati di addestramento elevata per poter essere validati e successivamente utilizzati.

2 GENERALITÀ SUI SISTEMI DI ACCUMULO DELL'ENERGIA

La riduzione delle emissioni di CO_2 è una delle sfide scientifiche, sociali ed economiche più rilevanti degli ultimi anni e prevede la transizione alla mobilità elettrica e la possibilità di sfruttare in modo più efficiente l'energia, soprattutto proveniente da fonti rinnovabili. In questo ambito, risulta necessario l'utilizzo di sistemi di accumulo dell'energia, in quanto le energie rinnovabili, purtroppo, sono fonti non affidabili e intermittenti, per cui l'energia potrebbe essere prodotta in periodi in cui non è richiesta e ciò potrebbe portare ad uno sbilanciamento della rete elettrica nella gestione del disallineamento temporale tra la produzione e il consumo. L'energia elettrica può essere quindi accumulata nei momenti in cui c'è un eccesso di produzione e rilasciata nelle ore in cui è maggiore il fabbisogno, come mostrato nella Figura 12.

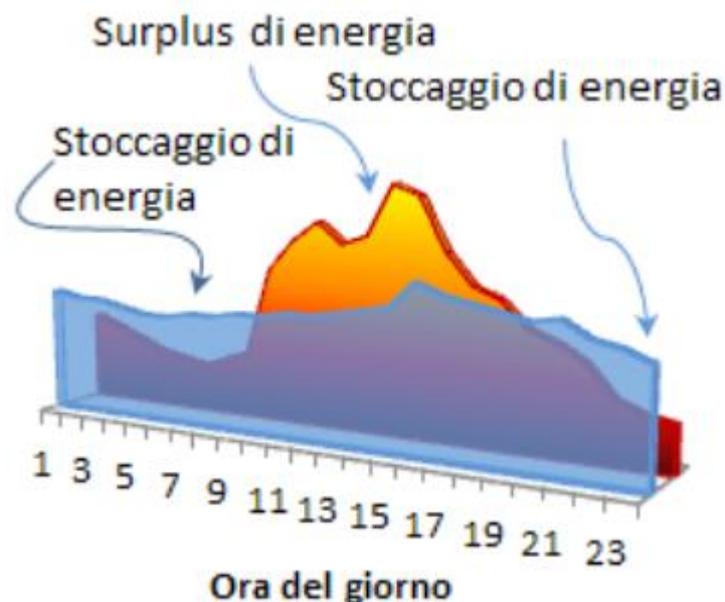


Figura 12: Schema di bilanciamento della generazione elettrica solare (in arancio) e della domanda (in celeste) tramite spostamento del carico ottenuto attraverso sistemi di accumulo [12].

L'accumulo di energia permette, infatti, la separazione tra la generazione ed il consumo di energia. I sistemi per lo stoccaggio di energia elettrica (*Electrical Energy Storage Systems - EESS*) vengono quindi utilizzati per compensare il problema di intermittenza della produzione di energia rinnovabile, migliorandone la flessibilità, favorendo la loro utilizzazione e contribuendo al corretto funzionamento delle *Smart Grid*, in quanto gli

EESS fungerebbero anche da riserva energetica strategica. Di conseguenza, i sistemi di accumulo dell'energia aiuterebbero il sistema a operare in modo più sicuro e più efficiente. Negli anni passati sono state sviluppate delle batterie utilizzate per applicazioni di rete. Alcuni esempi sono di seguito esplicitati.

Nella centrale eolica di *Shiura*, in Giappone, le batterie al piombo-acido (*Valve Regulated Lead Acid - VRLA*) sono state utilizzate come *EESS*, generando una potenza di picco di 4,5 *MW* e una capacità nominale di 10,5 *MWh*. Le più recenti batterie al piombo-acido (*Advanced Lead Carbon – ALC*) sono state utilizzate come siti di accumulo stazionario, tra cui il *Notrees Wind Storage Demonstration Project* (North Carolina), che è in grado di generare una potenza di picco di 36 *MW* e una capacità di stoccaggio di 24 *MWh*.

Un'altra applicazione reale, riguarda le batterie *NiCd*, utilizzate come sistema di stoccaggio dell'energia della *Golden Valley Electric Association*, in Alaska, in grado di fornire 27 *MW* di potenza per 15 minuti.

Le batterie sodio-zolfo (*NaS*) trovano applicazione ad *Abu Dhabi* per la gestione delle richieste della rete elettrica, fornendo 108 *MW* di potenza.

Esistono, inoltre, oltre 600 siti che utilizzano batterie agli ioni di litio per lo stoccaggio di energia, di cui circa il 10% sono caratterizzati da potenza superiore ai 10 *MW*.

In Italia, il gestore della rete di trasmissione elettrica, *Terna*, ha avviato due progetti per l'accumulo di energia. Il primo progetto è un impianto di batterie *NaS* da 35 *MW* di potenza realizzato in Campania, con lo scopo di alleviare la congestione di rete. Il secondo è stato pensato per migliorare la sicurezza del sistema elettrico delle isole maggiori, realizzando 40 *MW* di accumulo con caratteristiche *Power Intensive*.

Inoltre, *Enel* ha previsto la realizzazione di impianti di piccola potenza distribuiti sul territorio, allacciati alla rete di bassa e media tensione.

La soluzione escogitata per gestire questo nuovo contesto e per integrare tali sistemi di accumulo dell'energia nella rete è l'adozione di una differente modalità nella distribuzione di energia elettrica implementando appunto le cosiddette reti intelligenti o *Smart Grid*.

Ad oggi, infatti, lo sviluppo degli *EESS* è considerato un fattore chiave per la realizzazione e il buon funzionamento della *Smart Grid* che, secondo le nuove direttive europee, deve essere in grado di integrare una quantità sempre maggiore di energia proveniente da fonti rinnovabili. Ciò che però limita la loro applicazione in tale ambito è il costo, che risulta ancora troppo elevato [12].

Anche nel settore dell'*automotive* è indispensabile l'utilizzo di sistemi di accumulo elettrochimico, ai quali sono richieste delle performance sempre migliori per ridurre il gap prestazionale che esiste tra i veicoli a combustione interna e quelli elettrici. In tale settore ciò che è richiesto maggiormente alle batterie, che rappresentano gli *EESS* più utilizzati per la loro versatilità, modularità e semplicità di utilizzo, è l'incremento della capacità che garantisca un'autonomia maggiore al veicolo. Il principale limite della commercializzazione dei veicoli elettrici, anche in tal caso, è il costo, ancora sensibilmente maggiore rispetto ai veicoli convenzionali [12].

In generale, esistono diverse tipologie di accumulo dell'energia, ad esempio:

- Elettrico (es: supercondensatori)
- Termico (es: *boiler* di acqua calda)
- Meccanico (es: pompaggio idroelettrico, aria compressa, volano)
- Elettrochimico (es: batteria)

Ogni tipologia di accumulo sopra elencato è adatta ad uno specifico campo di applicazioni. Tali tecnologie però possono essere integrate tra loro, riuscendo ad offrire la funzione di immagazzinamento dell'energia a diversi livelli di rete. Ad esempio, tecnologie di accumulo in grado di immagazzinare energia in breve termine, come batterie e volani, possono rispondere a sbilanciamenti della rete in un tempo dell'ordine dei secondi, mentre tecnologie di accumulo a lungo termine, come l'accumulo dell'idrogeno e il pompaggio elettrico, potrebbero garantire immagazzinamenti di energia settimanali, mensili o stagionali.

Anche nel settore del riscaldamento e del raffrescamento i sistemi di accumulo giocano un ruolo fondamentale, in quanto permettono l'integrazione di più sistemi di generazione dell'energia tra cui le fonti rinnovabili.

Di conseguenza, tali capacità dei sistemi di accumulo dell'energia li rende un elemento essenziale nella transizione ad un sistema energetico decarbonizzato.

Nell'ambito dell'accumulo elettrochimico, esistono diverse tipologie di celle. Per scegliere quella più ottimale in base all'applicazione richiesta può essere utilizzato il *diagramma Ragone*, nel quale vengono confrontati tali sistemi in relazione alla loro energia specifica e potenza specifica.

Nella Figura 13, riportata di seguito, si può osservare un esempio di *diagramma Ragone*, che presenta sull'asse delle ordinate l'energia specifica misurata in $\frac{Wh}{kg}$, che indica quanta energia è disponibile nella batteria, e sull'asse delle ascisse è riportata la potenza specifica misurata in $\frac{W}{kg}$, che rappresenta un indicatore di quanto velocemente quell'energia può essere fornita.

Il diagramma di seguito riportato, nel caso specifico, presenta le tipologie di accumulatori di energia atti a soddisfare i requisiti dei veicoli elettrici.

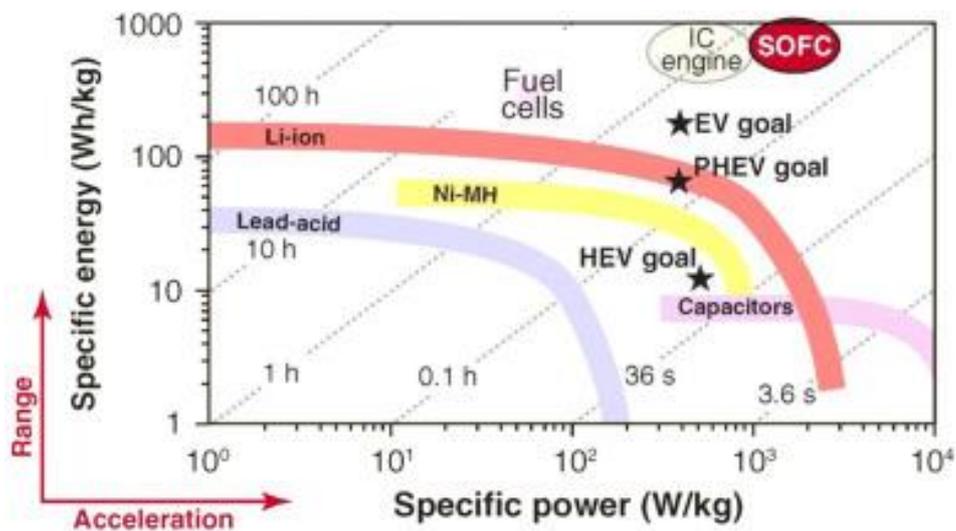


Figura 13: Grafico Ragone che presenta i valori di energia specifica sull'asse delle ordinate e di potenza specifica sull'asse delle ascisse [13].

L'energia specifica è determinabile tramite la seguente relazione:

$$E = \frac{V I t}{m} \quad \left[\frac{Wh}{kg} \right] \quad (16)$$

La potenza specifica è invece rappresentata dalla seguente relazione:

$$P = \frac{V I}{m} \quad \left[\frac{W}{kg} \right] \quad (17)$$

Il loro rapporto restituisce il tempo di scarica t , ossia il *cut-off time*, che rappresenta il tempo impiegato a raggiungere la tensione di *cut-off* (di fine scarica). Tale tempo è riportato sul *diagramma di Ragone* su degli assi tratteggiati obliqui.

Per spiegare meglio la differenza tra queste due grandezze specifiche e, di conseguenza, la comprensione delle applicazioni delle batterie in funzione di tali parametri, è utile mostrare un'analogia idraulica molto esplicativa, riportata nella Figura 14.



Figura 14: Analogia idraulica, utile alla comprensione della differenza tra energia specifica e potenza specifica [14].

Osservando la figura appena riportata, si comprende che l'energia rappresenta quantitativamente l'acqua contenuta nella bottiglia, mentre la potenza, in analogia con la portata di acqua, è la quantità di acqua che in ogni istante riesce ad uscire dalla bottiglia. Di conseguenza, l'energia rappresenta i *Joule* che la batteria contiene, mentre la potenza indica i *Joule* al secondo che la batteria riesce a fornire.

Compreso il significato di tali grandezze e osservando il *diagramma di Ragone*, si nota che per tempi di scarica superiori a 5 secondi le batterie agli ioni di litio (in Figura 13 *Li-ion*) offrono prestazioni migliori, mentre per tempi inferiori sono più adatti i condensatori (in Figura 13 *capacitors*). In base all'applicazione si sceglie un determinato tipo di batteria o, più in generale, di accumulatore di energia. Ad esempio, gli elettrotensili sono dotati di batterie con un'elevata potenza specifica, ma una bassa energia; i dispositivi elettronici, invece, richiedono un'alimentazione continua, per cui le batterie che li alimentano richiedono un'elevata capacità, quindi energia specifica, ed una bassa potenza specifica. In particolare, sul *diagramma di Ragone* si intuisce l'applicazione delle batterie piombo-acido (*lead-acid*), caratterizzate da valori di energia specifica bassi, ma da un buon valore di potenza specifica, utile a fornire la corrente necessaria all'accensione del motore. Sono utilizzate, infatti, per alimentare i veicoli per la propulsione. Nel caso di veicoli elettrici *EV*, che necessitano di essere alimentati a lungo, vengono utilizzate le batterie agli ioni di litio,

le quali infatti ricoprono un vasto range sul diagramma, avendo un funzionamento prestante sia come profilo energetico, sia come profilo di potenza.

È interessante notare la presenza sul diagramma degli obiettivi dei veicoli elettrici:

- L'*EV goal*, infatti, viene posizionato in un punto ad energia specifica ancora più elevata rispetto a quella caratteristica delle *Li-ion*, proprio perché richiederebbero una capacità elevata per incrementare l'autonomia dell'auto, essendo esclusivamente elettrica.
- Il *PHEV goal* è posizionato ad un valore più basso di energia specifica, in quanto, tali veicoli, cosiddetti *Plug-in Hybrid Electric Vehicles*, presentano sia un motore a benzina sia un motore elettrico, quindi, possono funzionare come un *EV* ed utilizzare il motore convenzionale solo quando la batteria è scarica.
- L'*HEV goal* è localizzato sul diagramma ad un valore ulteriormente più basso di energia specifica, in quanto, essendo un veicolo ibrido (*Hybrid Electric Vehicle*) presenta anch'esso sia il motore a combustione sia il motore elettrico, che sfrutta l'energia accumulata in una batteria, ma, a differenza dei *PHEV*, quest'ultima viene ricaricata non tramite collegamento alla rete, bensì con la cosiddetta frenata rigenerativa, che riesce a caricare la batteria e, di conseguenza, aiutare il motore ad accelerare il veicolo, immagazzinando l'energia cinetica usata per fermare l'auto. Questi veicoli non possono quindi funzionare in maniera esclusivamente elettrica, per cui non richiedono un valore elevato di capacità della batteria.

Inoltre, le batterie *NiMH* (nichel-metallo idruro) hanno dominato il mercato degli *HEV*, ma adesso, secondo le considerazioni appena effettuate, stanno lasciando posto alle *LIB*, dotate di quasi il doppio di energia specifica ($150 \frac{Wh}{kg}$) e densità energetica ($400 \frac{Wh}{l}$) rispetto ai $75 \frac{Wh}{kg}$ e $240 \frac{Wh}{l}$ caratteristici delle batterie *NiMH*, come osservabile nella Figura 13.

Altre considerazioni interessanti che si possono effettuare su tale *diagramma di Ragone*, riguardano il valore di energia specifica associato a *IC engine*, ossia alla combustione interna o benzina, che non può essere raggiunto da nessun altro sistema di accumulo di energia, in termini di energia specifica.

Ultimo elemento riportato sul diagramma sono le celle a combustibile (*fuel cell*), incluse le celle a combustibile a ossido solido (*SOFc*), utilizzate per varie applicazioni, quali elettronica

di consumo e anche veicoli. Tali celle a combustibile sono accumulatori elettrochimici, che producono energia elettrica attraverso una reazione chimica di ossido-riduzione.

2.1 Batterie: contesto storico e principio di funzionamento

Le batterie permettono di immagazzinare energia elettrica, grazie all'avvenimento di reazioni chimiche tra gli atomi e le molecole che le compongono, le quali possono separarsi o unirsi quando la batteria è in uso, generando uno spostamento di elettroni, ossia una corrente elettrica.

In base agli elementi chimici che le compongono vengono differenziate molte tipologie di batterie, ma la classificazione principale e più generica riguarda la distinzione tra batterie primarie, non ricaricabili, e batterie secondarie o ricaricabili.

Le batterie primarie non sono ricaricabili a causa delle reazioni chimiche che avvengono al loro interno, le quali sono irreversibili. Solitamente tali batterie presentano la grafite come materiale catodico e lo zinco come anodo. Un esempio classico di batteria primaria è infatti la *Pila di Leclanché*, caratterizzata da un anodo di zinco, un catodo di grafite porosa e un elettrolita composto da una miscela umida di cloruro di ammonio (NH_4Cl), cloruro di zinco ($ZnCl_2$) e diossido di manganese (MnO_2). Tali batterie primarie, nonostante non siano ricaricabili, grazie ai tassi di autoscarica relativamente bassi, trovano applicazioni in ambiti in cui l'energia deve essere accumulata per un lungo periodo, come in un *pacemaker*, dispositivo elettronico-medico utilizzato dai cardiopatici, o in dispositivi utilizzati nelle campagne militari, in cui la ricarica sarebbe impraticabile o, ancora, nei contatori intelligenti.

Esempi di batterie primarie sono riportate nel diagramma seguente, che consente un confronto in termini di densità di energia gravimetrica (asse delle ordinate) e densità volumetrica (asse delle ascisse).

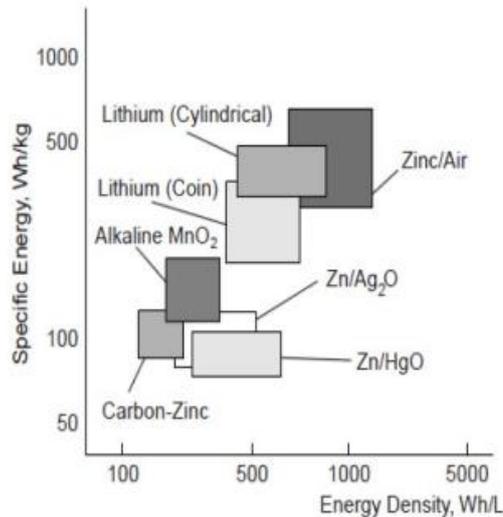


Figura 15: Diagramma energia specifica vs densità di energia in cui sono riportate varie tipologie di batterie primarie [15].

Le batterie secondarie risultano ricaricabili grazie alla reversibilità delle reazioni chimiche di ossido-riduzione che avvengono al loro interno e la carica può essere ristabilita mediante la fornitura di energia elettrica. Sono caratterizzate da una maggiore velocità di autoscarica rispetto a quelle primarie. Tali batterie vengono utilizzate nella vita di tutti i giorni, all'interno dei cellulari, dei notebook e anche nei veicoli elettrici o ibridi, in cui il motore a combustione interna è affiancato da una batteria ricaricabile utilizzata per l'avviamento del motore stesso.

Esempi di batterie secondarie sono riportate nel diagramma seguente, che consente un confronto in termini di densità di energia gravimetrica (asse delle ascisse) e densità volumetrica (asse delle ordinate).

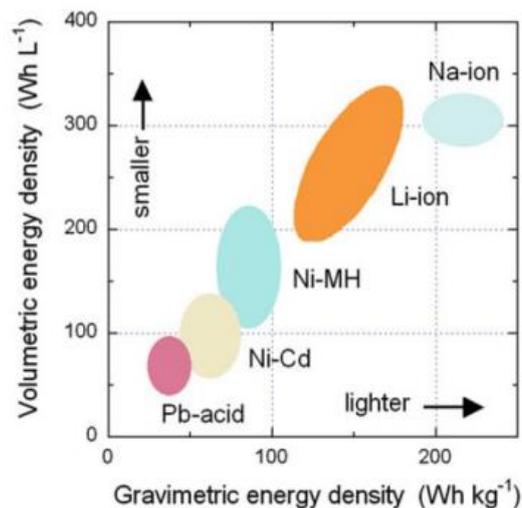


Figura 16: Diagramma energia specifica vs densità di energia in cui sono riportate varie tipologie di batterie secondarie [16].

La prima cosa che si evince osservando il grafico, riportato nella Figura 16, è la forma arancione, che rappresenta l'ampia fascia di valori energetici caratteristici delle batterie agli ioni di litio. Infatti, le *LIB*, come è indicato sul grafico stesso, grazie a tali valori di densità di energia volumetrica e gravimetrica elevati, possono essere rispettivamente più piccole (*smaller*) e più leggere (*lighter*), a parità di capacità, di un'altra batteria di diversa tipologia. Gli svantaggi di tale tecnologia, rispetto alle altre batterie ricaricabili, riguardano l'elevato costo e la necessità di disporre di dispositivi di sicurezza e di controllo e monitoraggio.

Le batterie al piombo acido, caratterizzate da valori più bassi di energia specifica e densità di energia rispetto alle altre, sono una tecnologia già consolidata, che presenta un buon rapporto costo/prestazioni e i materiali che le costituiscono vengono riciclati facilmente. Di contro, oltre ad avere una bassa densità energetica, sono sensibili alle basse temperature e il piombo che le caratterizza è una sostanza velenosa. Vengono utilizzate nelle auto, nei dispositivi di illuminazione di emergenza e di mobilità elettrica, per l'equipaggiamento di strumentazione e *UPS (Uninterruptible Power Systems)*.

Le batterie *NiCd*, a differenza delle batterie al piombo acido, consentono di lavorare ad una temperatura operativa bassa, da circa -20°C a $+50^{\circ}\text{C}$. Nel grafico si osserva che sono caratterizzate da una densità energetica più alta rispetto a quelle al piombo-acido, hanno una lunga vita utile e sono economiche. Uno svantaggio è la presenza del cadmio, in quanto è un materiale tossico e pericoloso per l'ambiente, per cui questa tecnologia sta lasciando posto ad altre, come le batterie Nichel-idrato e Nichel-metallo-idrato. Vengono utilizzate come batterie per alimentare gli utensili elettrici, *UPS*, per effettuare la propulsione elettrica nelle auto e nei dispositivi avionici.

La tecnologia *NiMH* ha sostituito le batterie al *NiCd*, in quanto dotate di valori maggiori di densità energetica, come osservabile nella forma ovale azzurra presente sul grafico (vedi Figura 16), e da materiali non tossici.

Infine, le ultime tipologie di batterie ricaricabili riportate sul grafico sono le batterie agli ioni di sodio, scoperte in contemporanea alle batterie agli ioni di litio, intorno agli anni '70, ma il loro studio venne messo da parte. Solo in questi ultimi anni, si stanno cominciando a considerare come possibile tecnologia complementare alle *LIB*, grazie al minor costo del sodio e alla sua elevata disponibilità.

Contestualizzando le batterie a livello storico, esse esistono da già molto tempo e, in particolare, i due nomi strettamente associati al loro sviluppo sono *Luigi Galvani* e *Alessandro Volta*.

Galvani nel 1790 fece un esperimento, in cui toccando i nervi di una coscia di rana con una combinazione di elettrodi metallici, come rame e zinco, osservò che si muovevano, come se avessero ancora vita, e dedusse che gli impulsi elettrici fossero originati dalle contrazioni dei muscoli delle zampe di rana. In realtà, poco tempo dopo, *Alessandro Volta* associò quell'elettricità generata, non al corpo dell'animale, bensì ai materiali utilizzati durante l'esperimento.

Oggi si può affermare che entrambi avevano in parte ragione, in quanto anche se i materiali erano fondamentali, la corrente elettrica generata dal movimento della rana era il prodotto di reazioni chimiche causate dalla composizione della carne della rana stessa.

Volta riuscì a replicare il fenomeno senza la necessità di utilizzare corpi di animali, realizzando la cosiddetta *pila di Volta*, costituita da lastre alternate di zinco e rame, tra le quali viene posizionato un separatore imbevuto di elettrolita, ossia una sostanza in grado di produrre elettricità, come, ad esempio, una soluzione di acqua salata. *Volta* è stata, quindi, la prima persona ad aver costruito una batteria vera e propria, che brevettò nel 1800. Circa tre decenni dopo, *Michael Faraday* derivò le leggi dell'elettrochimica basate sul lavoro di *Volta*, stabilendo una connessione tra energia chimica ed elettrica.

Sulla base del lavoro di *Volta*, altri scienziati hanno sviluppato batterie di vari design.

Il principio di funzionamento che accomuna tutte le tipologie di batteria è spiegato di seguito, considerando la forma più elementare di una batteria, ossia una singola cella composta da un disco di zinco, un separatore con elettrolita e un disco di rame, definita *cella Galvanica* o *Voltaica*, osservabile nella Figura 17.

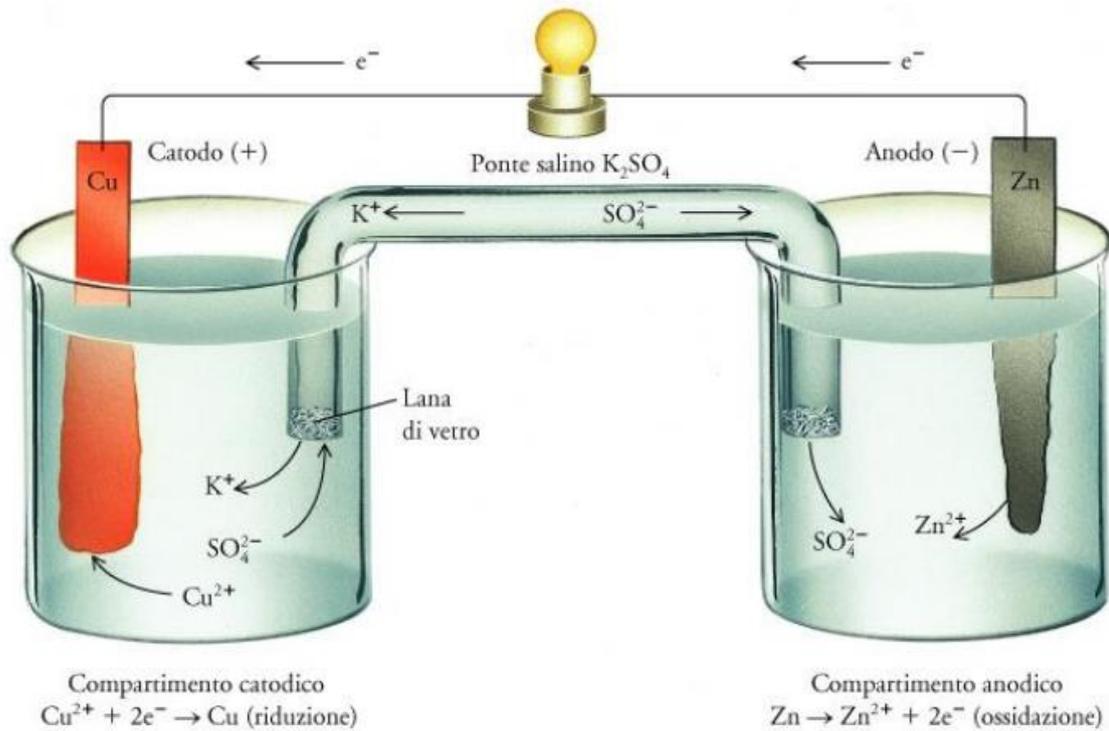
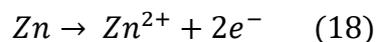


Figura 17: Schematizzazione di una cella galvanica [17].

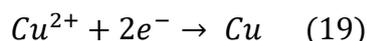
Come si evince dalla figura rappresentante la cella galvanica, le due barre, di zinco e di rame, sono posizionate all'interno di due contenitori, in cui vengono inseriti rispettivamente solfato di zinco (SO_4Zn) e solfato di rame (SO_4Cu). Questi ultimi due composti, miscelati con acqua, già presente all'interno dei due contenitori, si separano, formando ioni di rame (Cu^{2+}), ioni di zinco (Zn^{2+}) e molecole di solfato cariche negativamente (SO_4^{2-}). Nel ponte salino è inserito del solfato di potassio (K_2SO_4), che, disciolto in acqua, genera ioni potassio (K^+) e molecole di solfato (SO_4^{2-}).

Chiudendo il circuito e mettendo a contatto le piastre di rame e zinco con i rispettivi elettroliti, gli elettroni inizieranno a spostarsi dallo zinco al rame, generando una corrente elettrica. Contemporaneamente, un atomo di zinco neutro perderà due elettroni e diventerà uno ione carico positivamente, che si dissolverà nell'acqua. Il processo appena descritto, osservabile nella relazione (18), in cui un elemento perde i suoi elettroni è noto come *ossidazione* e l'elemento che si sta ossidando è definito *anodo*.



Nell'altro contenitore uno degli ioni di rame riceverà i due elettroni rilasciati dallo zinco, diventando rame neutro, e smettendo di essere solubile in acqua, acquisendo una forma solida come il resto della piastra. Tale processo, osservabile nella relazione (19), in cui un

elemento guadagna elettroni è noto come *riduzione* e l'elemento che si sta riducendo è definito *catodo*.



Tali reazioni sono definite di *ossido-riduzione* e, in forma abbreviata, reazioni *REDOX*.

Man mano che si ossida lo zinco e si riduce il rame, si genera uno squilibrio di cariche nei due contenitori: l'elettrolita di solfato di zinco diventerà sempre più ricco di cariche positive, mentre l'elettrolita di solfato di rame sempre più ricco di cariche negative, per cui lo spostamento degli elettroni attraverso il cavo rallenterà fino a fermarsi, perché la carica positiva sull'elettrolita di solfato di zinco sarà abbastanza grande da superare la capacità di attrarre gli elettroni del rame. Per ovviare a tale problema, il ponte salino rilascia gli ioni positivi e negativi rispettivamente nei due contenitori, in modo tale da riequilibrare le cariche.

Inoltre, gli elettroni fluiscono verso il rame, in quanto nella *mezza cella* che lo contiene avviene la reazione a cui è associato potenziale di riduzione standard più elevato, avendo come riferimento la riduzione dell'idrogeno.

Conoscendo il potenziale di riduzione standard delle due *mezze celle* (vedi Figura 18) è possibile calcolare la tensione teorica associata alla cella (E_{cella}), purchè siano soddisfatte le condizioni standard (25 °C, 1 atm, 1 $\frac{mol}{litro}$).

	Semireazione	E° (V)	Semireazione	E° (V)
MIGLIORI OSSIDANTI	$\text{F}_{2(g)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{F}^{-}$	+2.87	$2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{H}_{2(g)}$	0.00
	$\text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}$	+1.69	$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0.14
	$2\text{HOCl}_{(aq)} + 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0.25
	$\text{MnO}_4^{-}_{(aq)} + 8\text{H}^{+}_{(aq)} + 5e^{-} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	$\text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Co}_{(s)}$	-0.28
	$\text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.46	$\text{PbSO}_{4(s)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	-0.36
	$\text{BrO}_3^{-}_{(aq)} + 6\text{H}^{+}_{(aq)} + 6e^{-} \leftrightarrow \text{Br}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.44	$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Cd}_{(s)}$	-0.40
	$\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1.42	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0.44
	$\text{Cl}_2(g) + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$	+1.36	$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0.74
	$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^{+}_{(aq)} + 4e^{-} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0.76
	$\text{Br}_2(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Br}^{-}_{(aq)}$	+1.07	$2\text{H}_2\text{O}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$	-1.66
	$\text{NO}_3^{-}_{(aq)} + 4\text{H}^{+}_{(aq)} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96	$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2.37
	$\text{Ag}^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0.80	$\text{Na}^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow \text{Na}_{(s)}$	-2.71
	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	+0.77	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Ca}_{(s)}$	-2.76
	$\text{I}_{2(s)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{I}^{-}_{(aq)}$	+0.54	$\text{K}^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow \text{K}_{(s)}$	-2.92
	$\text{NiO}_{2(aq)} + 4\text{H}^{+}_{(aq)} + 3e^{-} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$	+0.49	$\text{Li}^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow \text{Li}_{(s)}$	-3.05
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0.34			
$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4\text{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	+0.17			

Figura 18: Potenziali di riduzione associati alle reazioni di ogni mezza cella, ottenuti sperimentalmente in condizioni standard.

Avendo a disposizione i valori dei potenziali di riduzione standard associati ad ogni mezza cella, è possibile definire la tensione globale della cella, secondo la seguente relazione:

$$E_{cella} = E_{catodo} - E_{anodo} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 V \quad (20)$$

Tale principio di funzionamento accumuna la maggior parte delle batterie e nonostante l'elevato numero di combinazioni di reazioni *REDOX*, come è possibile osservare nella Figura 18, la maggior parte di esse non supera i 3 *Volt* per cella. Per ottenere tensioni più elevate si collegano più celle in serie, secondo la seguente relazione:

$$V_{totale} = E_{cella} * n^{\circ}celle \quad (21)$$

La tabella dei potenziali elettrodi di riduzione standard, riportata nella Figura 18, risulta fondamentale per capire se, unendo due elettrodi, si possa ottenere un passaggio di corrente e quindi una batteria, oltre che per capire in quale direzione avvenga una reazione di ossido-riduzione.

Il concetto di potenziale di riduzione verrà ripreso più avanti nel seguente lavoro.

2.1.1 Parametri fondamentali delle batterie

Le celle elettrochimiche possono essere caratterizzate in base alle prestazioni, al loro impatto ambientale e al costo.

Per caratterizzare una cella elettrochimica dal punto di vista prestazionale è necessario conoscere il significato dei parametri fondamentali, quali la capacità della batteria, l'energia e la potenza specifica, i cicli di vita utile. Sono tutte grandezze che variano in base ai materiali attivi che costituiscono gli elettrodi, alle reazioni chimiche che avvengono al loro interno e ad altri fattori. Per tale motivo, i valori teorici differiscono da quelli sperimentali.

In particolare, le grandezze che caratterizzano il funzionamento e le prestazioni di una batteria sono le seguenti:

- *Cella, modulo e pacchi*: la cella è l'unità elettrochimica di base utilizzata per generare energia elettrica a partire dall'energia chimica contenuta in alcuni materiali attivi, secondo delle reazioni di ossido-riduzione, o per immagazzinare energia elettrica sotto forma di energia chimica. Di conseguenza, la cella rappresenta la forma più elementare e compatta che può assumere una batteria, caratterizzata da una tensione nominale di circa 3 *Volt*.

Più celle, collegate in serie o in parallelo, costituiscono un modulo (vedi Figura 19). Più moduli, collegati in serie o in parallelo, costituiscono un pacco batterie (vedi Figura 20).

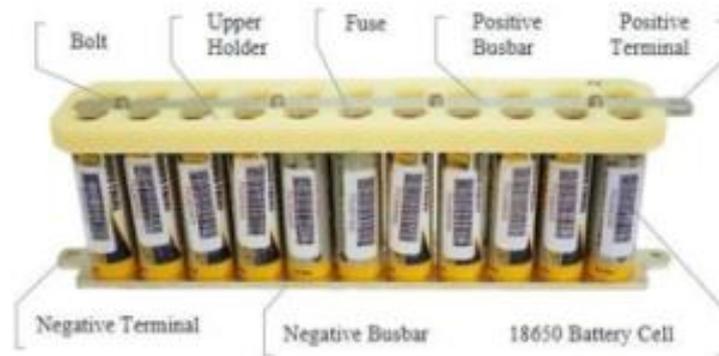


Figura 19: Celle collegate in parallelo in un sotto-modulo batteria [18].

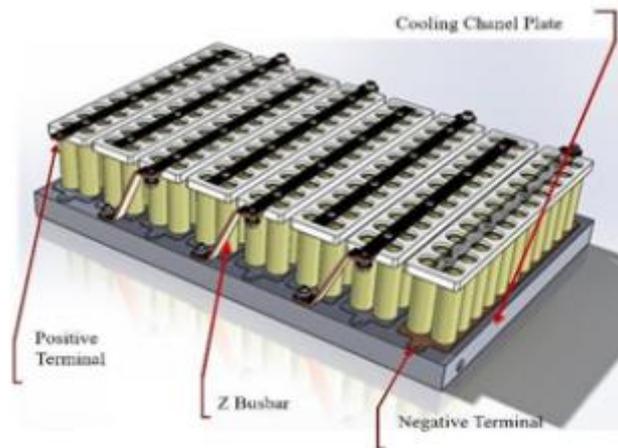


Figura 20: Sotto-moduli collegati in serie in un pacco batteria [18].

- C_{rate} : è la misura della corrente di carica e scarica di una batteria. Ad esempio, una batteria caratterizzata da $1C$, come la maggior parte delle batterie portatili, da $20 Ah$, si scaricherebbe in 1 ora con una corrente di $20 A$. La stessa batteria scaricata a $1/2 C$, fornirebbe $10 A$ per 2 ore.

Per comprendere meglio tale parametro, nella tabella di seguito sono riportati alcuni valori di C_{rate} , in funzione della corrente di carica/scarica, ed il corrispondente valore di tempo di carica/scarica di una batteria da $1 Ah$.

Tabella 1: esempi valori di corrente di carica/scarica, C_{rate} e tempi di carica/scarica di una batteria da 1Ah.

Corrente di carica/scarica	C_{rate}	Tempo di carica/scarica
5 A	5C	12 min
2 A	2C	0,5 h
1 A	1C	1 h
0,5 A	C/2	2 h
0,2 A	C/5	5 h
0,1 A	C/10	10 h

Il C_{rate} , essendo la misura della velocità con cui una cella elettrochimica viene caricata o scaricata, può essere definito come rapporto tra la corrente di carica/scarica e la corrente nominale della cella stessa, come osservabile di seguito:

$$C_{rate} = \frac{I_{car/scar}}{I_{nom}} \quad (22)$$

Il C_{rate} può essere determinato anche come rapporto tra la potenza di carica totale (P_{ch}) e la capacità totale della batteria (E_{cap}), secondo la seguente relazione:

$$C_{rate} = \frac{P_{ch}}{E_{cap}} \quad (23)$$

- *Stato di carica (State Of Charge SOC)*: è la percentuale di capacità della batteria ancora immagazzinata e disponibile rispetto ai suoi stati di pieno e vuoto predefiniti, cioè la quantità di carica in Ampere-ora (Ah) rimasta nella batteria. I produttori in genere forniscono tensioni che rappresentano quando la batteria è scarica (0 % SOC) e carica (100 % SOC). Il SOC viene generalmente calcolato utilizzando l'integrazione corrente per determinare il cambiamento in capacità della batteria nel tempo oppure con metodi di stima più avanzati.
- *Profondità di scarica (Depth Of Discharge DOD)*: è la percentuale di scarica della batteria rispetto alla capacità totale, per cui è il complemento a uno dello SOC. Ad esempio, una batteria da 100 Ah da cui sono stati prelevati 30 Ah ha subito una profondità di scarica del 30 %, per cui è una batteria al 70% di SOC. Di conseguenza, vale la seguente relazione:

$$SOC + DOD = 100\% \quad (24)$$

- *Tensione a circuito aperto (Open Circuit Voltage OCV)*: è la tensione quando nessuna corrente scorre dentro o fuori dalla batteria e, quindi, non si verificano reazioni

all'interno della batteria. L'OCV è una funzione dello SOC e dovrebbe rimanere lo stesso durante la vita della batteria. Tuttavia, alcune caratteristiche della batteria cambiano e si degradano nel tempo, in funzione del numero di cicli di carica-scarica.

- *Tensione terminale (V)*: è la tensione tra i terminali della batteria con carico applicato. La tensione del terminale varia con lo SOC e la corrente di scarica/carica.
- *Tensione nominale (V)*: la tensione di riferimento della batteria, talvolta considerata anche la normale tensione della batteria.
- *Tensione di interruzione (V)*: la tensione minima consentita e definisce generalmente lo stato vuoto della batteria, ossia la tensione alla quale viene terminata la scarica.
- *Tensione di carica (V)*: la tensione a cui viene caricata la batteria a piena capacità. La fase di carica di una batteria viene generalmente effettuata inizialmente a corrente costante fino a quando la tensione della batteria non raggiunge la tensione massima di carica e prosegue a tensione costante, consentendo alla corrente di diminuire.
- *Capacità nominale (Ah)*: è la quantità di corrente elettrica che la batteria è in grado di fornire alla tensione nominale. Può essere determinata come prodotto tra la corrente di scarica, misurata in Ampere, e il tempo di scarica, misurato in ore. In condizioni di corrente applicata alla cella costante, vale la seguente relazione:

$$Q [Ah] = I * \Delta t \quad (25)$$

Il valore di capacità diminuisce all'aumentare del C_{rate} , per un periodo di tempo fisso.

- *Energia specifica e densità di energia*: rappresentano rispettivamente il valore di energia nominale per unità di massa $\left[\frac{Wh}{kg}\right]$ e di energia per unità di volume $\left[\frac{Wh}{l}\right]$. L'energia, misurata in Wh può essere determinata dalla seguente relazione:

$$E[Wh] = V * Q \quad (26)$$

Bisogna notare che le energie di due batterie diverse, a differenza delle capacità, sono confrontabili, indipendentemente dal loro valore di tensione. Inoltre, l'energia della batteria rappresenta la reale autonomia del dispositivo sul quale viene installata.

- *Potenza specifica e densità di potenza*: rappresentano rispettivamente il valore di potenza per unità di massa $\left[\frac{W}{kg}\right]$ e il valore di potenza nominale per unità di volume $\left[\frac{W}{l}\right]$. La potenza, misurata in W , può essere determinata dalla relazione seguente:

$$P [W] = V * I = V * \frac{Q}{\Delta t} \quad (27)$$

- *Resistenza interna*: una generica batteria può essere schematizzata come un generatore di tensione in serie ad una resistenza. Tale resistenza interna rappresenta il comportamento resistivo della batteria, quindi quando questa è collegata con un carico, una parte della tensione si perde nella resistenza stessa. Dipende dalle dimensioni della batteria, dalle sue proprietà chimiche, dalla temperatura, dal valore del C_{rate} , dallo *SOC* e dall'età. In particolare, tende ad aumentare con l'invecchiamento, per cui a volte tale parametro viene utilizzato come un indicatore di fine vita.
- *Autoscarica*: rappresenta la progressiva riduzione della carica erogabile a cui va in contro una batteria inattiva. Tale fattore è proporzionale all'aumento di temperatura e diminuisce nel tempo. L'autoscarica si verifica a causa di una serie di reazioni parassitiche che avvengono nei materiali attivi che costituiscono gli elettrodi della batteria stessa.
- *Cicli di vita*: rappresentano il numero di fasi di carica/scarica che può subire una batteria prima che il valore di capacità e di potenza si siano ridotte all'80% del rispettivo valore massimo nominale. In tal caso la cella è arrivata alla fine della sua vita utile. Il numero di cicli di vita diminuisce all'aumentare della temperatura, della velocità di carica-scarica e della profondità di scarica.
- *Round-Trip Efficiency*: rapporto tra l'energia fornita in fase di scarica (E_S) e quella fornita in fase di carica (E_C):

$$\eta_E = \frac{E_S}{E_C} \quad (28)$$

- *Coulombic Efficiency*: rapporto tra la carica ceduta durante la fase di scarica (Q_S) e quella assorbita durante la fase di carica (Q_C):

$$\eta_Q = \frac{Q_S}{Q_C} \quad (29)$$

- *Voltaic Efficiency*: rapporto tra il valore medio della tensione durante la fase di scarica (V_S) e quello durante la fase di carica (V_C):

$$\eta_V = \frac{V_S}{V_C} \quad (30)$$

3 BATTERIE AL LITIO

3.1 Contesto storico

“le batterie agli ioni di litio hanno rivoluzionato la nostra vita e sono utilizzate per tutto, dai telefoni cellulari ai laptop, ai veicoli elettrici. Attraverso il loro lavoro, i vincitori del premio per la Chimica di quest’anno hanno gettato le basi per una società senza fili e senza combustibili fossili.” (cit. Accademia reale della scienza svedese)

Nel 2019 l’Accademia svedese delle scienze assegnò il premio Nobel per la chimica a *M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough e Akira Yoshino* per lo sviluppo delle batterie agli ioni di litio [19].

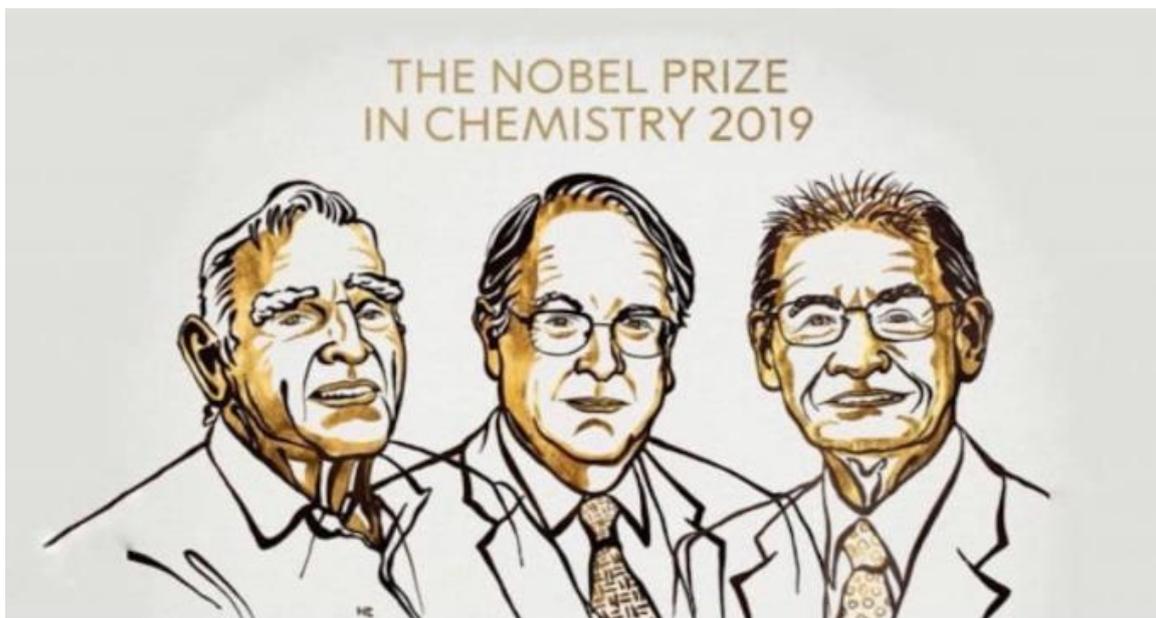


Figura 21: John Goodenough, Stanley Whittingham e Akira Yoshino vinsero il premio Nobel per la Chimica 2019 [19].

Il litio fu scoperto all’inizio del XIX secolo. È l’elemento solido più leggero (densità pari a $0,53 \text{ g/cm}^3$) ed è molto instabile.

Nel 1970, in piena crisi petrolifera, *Whittingham*, ricercatore britannico che fu impegnato a studiare alternative tecnologiche allo sfruttamento dei combustibili fossili, in particolare del petrolio, realizzò una batteria costituita da litio metallico come anodo e da disolfuro di titanio come materiale catodico, che ospitava sia gli elettroni sia gli ioni di litio. La batteria così realizzata, il cui schema è osservabile nella Figura 22, era molto promettente, perché produceva una buona differenza di potenziale, di circa 2 Volt . Il litio metallico, però, è

molto reattivo e la batteria aveva un rischio troppo elevato di esplosione per riuscire a trovare un'applicazione pratica.

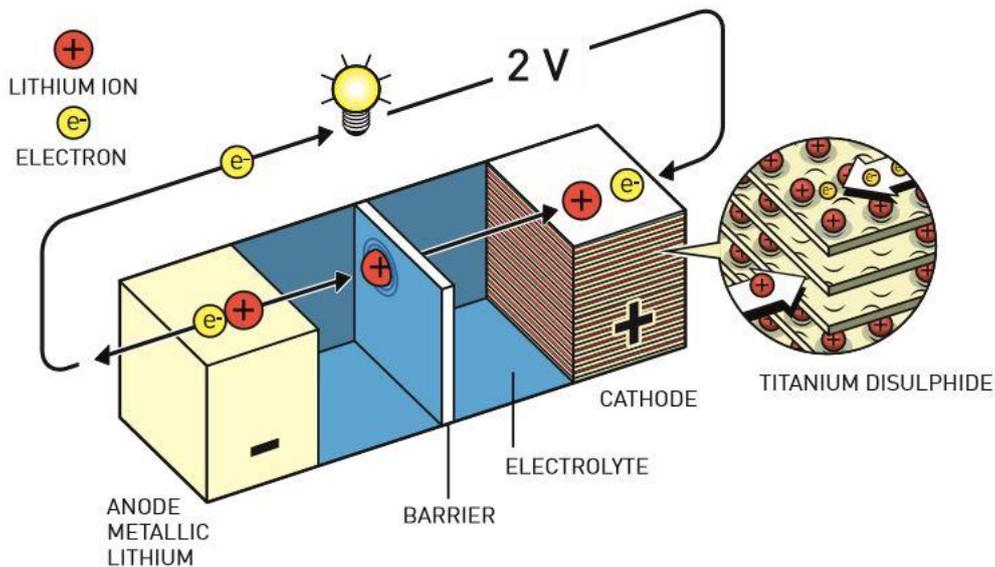


Figura 22: Batteria progettata da Whittingham, con disolfuro di titanio come anodo, litio metallico come catodo e tensione di 2 Volt [20].

Circa un decennio dopo, *John Goodenough*, chimico statunitense, sostituì la composizione del catodo con l'obiettivo di incrementare la potenza delle batterie. Realizzò il catodo con ossido di cobalto, ottenendo una batteria da 4 Volt, il doppio di quella di *Whittingham*, il cui schema è osservabile nella seguente figura.

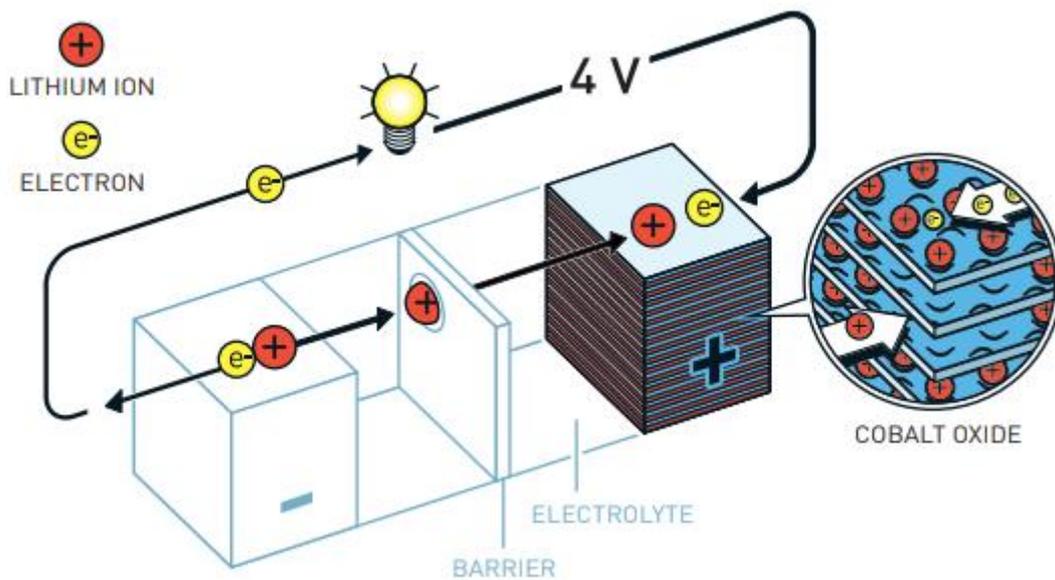


Figura 23: Batteria progettata da Goodenough, con ossido di cobalto come anodo e tensione di 4 Volt [20].

Il terzo protagonista dell'evoluzione delle batterie al litio, *Akira Yoshino*, nel 1985 realizzò la prima batteria agli ioni di litio. Sostituì al reattivo litio metallico puro, il coke petrolifero, che, come l'ossido di cobalto, è molto adatto a ospitare ioni litio. Lo schema di tale batteria è osservabile nella seguente figura.

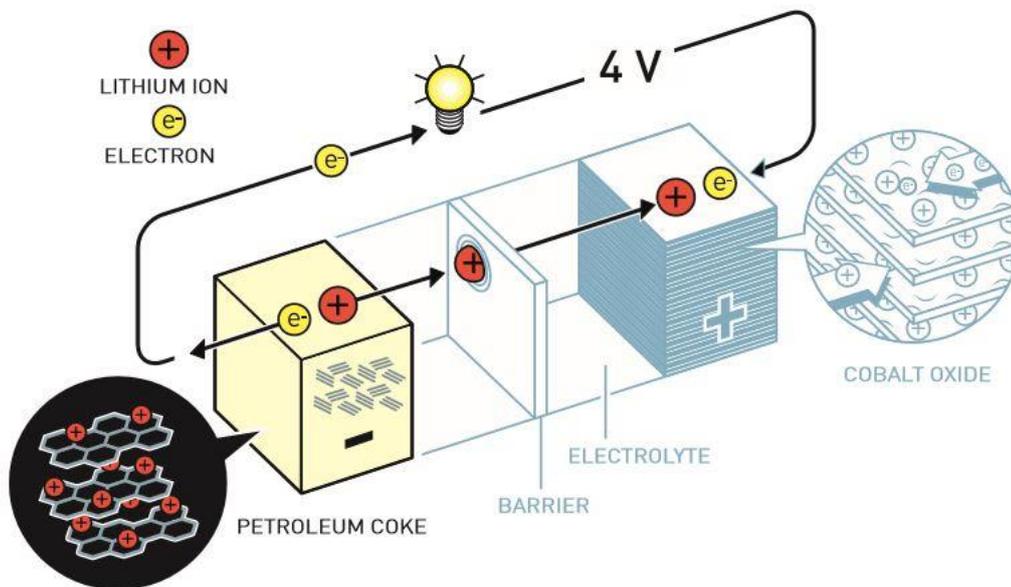


Figura 24: Batteria progettata da Yoshino, con ossido di cobalto come anodo, coke petrolifero come catodo e tensione di 4 Volt [20].

Tale prodotto, molto promettente, fu commercializzato per la prima volta nel 1991, diventando la tecnologia più usata per i dispositivi elettronici portatili e, negli ultimi anni, anche per i veicoli elettrici.

Esistono diverse tipologie di batterie agli ioni di litio, in base al materiale che caratterizza l'anodo e il catodo, ognuna con caratteristiche e applicazioni differenti.

Le batterie agli ioni di litio (*Lithium Ion Battery LIB*) sono dunque tra le tecnologie più promettenti per lo stoccaggio dell'energia elettrica. Tuttavia, qualsiasi esposizione delle *LIB* a condizioni operative anomale può portare a un rapido surriscaldamento accompagnato dall'espulsione di materiali infiammabili. Tale fenomeno è definito fuga termica [21]. Oltre a ciò, un aumento della temperatura interna alla cella elettrochimica, anche solo puntuale, potrebbe provocare altri fenomeni chimico-fisici indesiderati, quali la parziale evaporazione dei solventi con conseguente rigonfiamento (*swelling*) temporaneo o permanente, l'innesco delle reazioni di *runaway*, ossia della decomposizione auto-catalitica delle sostanze costituenti, con conseguente formazione di composti a basso peso molecolare, repentino aumento della pressione e della temperatura e perdita di

contenimento, che comporta il rischio di esplosioni e incendi. Tali fenomeni sono provocati da deviazioni dal normale funzionamento, come, appunto, l'aumento della temperatura oltre il range operativo sicuro, da presenza di impurezze o di difetti strutturali.

Tali problematiche possono essere prevenute grazie all'installazione di dispositivi di sicurezza nella cella, da una corretta progettazione termica e del sistema di gestione delle batterie (BMS).

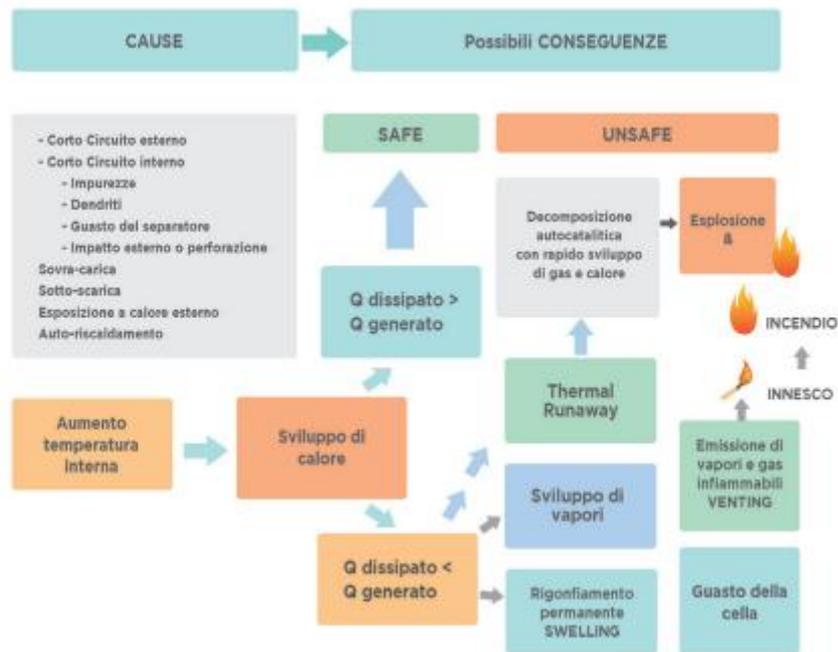


Figura 25: Cause e conseguenze di eventi non desiderati riguardo i sistemi di accumulo litio-ione [22].

Le problematiche di sicurezza appena elencate e osservabili nella Figura 25, sono i motivi per cui questa nuova tecnologia energetica è oggetto di studio di molti ricercatori ancora oggi e non è stata ancora consolidata e affermata come sostitutiva delle tecnologie convenzionali.

3.2 Struttura, materiali e principio di funzionamento

La batteria agli ioni di litio è costituita principalmente da un catodo, un anodo e un elettrolita, che può essere liquido, polimerico o solido. I due elettrodi sono separati fisicamente, ma sono collegati elettricamente tramite un circuito elettrico esterno e ionicamente attraverso l'elettrolita.

Il catodo, ossia l'elettrodo positivo di una batteria agli ioni di litio, che definisce il nome della cella elettrochimica, è costituito da un ossido di litio metallico. Gli ossidi riscontrati

più frequentemente nelle batterie disponibili in commercio sono l'ossido di litio-nichel ($LiNiO_2$), l'ossido di litio-cobalto ($LiCoO_2$) e l'ossido di litio-manganese ($LiMn_2O_4$).

L'anodo, ossia l'elettrodo negativo di una batteria agli ioni di litio, è un elettrodo di carbonio, che può essere costituito da grafite o da coke petrolifero.

Gli elettroliti utilizzati nelle batterie agli ioni di litio sono caratterizzati da un sale disciolto in un solvente organico. In particolare, il solvente a base di etilene carbonato si utilizza quando l'elettrodo negativo è costituito da grafite. Quando, invece, l'anodo è costituito da coke petrolifero possono essere utilizzati solventi come propilene carbonato e dietilene carbonato.

Un elettrolita utilizzato comunemente per le LIB commerciali è l'esafluorofosfato di litio ($LiPF_6$). In particolare, tale soluzione di sale è dotata di una buona conduttività, di una buona inerzia chimica e di un ampio range di valori di tensione. Tale elettrolita viene disciolto in miscele di solventi organici, quali, ad esempio, l'etilene carbonato (EC), il dietil carbonato (DEC), l'etil metil carbonato (EMC) e il dimetil carbonato (DMC). Le caratteristiche principali di tali soluzioni sono esplicitate nello studio [23], in cui viene effettuata l'analisi riguardo l'effetto della concentrazione del sale $LiPF_6$ e del rapporto dei solventi EC ed EMC sulle prestazioni della batteria.

L'esafluorofosfato di litio ha, inoltre, la capacità di passivare e proteggere l'alluminio, che rappresenta il materiale costituente il collettore di corrente dell'elettrodo positivo (catodo) e favorisce la formazione del film SEI (*Solid Electrolyte Interface*), che impedisce l'esfoliazione della grafite. Di contro, però, tale elettrolita è facilmente infiammabile e altamente tossico.

Le problematiche legate alla scelta dell'elettrolita riguardano la compatibilità con i materiali che costituiscono gli elettrodi della batteria, la stabilità termica ed elettrochimica e la buona conduttività ionica, che permetta il passaggio degli ioni litio dall'elettrodo positivo all'elettrodo negativo durante la fase di carica e, viceversa, durante la fase di scarica. Questo appena descritto è il principio di funzionamento delle batterie agli ioni di litio, spiegato più nel dettaglio nella seguente trattazione, ed è generalmente indicato in letteratura come il principio della *sedia a dondolo*, in quanto gli stessi ioni migrano, in versi opposti, rispettivamente durante i processi di carica e scarica.

Inoltre, a differenza degli elettroliti utilizzati nelle batterie a base di Nichel (Ni), quelli utilizzati nelle batterie agli ioni di litio non sono acquosi e la conduttività di tali miscele è di circa due ordini di grandezza inferiore rispetto alla conduttività degli elettroliti acquosi [24]. Se l'elettrolita è polimerico o solido fungerà anche da separatore poroso, consentendo il trasporto di ioni di litio, grazie alle sue microporosità. Tale separatore impedisce alla cella di cortocircuitare e la protegge dall'instabilità termica, in quanto, se la temperatura interna della cella cresce a causa di qualche condizione anomala, il liquido elettrolita evapora e si verifica un corto circuito tra l'anodo e il catodo e ciò può condurre all'incendio o all'esplosione della batteria. In più, una scarica eccessiva delle *LIB* comporta una diminuzione della durata del ciclo. Di conseguenza, è necessario un controllo rigoroso della carica e della scarica della batteria sia per motivi di sicurezza sia per mantenere una lunga durata del ciclo. Ciò è possibile grazie ai sistemi di monitoraggio annessi alla batteria stessa, che costituiscono il *BMS (Battery Management System)*.

I costituenti delle *LIB* appena descritti sono osservabili nella seguente figura.

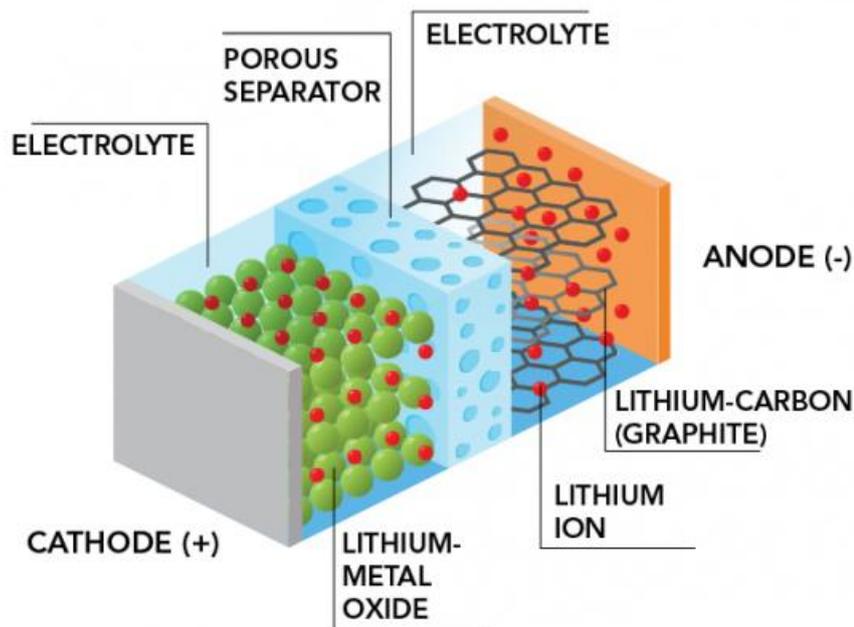


Figura 26: Componenti che costituiscono una LIB generica [25].

In generale, rispetto alle altre tipologie di batterie, le *LIB* sono caratterizzate da una maggiore tensione operativa media della cella (3,6 Volt), grazie al potenziale standard del litio molto negativo ($-3,05 V$), rispetto all'elettrodo di riferimento a idrogeno standard (*Standard Hydrogen Electrode SHE*). Ulteriore vantaggio che caratterizza le *LIB* è l'elevata

energia specifica, il che si traduce in batterie più leggere delle batterie a base di Ni, a parità di capacità.

Tali caratteristiche sono osservabili, a livello quantitativo, nella Tabella 2, in cui non solo si osservano valori di energia specifica più elevata, ma anche tassi di aut scarica inferiori rispetto alle batterie a base di Ni. In più, le batterie agli ioni di litio non soffrono dell'effetto memoria, a differenza delle batterie al nichel-cadmio e al nichel-metallo idruro. In particolare, l'effetto memoria comporta un graduale calo di capacità utile delle batterie, se queste vengono ricaricate ripetutamente dopo essere state scaricate solo parzialmente, a causa di una tensione di lavoro ridotta. Tale variazione di tensione potrebbe portare a errori di calcolo non trascurabili durante la stima dello stato di carica delle batterie [26]. Le cause dell'effetto memoria, nel caso di batterie al nichel-cadmio, secondo alcuni esperti, sono attribuibili alla crescita dei cristalli sull'elettrodo cadmio, che riduce l'area effettiva. Inoltre, l'uso del cadmio comporta problemi ambientali non trascurabili.

Tabella 2: Confronto delle prestazioni di diverse tipologie di batterie [27].

	Piombo - acido	NiCd	NiMH	Li-Ion
Tensione media operativa [V]	2,0	1,2	1,2	3,6
Energia specifica [Wh/kg]	30– 50	45– 80	60– 120	100
Densità di energia [Wh/L]	60	150	200	230
Potenza specifica [W/kg]	130	200	250	330
Efficienza energetica [%]	65	80	85	95
Durata [n° di cicli]	200– 300	500– 1000	300– 500	1000
Sicurezza	<i>medio</i>	<i>Alto</i>	<i>Alto</i>	<i>Basso</i>
Costo	<i>Basso</i>	<i>Basso</i>	<i>medio</i>	<i>Alto</i>
Autoscarica [%/mese]	5%	25 – 30%	30 – 35%	< 10%
Effetto memoria	<i>No</i>	<i>sì</i>	<i>sì</i>	<i>No</i>

Per definire meglio il principio di funzionamento di una batteria agli ioni di litio, bisogna prima specificare che il litio nella sua forma pura è altamente reattivo, in quanto ha un potenziale elettrochimico alto, per cui presenta una facile tendenza a perdere il suo elettrone. Quando il litio è parte di un ossido metallico diventa molto stabile. Se viene separato l'atomo di litio dall'ossido, formerà istantaneamente uno ione di litio, altamente instabile, e un elettrone. Predisponendo due flussi differenti per lo ione di litio e per l'elettrone durante il loro congiungimento nell'ossido metallico, si instaura un flusso di elettroni, cioè elettricità.

Per cui, per produrre corrente elettrica, è necessario:

1. Separare gli atomi di litio dall'ossido metallico
2. Indirizzare gli elettroni attraverso un circuito esterno

Per fare ciò, nella cella, come già esplicitato in precedenza, sono presenti anche un elettrolita e la grafite, che presenta una struttura stratificata, adatta ad ospitare gli ioni di litio che si separano dall'ossido. L'elettrolita, presente tra la grafite e l'ossido metallico agisce come un setaccio, permettendo il passaggio degli ioni di litio e rimandando indietro gli elettroni, in modo tale che essi vengano attratti dalla parte positiva della sorgente di potenza e, attraversando il circuito esterno, raggiungono la grafite.

Quando tutti gli ioni di litio hanno raggiunto la grafite, attraverso l'elettrolita, la cella è completamente carica e gli ioni litio si trovano in una condizione di instabilità. Tale processo prende anche il nome di *intercalazione*.

Rimossa la sorgente di potenza e collegato un carico, gli ioni di litio vogliono ritornare al loro stato stabile, come parte dell'ossido metallico. Allora, gli ioni si muovono attraverso l'elettrolita e gli elettroni attraverso il carico, instaurando una corrente elettrica. In tal modo, l'energia precedentemente immagazzinata nella cella viene consumata da un dispositivo, per cui si assiste alla fase di scaricamento della cella.

I processi appena descritti, di carica e scarica della batteria, sono osservabili nella Figura 27.

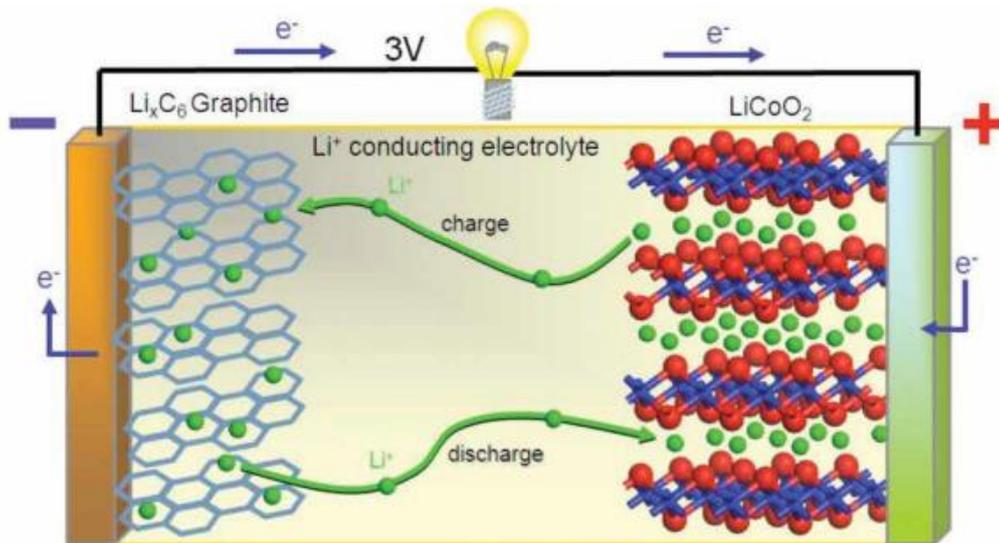


Figura 27: Fase di carica e fase di scarica di una generica LIB [28].

La grafite non ha un ruolo nella reazione chimica che avviene nella batteria, ma è solo un mezzo per immagazzinare ioni di litio.

Nella pratica, la grafite e l'ossido metallico rivestono una lamina di rame e di alluminio che fungono da collettori per la corrente. Le lamelle del positivo e del negativo possono essere collegate facilmente all'esterno. Un sale organico di litio funge da elettrolita e riveste il foglio separatore. Questi tre strati possono essere avvolti per rendere la batteria più compatta, come è possibile osservare nella Figura 28.

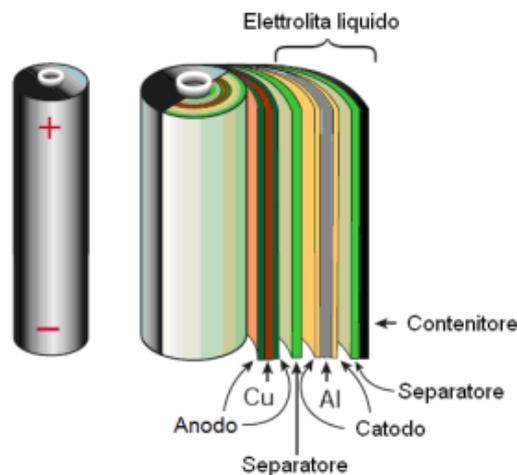


Figura 28: Strati di una batteria avvolti [29].

La forma cilindrica osservabile nella Figura 28 è forma più comune di una batteria, molto diffusa in commercio. Vengono utilizzate sia come batterie primarie sia secondarie. La loro

forma conferisce alla batteria la capacità di sopportare pressioni interne senza deformarsi. Sono facili da produrre e da assemblare. Sono utilizzate, ad esempio, all'interno dei computer o per alimentare dispositivi medici.

In realtà esistono altre tre tipologie di forma, esplicitate sinteticamente di seguito.

- Struttura a bottone:



Figura 29: Struttura a bottone di una LIB [30].

Come si osserva dalla Figura 29, questa tipologia di batteria presenta delle dimensioni contenute e una forma molto compatta. Sono per lo più non ricaricabili e vengono utilizzate, ad esempio, negli orologi e negli apparecchi acustici.

- Struttura a sacchetto (*pouch cell*):

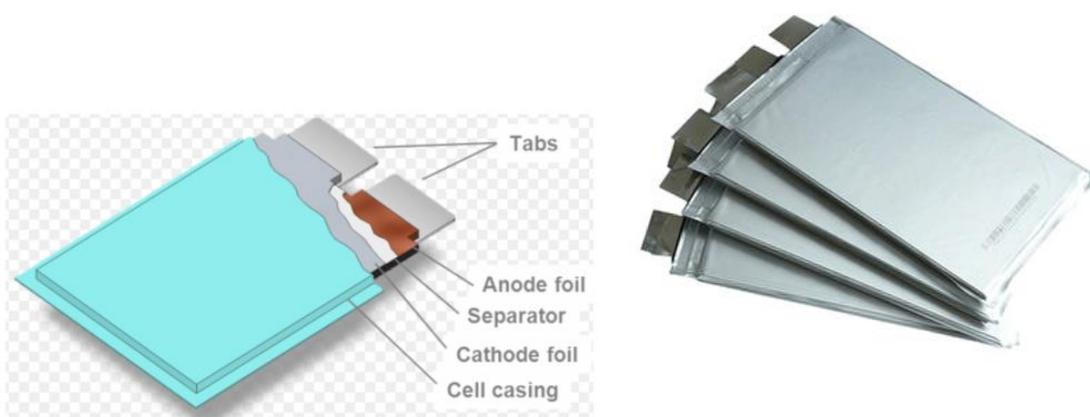


Figura 30: Batteria a forma di busta [31].

Le cosiddette celle a busta, in inglese *pouch cell*, non hanno una struttura rigida esterna, bensì morbida, costituita da alluminio e plastica. Di conseguenza risultano più leggere rispetto alle altre tipologie di forme. La forma predispone un'ampia superficie a contatto

con l'esterno, per cui rappresenta un vantaggio per il controllo della temperatura. Di contro, sono caratterizzate da una bassa resistenza meccanica, per cui risulta più difficoltoso il processo di impacchettamento.

- struttura prismatica:

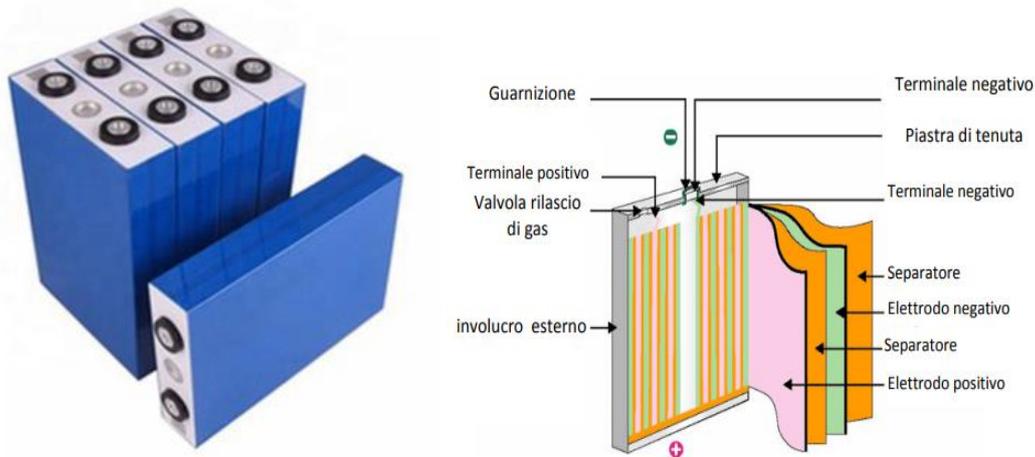


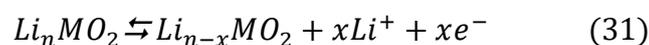
Figura 31: Struttura della batteria prismatica [31].

La batteria agli ioni di litio prismatica è contenuta in un involucro rigido, come osservabile dalla Figura 31 a sinistra, costituito da alluminio e acciaio, che ha la funzione di conferire alla cella stabilità meccanica e strutturale e protezione dall'umidità. Tale forma è vantaggiosa riguardo l'impacchettamento e garantisce un buon sfruttamento dello spazio. Vengono utilizzate maggiormente nei cellulari, ma anche nei veicoli per alimentare sistemi di propulsione. Hanno un peso maggiore rispetto alle *pouch cell*, sono costose da produrre e sono difficili da raffreddare.

La forma della cella elettrochimica rappresenta un parametro considerato dai ricercatori per ottimizzare le prestazioni della batteria agli ioni di litio, in quanto, in base alla loro struttura, come già esplicitato, le batterie godono di proprietà differenti. Di conseguenza, in base alle applicazioni sarà più adatta una struttura di cella piuttosto che un'altra.

3.3 Chimica alla base del funzionamento

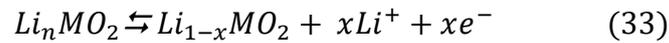
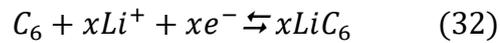
La reazione chimica completa che avviene durante le fasi di carica (verso destra) e di scarica (verso sinistra) all'interno di una cella, costituita da un anodo in grafite (C_6) e un catodo formato da un generico ossido metallico ($LiMO_2$), è la seguente:



dove:

- M è il metallo contenuto nell'elettrodo positivo (nichel, cobalto, manganese o loro combinazione)
- O è l'ossigeno

La semi-reazione di carica che avviene nell'elettrodo negativo (anodo) è rappresentata dalla relazione (32), verso destra, mentre quella che avviene all'elettrodo positivo (catodo) è la relazione (33), anche in tal caso verso destra, riportate di seguito [9]:



Anche per le due semi-reazioni, nel caso di scarica avvengono in verso opposto, ovvero verso sinistra.

La reazione di carica è endotermica, per cui per avvenire ha bisogno di energia, mentre quella di scarica è esotermica, per cui produce energia.

Il collegamento elettrico tra i due recipienti in cui avvengono le due semi-reazioni rende possibile lo scambio di elettroni tra la specie che si ossida e quella che si riduce. Tale flusso di elettroni, ossia di corrente elettrica, è spinto da una forza, denominata differenza di potenziale, che è proporzionale alla differenza di energia tra i prodotti e i reagenti. Infatti, maggiore sarà la variazione di energia libera della reazione, maggiore sarà la spontaneità della reazione stessa e, di conseguenza, la forza con cui gli elettroni vengono fatti fluire nel circuito esterno. Inoltre, aumenterà anche il potenziale della cella elettrochimica generato dalla reazione.

Tale potenziale è misurato in *Volt* nel *SI* (Sistema Internazionale) ed è quello che accelera la carica di un *Coulomb*, in modo da fornire un *Joule* di energia, secondo la seguente relazione:

$$1V \times 1C = 1J \quad (34)$$

Da tale relazione si deduce che il massimo lavoro eseguibile da un elettrone è determinabile tramite il prodotto della sua carica e la differenza di potenziale, tra il suo punto di partenza e il punto di arrivo.

Di conseguenza, la differenza di potenziale, misurabile tramite un voltmetro, è proporzionale alla variazione di energia libera di *Gibbs* della reazione, secondo la relazione riportata di seguito:

$$\Delta G = -nFE \quad (35)$$

dove:

- ΔG è la variazione di energia libera di *Gibbs* della reazione
- n rappresenta il numero di elettroni scambiati durante la reazione
- F è la costante di *Faraday* pari a circa 96485 *Coulomb* (quantità di carica trasportata da una mole di elettroni)
- E rappresenta la differenza di potenziale

In condizioni standard ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm , $1\frac{\text{mol}}{\text{litro}}$), vale la seguente relazione:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (36)$$

La reazione globale della batteria è reversibile e la relazione termodinamica associata, a pressione e temperatura costanti, è la seguente:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (37)$$

dove:

- ΔH è la variazione di entalpia
- T è la temperatura assoluta
- ΔS è la variazione di entropia

La variazione di energia libera ΔG rappresenta il lavoro elettrico massimo che la batteria può fornire ($\Delta G = -W_{el}$); la variazione di entalpia ΔH è l'energia disponibile; $T\Delta S$ è l'energia termica dispersa.

Il segno della differenza di energia libera, indica se il processo avviene spontaneamente o meno. In particolare, se $\Delta G < 0$ la reazione avverrà spontaneamente, senza bisogno di fornitura di energia elettrica dall'esterno, nel caso specifico di cella Galvanica; se $\Delta G > 0$ il processo non sarà spontaneo e avrà bisogno di un apporto di energia elettrica proveniente dall'esterno.

Da tali considerazioni e relazioni, si deduce che per una reazione spontanea, essendo $\Delta G < 0$, il potenziale della batteria sarà positivo, per cui produrrà una corrente elettrica se la differenza di potenziale che si genera durante la reazione è maggiore di zero.

Il potenziale della batteria è quindi proporzionale sia all'attitudine che ha l'ossidante a cedere elettroni sia all'attitudine che ha la specie riducente ad acquisire elettroni. Il contributo della singola specie è definito *potenziale standard di riduzione*, con il quale si quantifica la volontà di una specie ad attrarre elettroni, quindi a ridursi. L'attitudine di una specie ad ossidarsi è uguale e opposta alla sua attitudine a ridursi. Di conseguenza, il potenziale di riduzione fa sempre riferimento a una coppia specie ossidata/specie ridotta.

Il potenziale della cella sarà quindi determinato come differenza tra il potenziale di riduzione del catodo, ossia della specie riducente, e il potenziale di riduzione dell'anodo, ossia della specie ossidante, secondo la relazione:

$$E_{cella} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad (38)$$

Oltre al potenziale della cella, per definire le caratteristiche di una batteria agli ioni di litio è necessario conoscere la chimica che costituisce gli elettrodi.

Infatti, le batterie agli ioni di litio possono essere costituite da diverse sostanze chimiche, come quelle mostrate nella Figura 32, in cui, per ogni tipologia si evincono diverse caratteristiche, quali diversi costi, diversa durata della vita utile, diversi valori di energia e potenza specifica, diverse prestazioni e diversi livelli di sicurezza e, di conseguenza, ognuna di queste chimiche sarà adatta ad applicazioni differenti.

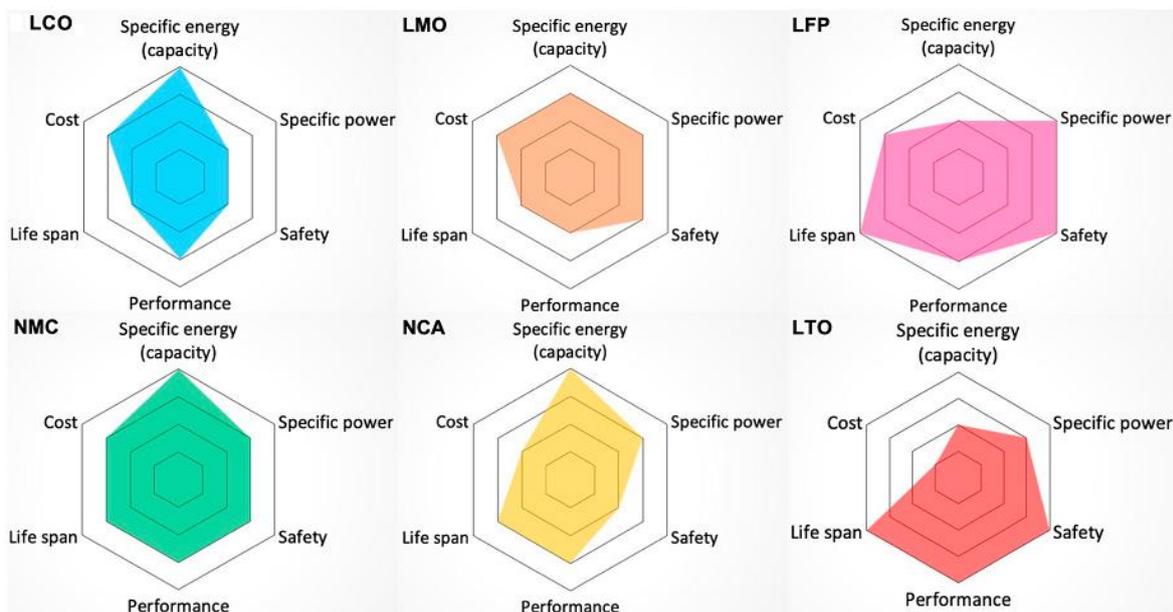


Figura 32: Tipologia di chimica costituente gli elettrodi di una cella agli ioni di litio [32].

La batteria al litio ossido di cobalto LCO ($LiCoO_2$) è costituita da un catodo in ossido di cobalto e da un anodo in grafite. È la tipologia di batteria agli ioni di litio più diffusa nella piccola elettronica di consumo (es: smartphone, fotocamere digitali, pc portatili), in quanto è caratterizzata da un'elevata energia specifica. Gli svantaggi si osservano nella Figura 32 e consistono in una vita relativamente breve, in capacità di carico limitate (potenza specifica) e nella bassa stabilità termica, che comporta problemi di sicurezza alla batteria stessa. Tale

batteria, a causa dell'elevato costo del cobalto e delle relative problematiche inerenti alla sua estrazione, sta lasciando posto alla batteria al litio-manganese.

La batteria al litio ossido di manganese *LMO* ($LiMn_2O_4$) viene utilizzata su molte auto elettriche e grazie alla struttura a spinello tridimensionale del manganese, che favorisce il flusso di ioni sull'elettrodo, riduce la resistenza interna e consente un maggiore controllo della corrente, in quanto gli ioni passano attraverso dei canali molto piccoli.

Grazie alla bassa resistenza interna, tali batterie possono essere ricaricate in modo rapido e scaricate ad alta corrente.

Inoltre, come si evince dalla Figura 32 è caratterizzata anche da maggiore potenza specifica, da un'elevata stabilità termica, e quindi maggiore sicurezza, ma ha una minore energia specifica rispetto alla chimica *LCO* e una durata analoga della vita della batteria. In particolare, la capacità che può fornire l'uso della chimica *LMO* come catodo di una batteria è di circa un terzo inferiore rispetto ad un catodo a base di *LCO*.

La batteria al litio e ossido di nichel-manganese-cobalto *NMC* ($LiNi_xCo_yMn_2O_2$), è la più utilizzata nelle auto elettriche. La combinazione catodica di nichel, manganese e cobalto permette di migliorare l'energia specifica, prolungare la durata e ridurre il costo, in quanto costituita da un ridotto contenuto di cobalto. In particolare, il manganese, riuscendo a formare una struttura a spinello, consente di ottenere una bassa resistenza interna, ma di contro offre una bassa energia specifica, a differenza del nichel. Infatti, quest'ultimo gode di elevata energia specifica, ma anche di una scarsa stabilità. Di conseguenza, i ricercatori puntano a realizzare elettrodi con maggiore contenuto di nichel per aumentare la densità energetica. In particolare, le aziende produttrici hanno realizzato la chimica *NMC111*, ossia batterie con catodo costituito da quantità uguali di nichel, manganese e cobalto, caratterizzata da una capacità di scarica di 154 Ah/kg a $0,1C$, successivamente sono state realizzate anche le chimiche *NMC442*, *NMC622* ed attualmente è stata progettata la chimica *NMC811*, caratterizzata da una capacità di scarica maggiore di 185 Ah/kg a $0,1$ [33].

Avendo prestazioni complessive soddisfacenti, grazie alla combinazione ottimale di nichel e manganese, esse vengono utilizzate anche per le biciclette elettriche e altri propulsori elettrici. Infatti, tale chimica è stata utilizzata da molti produttori di veicoli elettrici, tra cui *BMW i3*, *Nissan Leaf* e *Chevy Volt*.

La batteria al litio ossido ferro fosfato *LFP* ($LiFePO_4$) è più tollerante alle condizioni di carica completa ed è meno sollecitata rispetto ad altri sistemi agli ioni di litio se mantenuta ad alta tensione per un periodo di tempo prolungato. È caratterizzata da buone prestazioni elettrochimiche e da una bassa resistenza interna, oltre che da una lunga durata e una buona sicurezza. Di contro, offre un'energia specifica moderata, una tensione operativa inferiore e una velocità di autoscarica più elevata rispetto ad altre batterie agli ioni di litio. Di conseguenza, tali batterie possono andare in contro a problemi di invecchiamento e a problemi di bilanciamento. Esistono a tal proposito dispositivi in grado di controllare tale problema, con conseguente aumento del costo. Ulteriore difetto di tale chimica è la sensibilità nei confronti dell'umidità, che quindi deve essere monitorata. La batteria al litio ferro fosfato è richiesta per l'accumulo fotovoltaico [34] ed è spesso utilizzata per sostituire le classiche batterie di avviamento al piombo-acido nelle autovetture, in quanto dotata di una buona potenza specifica [35].

Le batterie al litio ossido nichel cobalto alluminio *NCA* ($LiNiCoAlO_2$), sono l'ultimo sviluppo delle celle al litio e ossido di cobalto, in commercio solo dal 1999, con l'aggiunta di alluminio che conferisce maggiore stabilità chimica. Sono simili alle *NMC* in termini di alta energia specifica, buona potenza specifica e una lunga durata, di conseguenza sono considerate le principali candidate per la trazione elettrica. Tuttavia, le *NCA* presentano costi elevati e problemi di sicurezza, per cui richiedono misure speciali di dispositivi di monitoraggio e controllo.

Ad oggi, l'unico produttore di veicoli elettrici che utilizza la chimica *NCA* è *Tesla*, la quale afferma che la loro batteria *NCA* è costituita da un quantitativo di cobalto inferiore di quello contenuto nella chimica *NMC811*. Infatti, le batterie *NCA* utilizzate nel *Tesla Model 3* e nel primo *Model S* nel 2012 avevano solo il 15% di contenuto di cobalto [32].

Il titanato di litio *LTO* ($Li_4Ti_5O_{12}$) viene utilizzato come anodo della batteria ed è considerato un buon materiale per applicazioni che richiedono capacità ad alta velocità e lunga durata del ciclo. A causa della bassa tensione nominale delle celle, possono essere caricate rapidamente e fornire un'elevata corrente di scarica. Le batterie a base di *LTO* forniscono prestazioni alle basse temperature migliori rispetto alle batterie a base di grafite, il che le rende eccellenti in termini di sicurezza. Tuttavia, osservando la Figura 32, si notano i principali svantaggi dell'*LTO*, ossia la bassa densità di energia e l'alto costo. Uno dei vantaggi della chimica *LTO* è la sua forma a spinello che, durante la litiazione, permette

di non avere variazione di volume, per cui favorisce l'aumento della durata operativa dell'elettrodo e una maggiore sicurezza favorita da una fase di scarica piatta e un plateau di carica al valore di tensione di 1,55 V. Ha, di contro, una bassa conduttività elettronica, che potrebbe comportare basse prestazioni a livelli di potenza elevati, ma tale svantaggio potrebbe essere migliorato attraverso la progettazione di un'adeguata nanostrutturazione e tramite il drogaggio, ad esempio.

L'elettrodo positivo solitamente è costituito dalla chimica *LMO* oppure *NMC*.

Le batterie costituite da materiale anodico *LTO* vengono utilizzate in alcune versioni giapponesi del veicolo *i-MiEV* di *Mitsubishi*, nel *Fit EV* di *Honda* e bus elettrico *Tosa*. Essendo batterie ad alto livello di sicurezza vengono utilizzate anche in dispositivi medici mobili.

In generale, le batterie possono essere classificate come batteria ad alta densità di potenza o batterie ad alta densità di energia. In particolare, le prime sono utili in applicazioni in cui è richiesto un impulso di potenza intenso, come ad esempio il motore elettrico che assiste il motore di combustione di un veicolo solo per brevi periodi di tempo; le seconde, invece, sono utili in applicazioni in cui è richiesta elettricità per lunghi periodi, come in veicoli elettrici.

Le chimiche descritte in tale trattazione, in base alle considerazioni fatte, possono essere più adatte per applicazioni ad alta densità di potenza o ad alta densità di energia.

Nella seguente tabella vengono riportati i valori di alcuni parametri fondamentali, che caratterizzano le chimiche sopra descritte.

Tabella 3: Confronto tra le chimiche caratteristiche delle LIB [36].

	LFP	LMO	LTO	LCO	NCA	NMC
Energia specifica [Wh/kg]	90 ÷ 120	100 ÷ 150	60 ÷ 80	150 ÷ 200	200 ÷ 300	150 ÷ 280
Densità di energia [Wh/l]	190 ÷ 300	250 ÷ 360	170 ÷ 230	400 ÷ 600	490 ÷ 675	325
Potenza specifica [W/kg]	4000	4000	1000	1000	1000	1000 ÷ 4000
Densità di potenza [W/l]	10000	10000	2000	2000	2000	2000 ÷ 10000
Tensione per cella [V]	3,3	3,7	2,3	3,6	3,6	3,7
Cicli di vita	5000 ÷ 6000	300 ÷ 700	> 15000	500 ÷ 1000	500	3000 ÷ 4000
Autoscarica [% per mese]	< 1	5	2 – 10	1 – 5	2 – 10	1
Range di temperatura operativa [°C]	-20 ÷ +60	-20 ÷ +60	-30 ÷ +75	-20 ÷ +60	-20 ÷ +60	-20 ÷ +55

Oltre al range di tensione operativa di ogni batteria caratterizzata da una diversa chimica, è interessante conoscere il valore minimo e massimo della tensione. In particolare, il valore massimo della tensione, caratteristico di tali batterie, è all'incirca pari a 4,2 V, raggiunto quando la batteria è completamente carica, mentre il suo valore minimo è compreso nel range 2,7 ÷ 3 V [37], ad eccezione della chimica LTO.

Negli ultimi anni, le *LIB*, grazie alle loro caratteristiche, sono diventate la tecnologia di maggior interesse per applicazioni veicolari e lo rimarranno fino a quando la ricerca non riuscirà a fornire soluzioni più prestanti.

I ricercatori in tale ambito stanno studiando l'adozione di materiali anodici e catodici sempre più performanti, che permettano di migliorare la densità di energia e di potenza delle batterie, di garantire condizioni di sicurezza migliori, di ridurre fenomeni che conducano all'invecchiamento del dispositivo e, andando in contro alle attuali normative europee riguardanti la sostenibilità energetica e ambientale, di migliorare la sostenibilità dei processi produttivi.

In particolare, la chimica *NMC* (Nichel Manganese Cobalto), ossia la più utilizzata ad oggi nelle batterie delle auto elettriche, vuole essere sostituita in modo tale da ridurre il quantitativo di cobalto ed aumentare quello di nichel, a causa della scarsa disponibilità di cobalto e delle condizioni non idonee di estrazione dello stesso. Infatti, la maggior parte del cobalto estratto (circa il 60%) proviene dalle miniere della *Repubblica Democratica del Congo (RDC)*, in cui sono presenti problematiche di natura politica ed etica, dovute allo sfruttamento dei minori nei giacimenti. In tale contesto, è stato effettuato uno studio [38] in cui si è dimostrato che, in un quartiere della città di *Kolwezi* trasformato in una miniera artigianale, le persone locali hanno livelli di cobalto più elevati nelle urine e nei bambini del luogo sono state trovate tracce di danno ossidativo del *DNA* a causa dell'esposizione. Tali problematiche hanno contribuito ad un aumento dei prezzi all'inizio del 2018, arrivando a 95.000 \$/tonnellata. Oggi il prezzo del cobalto, secondo il *London Metal Exchange (LME)*, è pari a 53.000 \$/tonnellata.

La chimica *NCM* è in competizione con l'*NCA* (Nichel Cobalto Alluminio), che presenta caratteristiche di elevata energia e potenza specifica e lunga vita ciclica.

Riguardo l'elettrodo anodico si stanno ricercando materiali con elevata capacità, come il silicio, il quale presenta una capacità superiore a quella della grafite (materiale anodico comunemente usato nelle attuali *LIB*) di un ordine di grandezza.

Infatti, per sopportare gli stress meccanici che si verificano durante il processo di alligazione, ossia uno dei meccanismi di rafforzamento che consiste nell'aggiunta di elementi, denominati "alliganti", a reticoli cristallini ad esempio di ferro, carbonio o argento, causando la frammentazione del materiale e il declino delle prestazioni, si stanno

progettando materiali nanostrutturati o compositi silicio/carbonio, che vadano in contro a tali esigenze.

Anche gli elettroliti solidi, che siano polimerici, inorganici o ibridi, stanno subendo uno sviluppo in termini di miglioramento delle prestazioni della batteria stessa, migliore sicurezza.

Infine, si sta valutando anche la possibilità di utilizzare il litio metallico come elettrodo negativo, in quanto ha una capacità simile a quella del silicio, ma ciò non è ancora stato fatto in quanto esiste la possibilità di formazione di dendriti, che potrebbero innescare pericolosi cortocircuiti interni.

3.4 Vantaggi e svantaggi

Attualmente le batterie agli ioni di litio rappresentano la tecnologia di accumulo di energia più performante presente sul mercato. Tale tecnologia infatti presenta numerosi vantaggi, che la rendono sicuramente più prestante rispetto alle altre tipologie di batterie.

In particolare, i vantaggi che caratterizzano le *LIB* sono elencati di seguito:

- Elevata energia specifica ($\sim 150 \div 200 \frac{Wh}{kg}$) e densità di energia ($\sim 250 \div 630 \frac{Wh}{l}$)
- Elevata tensione operativa ($3,6 \div 3,8 V$)
- Grande intensità di corrente
- Autoscarica ridotta
- Effetto memoria quasi assente
- Ricarica intermedia
- Ampio range di temperatura operativa ($\sim -20 \div 60 ^\circ C$)
- Elevato numero di cicli di carica/scarica (> 1000)

Riguardo l'elevata densità di energia, una batteria agli ioni di litio è in grado di accumulare circa quattro volte l'energia che accumulerebbe una batteria nichel-cadmio della stessa dimensione. Ciò è utile in dispositivi che richiedono una lunga durata, nonostante le dimensioni ridotte della batteria.

Alcuni processi energeticamente dispendiosi, come il sollevamento o il trasporto di carichi pesanti, richiedono una grande intensità di corrente e questa può essere fornita dalle *LIB*, che rappresentano la soluzione più ottimale.

A differenza delle batterie tradizionali, l'autoscarica delle batterie agli ioni di litio rappresenta solo l'1 ÷ 2% al mese; l'effetto memoria, causa della riduzione della capacità

di una batteria, è trascurabile nelle *LIB*, le quali possono anche essere ricaricate anche se non sono ancora del tutto scariche.

Le batterie agli ioni di litio, nonostante le considerazioni fatte, presentano degli svantaggi, soprattutto legate alla variazione delle condizioni operative e all'elevato costo di tale tecnologia.

Lo svantaggio principale, infatti, consiste nel mantenere le batterie in un range di condizioni operative sicure. In particolare, se si trovassero a temperature di funzionamento superiori a 65°C , potrebbero incorrere ad una scarica profonda, provocando danni irreversibili alla batteria stessa. Le batterie agli ioni di litio, infatti, solitamente sono dotate di dispositivi di controllo che impediscono tale inconveniente. Altro svantaggio riguarda la reattività del litio, per cui se ci fossero accidentalmente penetrazioni di acqua o umidità interna elevata, si potrebbe incorrere in un surriscaldamento della batteria, provocandone l'instabilità. Infatti, le *LIB* vengono classificate secondo normativa come merce pericolosa e, in particolare, una forte problematica riguarda l'estinzione di un possibile evento accidentale, come, ad esempio, un incendio provocato da una batteria agli ioni di litio. A tal proposito il Corpo Nazionale dei Vigili del fuoco (VVF) effettua studi sulla sicurezza e sulla gestione dei sistemi di accumulo al litio. Ad esempio, nello studio [39], condotto da VVF in collaborazione con ENEA, vengono valutati i rischi connessi con lo stoccaggio di sistemi di accumulo litio-ione. Tale aspetto incide sulla gestione delle batterie agli ioni di litio, in quanto il trasporto di merci pericolose richiede delle norme specifiche, come anche la loro ricarica e il loro stoccaggio, che richiedono il rispetto di misure di sicurezza speciali e regolamentate. In qualche caso è anche necessaria l'installazione di impianti antincendio. Altro aspetto svantaggioso e critico che le riguarda è il loro smaltimento e riciclaggio, anch'essi sottoposti ad apposite normative, anche se non esiste un una filiera di riciclaggio standardizzata per le *LIB*. Solo negli ultimi anni si sono azionati dei sistemi di recupero e riciclo come, ad esempio, il *Cobat (Consorzio Nazionale Raccolta e Riciclo)*, un consorzio per la gestione dei rifiuti di pile e accumulatori.

In conseguenza alle considerazioni effettuate, avendo appreso vantaggi e svantaggi di tale tecnologia, si comprende che le batterie agli ioni di litio, se dotate di un sistema di gestione e controllo avanzato e ottimizzato, possono essere utilizzate per varie applicazioni in sicurezza e garantendo prestazioni elevate, riuscendo a raggiungere addirittura oltre 3000 cicli di ricarica [40].

4 STATO DI CARICA DI UNA BATTERIA

Lo stato di carica (*State Of Charge SOC*) di una batteria indica la capacità della batteria disponibile in un determinato istante di tempo. È un fattore che bisogna monitorare, in quanto riflette le prestazioni della batteria. Una stima accurata dello *SOC*, infatti, porterebbe non solo ad ottenere una maggiore durata della batteria, ma consentirebbe anche la prevenzione di eventuali sovraccarichi o scarichi eccessivi, proteggendo la batteria stessa e migliorandone il livello di sicurezza. Un'altra interessante implicazione della stima accurata di tale parametro riguarderebbe l'applicazione di strategie avanzate di controllo che permetterebbero di risparmiare energia, andando in contro, di conseguenza, alle esigenze attuali di utilizzo efficiente dell'energia.

Uno dei compiti principali del sistema di gestione della batteria (*Battery Management System BMS*), ossia dell'insieme di hardware (ad es. sensori, controller, attuatori, ecc.) e software, che equipaggia il pacco batteria, consiste, infatti, nel monitorare lo stato di carica e fornire un intervento immediato in caso di comportamento anomalo. Tuttavia, la valutazione dello *SOC* online è un compito arduo, principalmente a causa delle non linearità dei processi che caratterizzano il comportamento elettrochimico della batteria.

Lo *SOC* può essere definito come segue:

$$SOC(t) = \frac{Q(t)}{Q_n} \quad (39)$$

dove $Q(t)$ rappresenta la capacità attuale della batteria, mentre Q_n la sua capacità nominale, fornita dal produttore e rappresentante la quantità massima di carica che può essere immagazzinata nella batteria.

In generale, un sistema che permette la stima dello stato di carica di una batteria può avere un'architettura simile a quella mostrata in Figura 33.

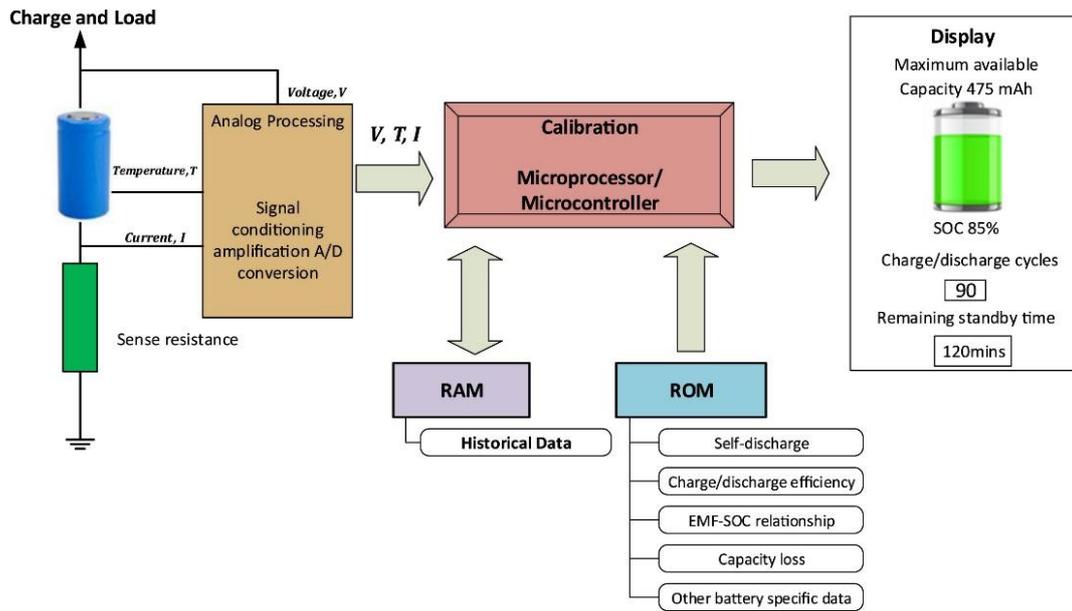


Figura 33: Generica architettura di un sistema di stima SOC [41].

Osservando la Figura 33, si nota l'utilizzo di un convertitore analogico/digitale (A/D), necessario alla conversione di segnali analogici, quali tensione, corrente e temperatura, misurati a loro volta sulla batteria, o celle di batteria collegate in serie o in parallelo, in segnali digitali. Questi ultimi vengono sfruttati dal Microprocessore/Microcontrollore, nel quale sono implementati degli algoritmi di stima dello SOC.

Altri due componenti che si osservano in tale sistema sono due unità di memoria: la RAM (*Random Access Memory*), in cui vengono raccolti i dati storici (numero di cicli di carica/scarica) e la ROM (*Read Only Memory*), unità di sola lettura in cui vengono memorizzati i dati di quantità di scarica (*Self-discharge*), l'efficienza di carica/scarica (*charge/discharge efficiency*), talvolta anche la relazione EMF-SOC per la stima dello stato di carica, la capacità persa (*capacity loss*) e altri dati di base annessi alla batteria.

Infine, l'interfaccia con l'utente, rappresentata da un semplice *Display*, potrebbe mostrare, oltre la stima percentuale dello SOC, anche capacità massima disponibile in *milli-Ampere-ora [mAh]*, i cicli di carica/scarica effettuati ed il tempo di attesa rimanente.

4.1 Metodi di stima SOC

In letteratura esistono diverse classificazioni dei metodi utilizzati per la stima dello stato di carica di una batteria.

Ad esempio, secondo lo studio [41], le macroclassi che includono i vari metodi sono cinque e sono osservabili nella seguente tabella.

Tabella 4: Classificazione dei metodi di stima dello SOC, secondo [41].

Metodi convenzionali	Algoritmi di filtri adattivi	Algoritmi di apprendimento	Osservatori non lineari	Altri metodi
Open Circuit Voltage (OCV)	Kalman Filter (KF)	Neural Network (NN)	Sliding Mode Observer (SMO)	Multivariate Adaptive Regression Splines (MARS)
Electro-Motive Force (EMF)	Extended Kalman Filter (EKF)	Artificial Neural Network (ANN)	Adaptive Switching Gain Sliding Mode Observer (ASGSMO)	Bi-linear Interpolation (BI)
Coulomb Counting (CC)	Unscented Kalman Filter (UKF)	Fuzzy Neural Network (FNN)	Proportional-integral Observer (PIO)	Impulse Response (IR)
Resistance	Sigma Point Kalman Filter (SPKF)	Radial Basis Function Neural Network (RBFNN)	Nonlinear Observer (NLO)	Ibridi
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	Particle Filter (PF)	Fuzzy Logic (FL)		
Model based	Unscented Particle Filter (UPF)	Adaptive Neural Fuzzy Interface System (ANFIS)		
	Hinf Filter	Support Vector Machine (SVM)		
	Recursive Least Square (RLS)	Genetic Algorithm (GA)		

In generale, i metodi convenzionali sfruttano le proprietà fisiche della batteria, quali la tensione, la corrente, la resistenza o l'impedenza. Tali proprietà vengono misurate direttamente sulla batteria.

Gli algoritmi di filtri adattivi si basano sull'utilizzo di vari algoritmi del *filtro di Kalman* per stimare lo SOC.

Gli algoritmi di apprendimento necessitano di una grande mole di dati per essere addestrati, testati e validati, in modo tale da poter stimare uno valore di stato di carica di una batteria che sia più accurato possibile.

Gli osservatori non lineari sono metodi adatti a gestire i sistemi fortemente non lineari.

Infine, gli altri metodi includono l'approccio *MARS*, l'approccio *BI*, l'approccio *IR* e i metodi ibridi. Questi ultimi combinano più algoritmi sfruttando i vantaggi di ognuno, con il fine di migliorare la stima dello SOC.

Un'altra possibile classificazione dei vari metodi di stima dello SOC è proposta dallo studio [42] ed è riportata nella Tabella 5.

Tabella 5: Classificazione dei metodi di stima SOC, secondo [42].

Categorie	Metodi matematici
Misurazione diretta	Metodo della tensione a circuito aperto
	Metodo della tensione del terminale
	Metodo dell'impedenza
	Metodo della spettroscopia di impedenza
Stima contabile	Metodo di conteggio Coulomb
	Metodo di conteggio Coulomb modificato
Sistemi adattivi	Rete neurale di propagazione posteriore
	Rete neurale della funzione di base radiale
	Macchina vettoriale di supporto
	Rete neurale fuzzy
	filtro di Kalman
Metodi ibridi	Conteggio dei Coulomb e EMF
	Conteggio dei Coulomb e filtri di Kalman
	Sistema per unità e EKF

I metodi di misurazione diretta prevedono l'utilizzo delle proprietà fisiche della batteria, quali la tensione e l'impedenza.

I metodi di stima contabile, invece, per determinare lo SOC, integrano la corrente di scarica nel tempo.

I sistemi adattivi sono definiti in tal modo, in quanto sono in grado di autoregolare la stima del SOC in diverse condizioni di carica.

Infine, i modelli ibridi, essendo la combinazione di due metodi diversi, come già esplicitato nella precedente classificazione, beneficiano dei vantaggi di ciascun metodo di stima SOC e consentono prestazioni di stima globalmente ottimali, anche migliori rispetto ai metodi individuali.

Queste due classificazioni suddividono i modelli in maniera diversa, ma in generale si potrebbe affermare che i metodi principali si basano su misurazioni dirette delle proprietà fisiche correlate alla batteria, sull'utilizzo di *filtri di Kalman* adattivi e sull'utilizzo di metodi di apprendimento supervisionato, per cui non risulta necessario uno studio fisico accurato del dispositivo, ma solo una quantità elevata di dati da fornire all'algoritmo.

In tale studio non verranno attenzionati tutti i metodi elencati nelle precedenti classificazioni, ma solo quelli più comuni.

Più in generale, i modelli di stima possono essere classificati in tre macrocategorie [43]:

- Modelli *white box*
- Modelli *gray box*
- Modelli *black box*

I modelli *white box*, sono denominati a *scatola bianca*, in quanto la funzione utilizzata per determinare l'output è una funzione matematica nota, per cui si basano fortemente sulla fisica che caratterizza il problema che si vuole analizzare. Nell'ambito delle batterie, infatti tali modelli sono in grado di descrivere matematicamente le reazioni chimiche che avvengono all'interno del dispositivo stesso. Tali modelli nella pratica non trovano ampia applicazione a causa delle complesse equazioni matematiche che ci sono alla base e dei parametri dettagliati che esse richiedono. Talvolta tali parametri non sono noti, per cui è necessario effettuare delle assunzioni di base, che portano ad un margine iniziale di errore a cui va incontro la stima dell'output.

Al contrario, i modelli *black box*, cosiddetti a *scatola nera*, non riescono ad esplicitare in maniera matematica e fisica le relazioni che sussistono tra le variabili, ma sono in grado di

apprendere tali pattern significativi per fornire una stima dell'output più o meno accurata. A differenza dei metodi *white box*, sono modelli che richiedono poco tempo per essere simulati, ma, di contro, dipendono fortemente dai dati che vengono forniti loro in input e dalla relativa qualità.

I metodi *gray box*, ossia a *scatola grigia*, rappresentano un approccio di stima che presenta aspetti in comune sia con i modelli *white box* sia con i modelli *black box*.

In particolare, presentano una base fisica, semplificata rispetto ai modelli *white box*, per cui a differenza di questi ultimi sono più semplici da computare e, allo stesso modo dei modelli *black box*, utilizzano i dati reali come input al modello. Ad esempio, l'*ECM (Electric Circuit Model)*, modello che utilizza la rete *RC*, ossia circuiti paralleli di resistori e condensatori, per simulare le caratteristiche dinamiche della batteria, appartengono a questa categoria.

Di seguito verranno esplicitati brevemente i più comuni metodi di stima *SOC* secondo la prima classificazione ([41]) citata in questa sezione.

4.1.1 Metodi convenzionali

4.1.1.1 Metodo di tensione a circuito aperto

Secondo l'*Open Circuit Voltage (OCV) method*, lo stato di carica viene determinato in base alla misurazione della tensione a circuito aperto (*OCV*), sfruttando la curva *OCV-SOC*, caratteristica di ogni batteria.

La tensione a circuito aperto, denominata anche come tensione nelle condizioni di equilibrio, in quanto rappresenta la tensione di batteria quando al suo interno non circola corrente, quindi non avvengono reazioni chimiche, è una funzione dello stato di carica, secondo la seguente relazione:

$$OCV = f(SOC) \quad (40)$$

dove la funzione f dovrebbe rimanere la stessa durante le fasi di carica/scarica della batteria, per cui non dovrebbe dipendere dalla fase di vita della batteria.

Ad esempio, per la batteria al piombo esiste una relazione circa lineare tra il suo *SOC* e la sua *OCV*, che può essere descritta dalla seguente equazione:

$$V_{OC}(t) = a_1 \times SOC(t) + a_0 \quad (41)$$

dove:

- a_0 rappresenta la tensione del terminale della batteria quando il suo stato di carica è pari a 0%;
- a_1 viene determinato a partire dal valore di a_0 e della tensione a circuito aperto $V_{OC}(t)$ quando lo stato di carica è pari a 100%;
- SOC (t) corrisponde allo SOC della batteria al tempo t .

Secondo tale relazione, la stima dello SOC è equivalente alla stima della sua OCV. Tuttavia, tale curva è sensibile alla temperatura e alle velocità di scarica, per cui la batteria deve essere rilassata per un po' di tempo per consentire alla sua tensione a circuito aperto di raggiungere una condizione stazionaria. In particolare, le batterie devono essere disconnesse dai carichi per un periodo superiore alle due ore, ma un tempo di disconnessione così lungo potrebbe essere troppo lungo per essere implementato per la batteria stessa.

Una tipica curva che descrive la relazione SOC-OCV di una batteria agli ioni di litio, che, a differenza delle batterie al piombo, non è lineare, è riportata nella Figura 34.

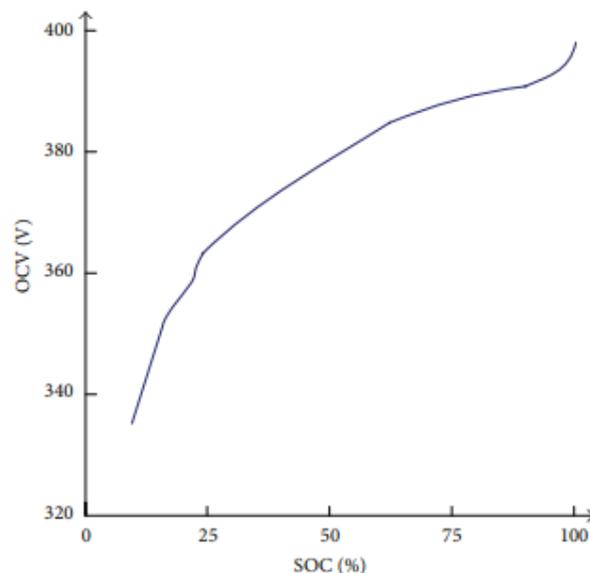


Figura 34: Tipica relazione tra OCV e SOC di una batteria agli ioni di litio [42].

La figura appena riportata, rappresentante la relazione che sussiste tra OCV e SOC, è stata determinata nello studio [42], applicando un carico a impulsi sulla batteria, in modo tale che essa potesse raggiungere la condizione di equilibrio, per la quale si riesce a misurare sperimentalmente la tensione di circuito aperto (OCV).

Nonostante sia un metodo semplice e preciso, presenta lo svantaggio di richiedere un lungo periodo di tempo di riposo affinché la batteria si trovi nella condizione di equilibrio. Per ovviare a tale svantaggio lo studio [4] ha presentato un metodo di test rapido in cui l'OCV è stato determinato con una buona accuratezza tra il 20 ed il 100% dello SOC, senza attendere la condizione di equilibrio.

4.1.1.2 Metodo del conteggio di Coulomb

Il metodo del conteggio di Coulomb consiste nel calcolare la capacità residua di una batteria, accumulando la carica entrante e uscente dalla batteria stessa. Tale metodo è ritenuto poco pratico per la stima dello SOC in tempo reale, in quanto richiede il monitoraggio e la memorizzazione a lungo termine. Le performance di tale metodo dipendono infatti dalla misurazione precisa della corrente della batteria e da una stima accurata dello SOC iniziale.

Inoltre, errori di accumulo sono provocati dalle perdite presenti durante la carica e la scarica della batteria, oltre che dall'autoscarica, per cui è necessario considerare tali fattori per una stima più precisa [44].

In conclusione, l'energia immagazzinata nella batteria viene calcolata in base all'integrazione dei valori della corrente di carica/scarica nel tempo, come mostrato dalla seguente relazione [45]:

$$SOC = 1 - \frac{\int i \eta dt}{C_n} \quad (42)$$

dove i è la corrente, C_n è la capacità nominale ed η è l'efficienza di Coulomb.

Questo metodo è soggetto a errori in quanto è un sistema di stima ad anello aperto e qualsiasi piccolo errore si accumulerà nel tempo a causa del termine di integrazione.

4.1.2 Algoritmi di filtri adattativi

4.1.2.1 Metodo del filtro di Kalman

L'algoritmo del *filtro di Kalman* è una tecnica di stima probabilistica dello stato di un sistema dinamico, quindi, può essere utilizzato per stimare lo stato di carica di una batteria, nonostante l'elevato costo computazionale. Viene denominato "*filtro*" in quanto presenta il vantaggio di riuscire a filtrare i parametri di ingresso all'algoritmo da misurazioni non precise. Riesce a fare ciò tramite un insieme di equazioni matematiche, che correggono e

predicono il sistema mentre sta funzionando, in maniera ricorsiva. È dunque uno strumento ben progettato, che presenta una natura autocorrettiva e riesce a tollerare grandi variazioni di corrente [41].

In particolare, le equazioni matematiche alla base dell'algoritmo del *filtro di Kalman* sono descritte secondo la rappresentazione dello "spazio degli stati" (*state-space*), ossia secondo una scrittura matematica in grado di descrivere l'evoluzione dei sistemi dinamici, discussa di seguito.

Il modello lineare del *filtro di Kalman*, infatti, consiste nell'utilizzo della *state equation* o *process equation* (43) che predice lo stato del sistema x_k a partire dallo stato precedente x_{k-1} , e della *measurement equation* (44), che permette l'aggiornamento di tale stato per farlo convergere al valore reale. Infatti, l'obiettivo di tale metodo consiste proprio nel correggere la stima, tramite il confronto tra il valore stimato ed il corrispettivo valore reale misurato, riducendo la deviazione quadratica media minima dello stato reale, grazie all'analisi e al confronto dei dati di input misurati e dei dati di output.

Di conseguenza, il *filtro di Kalman* agisce in due passaggi: una fase di previsione e una di correzione, che si susseguono in maniera ricorsiva in conseguenza ad ogni nuova osservazione, secondo le equazioni riportate di seguito:

$$x_{k+1} = A_k x_k + B_k u_k + w_k \quad (43)$$

$$y_k = C_k x_k + D_k u_k + v_k \quad (44)$$

dove:

- x_k è lo stato del sistema (*SOC*)
- y_k è l'ingresso di misurazione/output del sistema
- w_k è il rumore di processo
- v_k è il rumore di misura
- u_k è l'input noto al sistema
- A, B, C e D sono le matrici di covarianza, tramite le quali viene descritta la dinamica del sistema

Tale processo viene anche illustrato nel seguente schema a blocchi:

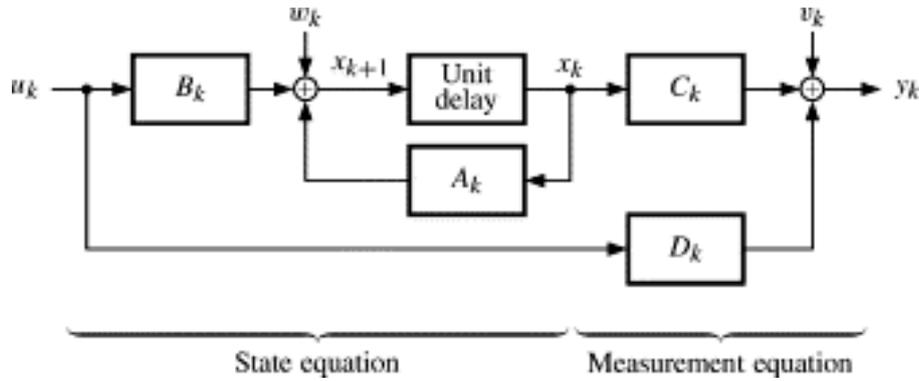


Figura 35: Schema di un sistema lineare a tempo discreto in forma di spazio degli stati [46].

Alla base di queste equazioni, vengono effettuate delle ipotesi, secondo le quali w_k e v_k rappresentino dei processi stocastici e gaussiani bianchi, con media zero e matrici di covarianza rispettivamente pari a Σ_w e Σ_v . Tali ipotesi nella pratica sono raramente soddisfatte.

Il metodo del *filtro di Kalman* permette quindi la stima, in tempo reale, dello stato non misurato x_k del corrispondente sistema fisico, avendo a disposizione i segnali di ingresso/uscita misurati del sistema. Nel dettaglio, ciò è possibile grazie al calcolo di una prima stima \hat{x}_k^- , basato sulla stima calcolata nell'iterazione precedente \hat{x}_{k-1}^+ , propagata in avanti nel tempo di un intervallo di campionamento, grazie al modello di dinamica del sistema. Tale stima viene calcolata prima che vengano eseguite le misurazioni del sistema, quindi viene convenzionalmente indicata con l'apice "-".

La seconda stima \hat{x}_k^+ viene effettuata dopo aver misurato l'output y_k del sistema, per cui convenzionalmente viene indicata con l'apice "+". Di conseguenza, si deduce che lo stato e le stime di covarianza effettuate dopo aver acquisito il valore y_k sono più precise e vengono utilizzate dal *BMS* per riportare la stima dello *SOC*, ad esempio, al veicolo.

Entrando nel dettaglio matematico del metodo, il *filtro di Kalman* viene inizializzato con le informazioni che si hanno a disposizione riguardo lo stato e sulla covarianza dell'errore. Le relazioni di inizializzazione sono di seguito riportate:

$$\hat{x}_0^+ = E[x_0] \quad (45)$$

$$\Sigma_{\hat{x},0}^+ = E[(x_0 - \hat{x}_0^+)(x_0 - \hat{x}_0^+)^T] \quad (46)$$

dove E è l'operatore di aspettativa statistica.

Solitamente tali quantità non sono note con precisione, ma ciò non comporta problemi, in quanto il *filtro di Kalman* è molto robusto nonostante la scarsa inizializzazione e convergerà in maniera rapida ai valori reali durante l'esecuzione.

Secondo quanto già esplicitato, quindi, l'algoritmo esegue in maniera ricorsiva due azioni per ogni intervallo di misurazione: prevede il valore dello stato attuale \hat{x}_k^- , dell'output del sistema y_k e della covarianza dell'errore $\Sigma_{\hat{x},0}^-$ e tramite una misurazione dell'output del sistema fisico, corregge la stima dello stato \hat{x}_k^+ e la covarianza dell'errore $\Sigma_{\hat{x},0}^+$.

L'aggiornamento temporale, ossia il passaggio di previsione, stima il valore di stato allo step di misurazione successivo, propagando l'input attraverso la dinamica del modello e assumendo il rumore di processo previsto pari a zero.

In particolare:

$$\hat{x}_k^- = A_{k-1}\hat{x}_{k-1}^+ + B_{k-1}u_{k-1} \quad (47)$$

$$\Sigma_{\hat{x},0}^- = A_{k-1}\Sigma_{\hat{x},k-1}^+A_{k-1}^T + \Sigma_w \quad (48)$$

In seguito alla misurazione dell'output, la relazione che descrive l'aggiornamento della misurazione, ossia la fase di correzione dello stato, è la seguente:

$$\hat{x}_k^+ = \hat{x}_k^- + L_k[y_k - (C_k\hat{x}_k^- + D_ku_k)] \quad (49)$$

L'equazione appena esplicitata, indica che la stima dello stato aggiornata è pari alla stima dello stato prevista sommata ad un fattore correttivo ponderato.

In particolare, vale la seguente equazione:

$$\hat{y}_k = C_k\hat{x}_k^- + D_ku_k \quad (50)$$

L'equazione (50) rappresenta la tensione di cella misurata a cui viene sottratta la tensione di cella prevista dal modello.

Inoltre, il valore ottenuto dalla differenza tra l'output reale del sistema e quello stimato ($y_k - \hat{y}_k$) non è nullo, a causa del rumore di misura, di una probabile stima dello stato non corretta o di un modello di cella non preciso. Tale valore rappresenta un'informazione nuova e la sequenza di queste differenze viene infatti chiamata *processo di innovazione*: se è elevata, l'aggiornamento dello stato sarà grande a sua volta; se è piccola, l'aggiornamento dello stato tenderà ad essere piccolo.

Il vettore del *guadagno di Kalman* L_k prevede la ponderazione di ogni innovazione, secondo la seguente relazione:

$$L_k = \Sigma_{\hat{x},k}^- C_k^T [C_k \Sigma_{\hat{x},k}^- C_k^T + \Sigma_v]^{-1} \quad (51)$$

La relazione appena riportata indica che se la stima dello stato attuale è incerta, ne consegue che $\Sigma_{\hat{x},k}^-$ è elevato e i valori del *guadagno di Kalman* sono anch'essi elevati, da cui ne conseguirà un aggiornamento grande; se la stima dello stato è certa succederà l'inverso e l'aggiornamento della stima dello stato sarà piccolo.

Un altro parametro che influisce sul *guadagno di Kalman* è Σ_v : se è elevato, in conseguenza ad un rumore di sensore grande, allora L_k sarà piccolo come l'aggiornamento.

Da tali considerazioni, si deduce l'utilizzo del *guadagno di Kalman* come un fattore di bilanciamento del *Signal-to-Noise Ratio (SNR)*, ossia del rapporto segnale-rumore. Di conseguenza, il *filtro di Kalman* converge più velocemente se l'*SNR* è più elevato.

Il passo di correzione della covarianza è definito dalla seguente relazione:

$$\Sigma_{\hat{x},k}^+ = (I - L_k C_k) \Sigma_{\hat{x},k}^- \quad (52)$$

È intuitivo pensare che l'incertezza di stato tende a diminuire a causa delle nuove informazioni derivate dalla misurazione.

Ciò che è stato descritto fino ad ora sono le conoscenze utili ad avere una comprensione di base del metodo di stima lineare del *filtro di Kalman*, di cui si può visualizzare uno schema macroscopico nella seguente figura.

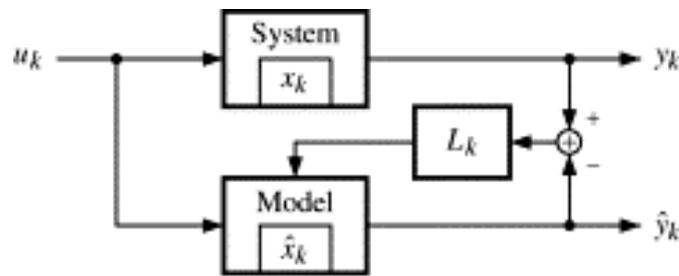


Figura 36: Schematizzazione del filtro di Kalman [46].

Osservando lo schema appena riportato, si nota che il sistema reale (*System* in figura) ha un input u_k e un output y_k misurati e uno stato interno x_k non misurato. In parallelo funziona il modello del sistema reale che ha in ingresso lo stesso input u_k , ma ha un diverso valore di output (\hat{y}_k) e un diverso valore di stato interno (\hat{x}_k).

Nella schematizzazione del *KF*, riportata nella Figura 36, si riassume bene il suo funzionamento: il valore di output del sistema reale viene confrontato con l'output del modello e la differenza è un errore di output o innovazione. Il valore appena ricavato, e definito innovazione, viene moltiplicato per il *guadagno di Kalman*, permettendo la conversione in un valore vettoriale, in modo tale da poter utilizzare quest'ultimo per approssimare il più possibile lo stato del modello \hat{x}_k allo stato reale del sistema. I valori stimati dello stato e dell'incertezza vengono aggiornati in modo ripetuto.

In generale, quindi uno dei vantaggi dell'utilizzo del *KF* consiste nella stima accurata di stati affetti da disturbi esterni, come rumori governati dalla distribuzione gaussiana, grazie all'utilizzo di un set di equazioni matematiche che implementano uno stimatore del tipo

predittore-correttore, capace di minimizzare la covarianza dell'errore. Di contro tale metodo è lineare, per cui non può essere utilizzato per predire lo stato di un sistema complesso non lineare. Ulteriore svantaggio sono i calcoli matematici alla base del modello, molto complessi.

4.1.2.2 Metodo del filtro Kalman esteso

Se il sistema di cui si vuole stimare lo stato non è lineare, può essere utilizzato il metodo del *filtro di Kalman esteso (EKF)*. Tale metodo, ad ogni passo temporale, effettua un processo di linearizzazione per far convergere il sistema che si vuole analizzare ad un sistema lineare variabile nel tempo (*Linear Time Varying LTV*).

Analogamente al principio di funzionamento del *KF lineare*, anche in questo caso vengono definite rispettivamente la *state equation* e la *measurement equation*:

$$x_{k+1} = f(x_k, u_k) + w_k \quad (53)$$

$$y_k = g(x_k, u_k) + v_k \quad (54)$$

I parametri di rumore w_k e v_k vengono definiti, allo stesso modo del *KF lineare*, come processi casuali e gaussiani bianchi. La funzione $f(x_k, u_k)$ è una funzione di transizione di stato non lineare e $g(x_k, u_k)$ è una funzione di misurazione non lineare. Tali funzioni, ad ogni step temporale, vengono linearizzate grazie a uno sviluppo in *serie di Taylor* del primo ordine, secondo cui:

$$f(x_k, u_k) \approx f(\hat{x}_k, u_k) + \partial f(x_k, u_k) \partial x_k \Big|_{x_k = \hat{x}_k}^+ \quad (55)$$

$$g(x_k, u_k) \approx g(\hat{x}_k, u_k) + \partial g(x_k, u_k) \partial x_k \Big|_{x_k = \hat{x}_k}^- \quad (56)$$

dove: $\hat{A}_k = \partial f(x_k, u_k) \partial x_k \Big|_{x_k = \hat{x}_k}^+$

$$\hat{C}_k = \partial g(x_k, u_k) \partial x_k \Big|_{x_k = \hat{x}_k}^-$$

Combinando queste relazioni, si ottengono le equazioni linearizzate che descrivono lo stato reale del sistema, noti gli input u_k e \hat{x}_k e gli input di rumore misurabili w_k e v_k :

$$x_{k+1} \approx \hat{A}_k x_k + f(\hat{x}_k, u_k) - \hat{A}_k \hat{x}_k, \text{ non una funzione di } x_k + w_k \quad (57)$$

$$y_k \approx \hat{C}_k x_k + g(\hat{x}_k, u_k) - \hat{C}_k \hat{x}_k, \text{ non una funzione di } x_k + v_k \quad (58)$$

Nella Figura 37 riportata di seguito è possibile visionare lo schema a blocchi del *filtro di Kalman esteso*.

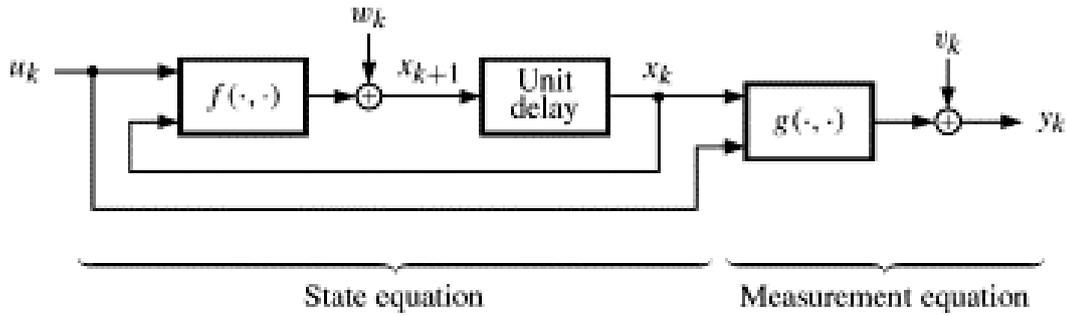


Figura 37: Schema di un sistema a tempo discreto non lineare in forma di spazio degli stati [46].

La fase di inizializzazione è analoga al *filtro di Kalman lineare*. Le equazioni che costituiscono l'algoritmo, secondo il procedimento già esplicitato per il filtro lineare, sono le seguenti:

$$- \hat{x}_k^- = f(\hat{x}_{k-1}^+, u_{k-1}) \quad (59)$$

$$- \Sigma_{\tilde{x},k}^- = \hat{A}_{k-1} \Sigma_{\tilde{x},k-1}^+ \hat{A}_{k-1}^T + \Sigma_w \quad (60)$$

$$- L_k = \Sigma_{\tilde{x},k}^- \hat{C}_k^T [\hat{C}_k \Sigma_{\tilde{x},k}^- \hat{C}_k^T + \Sigma_v]^{-1} \quad (61)$$

$$- \hat{x}_k^+ = \hat{x}_k^- + L_k [y_k - g(\hat{x}_k^-, u_k)] \quad (62)$$

$$- \Sigma_{\tilde{x},k}^+ = (I - L_k \hat{C}_k) \Sigma_{\tilde{x},k}^- \quad (63)$$

Riassumendo, ad ogni iterazione, vengono eseguite una fase di previsione ed una di correzione, così come accadeva per il *KF standard*. Il procedimento, infatti, resta analogo a quello standard, tranne che per la fase di linearizzazione in cui la matrice \hat{A}_k sostituisce A_k e la matrice \hat{C}_k sostituisce C_k .

Oltre all'estensione del *filtro di Kalman*, esistono altre varianti, come, ad esempio, le tecniche dei *KF non profumati*, per i quali non bisogna differenziare il modello.

4.1.3 Algoritmi di apprendimento

4.1.3.1 Rete neurale

La rete neurale (*Neural Network NN*) è un algoritmo matematico in grado di risolvere problemi complessi non lineari. Tramite l'interconnessione e il parallelismo nel calcolo delle unità fondamentali che compongono la rete, denominate neuroni, questo algoritmo elabora i dati che gli vengono forniti e impara i pattern significativi che sussistono tra le variabili di input e le variabili di output. Essendo uno strumento matematico intelligente, che simula capacità di elaborazione delle informazioni e di acquisizione della conoscenza della rete neurale biologica del cervello umano, ha anche una buona capacità di autoapprendimento e di adattabilità, rendendo l'algoritmo in grado di modificare la propria architettura interna per adattarsi all'evoluzione del sistema e al variare dei parametri,

riuscendo a realizzare un modello di sistema senza averne una conoscenza fisica dettagliata.

Queste caratteristiche permettono alla rete neurale di funzionare in condizioni non lineari, quindi, di descrivere bene la dinamicità della batteria, che subisce fasi di carica e di scarica, ma, di contro, richiede molti dati di addestramento per allenare e convalidare l'algoritmo stesso.

Fornendo come dati di input la tensione del terminale, la corrente di scarica e la temperatura della batteria, la *NN* è in grado di stimare lo stato di carica della batteria stessa, secondo la struttura riportata in Figura 38.

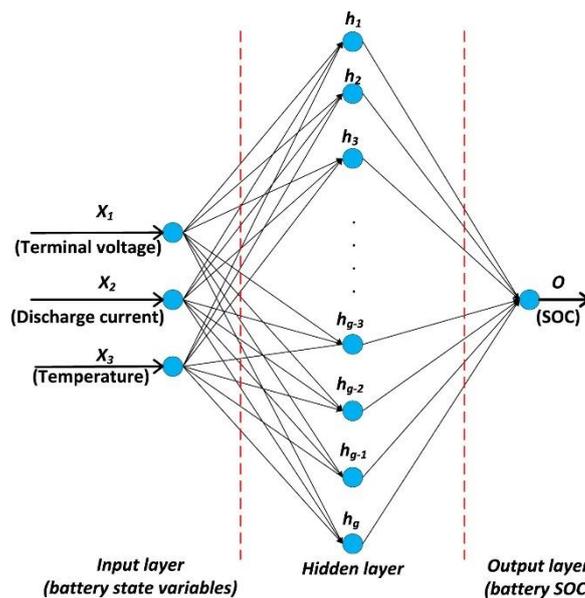


Figura 38: Architettura interna di una NN per la stima del SOC [41].

Osservando la Figura 38, si comprende l'architettura interna della *NN*, costituita da uno strato di input, che riceve i dati relativi alle misurazioni sperimentali di tensione, corrente di scarica e temperatura, uno strato nascosto, in cui avvengono le elaborazioni delle informazioni ricevute in ingresso, ed uno strato di output, che fornirà lo stato di carica stimato dal modello.

Ad esempio, lo studio [47] propone l'uso di una rete neurale artificiale, quale la *Multi-Layer Perceptron (MLP)*, per stimare lo stato di carica di un pacco batteria agli ioni di litio con capacità di 1500 mAh , con elemento catodico caratterizzato da LiCoO_2 e con anodo costituito da grafite. Il pacco batteria ha subito 50 cicli di carica/scarica tra il 20% e l'80% dello *SOC*, con un C_{rate} di $C/2$, alla temperatura ambiente di circa 25°C .

I parametri di ingresso della rete sono il tempo di carica/scarica, la tensione e la corrente, mentre il parametro di output è appunto lo *SOC*. La rete, inoltre, è stata allenata sui dati di

training, che, in tal caso, costituiscono il 50% del *dataset*, ed è stata testata e convalidata sul restante 50%, denominati dati di *testing*.

Il *learning rate* η , ossia il tasso di apprendimento della rete, è stato scelto pari a 0,001. Tale iperparametro rappresenta lo *step size* di modifica e aggiornamento dei pesi, al fine di ottenere un algoritmo più performante possibile.

Per evitare problemi di *overfitting*, in tale lavoro è stato scelto un valore limite di criteri di convalida fallita pari a 5, per cui se la rete raggiunge 5 errori consecutivi l'addestramento viene interrotto.

Confrontando le varie configurazioni della rete, grazie all'ausilio del software *MATLAB*, l'algoritmo utilizzato risulta costituito da 3 layers, con 18 neuroni nel primo layer e 10 nel secondo, utilizzando una funzione di trasferimento *hyperbolic tangent sigmoid*.

L'*MSE*, ossia il parametro di performance utilizzato per validare la rete, è risultato essere di $1,57 \times 10^{-6}$, per cui molto performante. Il confronto tra la stima dello SOC e il corrispettivo valore reale è riportato nel seguente grafico.

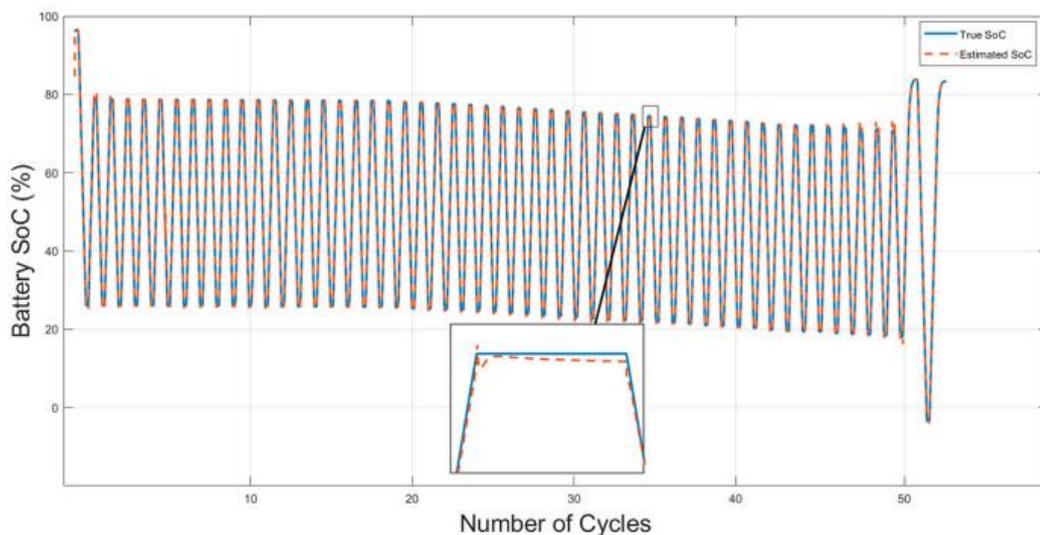


Figura 39: Confronto tra valore reale e stimato del SOC [47].

In tale grafico, viene effettuato un confronto tra lo stato di carica reale della batteria e l'andamento dello stato di carica stimato dal modello di rete neurale. Inoltre, lo stato di carica reale viene in precedenza determinato come rapporto tra la capacità della batteria in un determinato istante di tempo ed il valore della sua capacità nominale. Tali andamenti risultano quasi sovrapposti, per cui confermano la validità del modello.

4.1.4 Confronto tra i metodi di stima

In tal sezione viene effettuato un confronto sintetico ed esplicativo dei metodi di stima descritti in precedenza. Tale confronto viene effettuato in modo schematico nella Tabella 6, riportata di seguito.

Tabella 6: Confronto tra i metodi di stima SOC descritti [41].

Metodo	Vantaggi	Svantaggi
Tensione a circuito aperto	Semplice da implementare Buona accuratezza	Al fine di raggiungere la condizione di equilibrio è necessario un periodo di riposo relativamente lungo.
Conteggio di Coulomb	Semplice da implementare	Dipende fortemente dal valore iniziale dello stato di carica, la cui determinazione risulta difficile; Effetto cumulativo dell'errore a causa del termine di integrazione.
Filtro di Kalman	Stima in modo accurato gli stati affetti da disturbi esterni	Non può essere utilizzato per la stima di uno stato di un sistema non lineare; Le equazioni matematiche alla base del suo funzionamento sono molto complesse.
Filtro di Kalman esteso	Stima in modo accurato uno stato dinamico non lineare	Se il sistema fosse fortemente non lineare, si potrebbe verificare l'errore di linearizzazione.
Rete neurale	Stima lo stato di un sistema dinamico non lineare, come una batteria	Necessita di una mole di dati di addestramento elevata.

5 CREAZIONE DEL MODELLO DI RETE NEURALE ARTIFICIALE

5.1 Sintetica spiegazione della procedura adottata

L'obiettivo di questo lavoro di tesi consiste nella stima dello stato di carica di una batteria agli ioni di litio attraverso la creazione e l'utilizzo di una rete neurale artificiale (ANN). L'algoritmo ANN è un metodo di stima cosiddetto *black box*, per cui alimentandolo con dei dati sperimentali reali, di input e di output, esso sarà in grado di definire delle relazioni funzionali tra le variabili, non necessariamente di natura fisica e, soprattutto, che rimangono opache a chi crea il modello e all'utente stesso.

Per realizzare questo algoritmo è stata seguita una procedura di lavoro articolata in vari punti, esplicitati di seguito:

- 1) Esecuzione di prove sperimentali in laboratorio su una batteria *NMC 811*, sottoposta a cicli di carica/scarica, con il fine di raccogliere i dati da fornire in ingresso all'algoritmo per poterlo creare e validare;
- 2) Analisi dei dati sperimentali e pre-processamento degli stessi, in modo tale da renderli idonei ad alimentare il modello ANN;
- 3) Creazione dell'algoritmo tramite il software di calcolo *RStudio* e definizione degli iperparametri che definiscono il modello ANN;
- 4) Allenamento della ANN tramite i dati sperimentali raccolti e pre-processati;
- 5) Test del modello tramite l'ausilio di nuovi dati;
- 6) Validazione del modello e valutazione della sua accuratezza tramite delle metriche di performance, quali *MSE*, *MAPE* e *MAE*;

Il software di programmazione *RStudio* è uno degli ambienti di calcolo (*Integrated Development Environment IDE*) più comunemente utilizzato per sviluppare il linguaggio *R*. È un software *open source*, per cui accessibile in maniera gratuita, nel rispetto dei vincoli della *GPL (General Public Licence)*. Viene impiegato principalmente per risolvere problemi inerenti all'analisi statistica, al calcolo numerico, permette la manipolazione dei dati e la rispettiva rappresentazione grafica, grazie a numerose funzioni già contenute nel software o scaricabili tramite l'installazione di vari *packages* (pacchetti aggiuntivi), che le

contengono. Tali *packages*, creati da sviluppatori esperti, non si attivano in modo automatico all'apertura del software, ma devono essere richiamati nel codice di calcolo tramite la funzione *library()* per poter utilizzare la funzione di interesse contenuta in quel pacchetto.

Solitamente si lavora con i *dataframe*, oggetti simili alle matrici, ma con la proprietà aggiuntiva di consentire l'unione di variabili (vettori) di diverso tipo. Ad esempio, un *dataframe* può contenere una variabile che indichi data e ora di rilevamento dati, una variabile di temperatura esterna ed una di potenza termica relativa ai consumi di un edificio. Tale *dataframe* può essere modificato ed elaborato al fine di realizzare grafici o creare modelli di stima.

Un semplice codice di calcolo implementabile in *RStudio* è il seguente:

```
library(ggplot2)
df_dati = readRDS(file= 'Dataset/df_dati.rds') # permette di importare file .rds
ggplot()+
  geom_line(data=df_data, aes(x=Data, y= Power), colour = 'blue')+ #permette la creazione
  di un grafico a linee
  theme_bw()+
  ggtitle("Andamento dell'assorbimento di potenza elettrica [kW]")+ #titolo del grafico
  labs(x='Data', y='Carico Elettrico [kW]') #titoli degli assi
```

Tale codice permette di realizzare il seguente grafico:

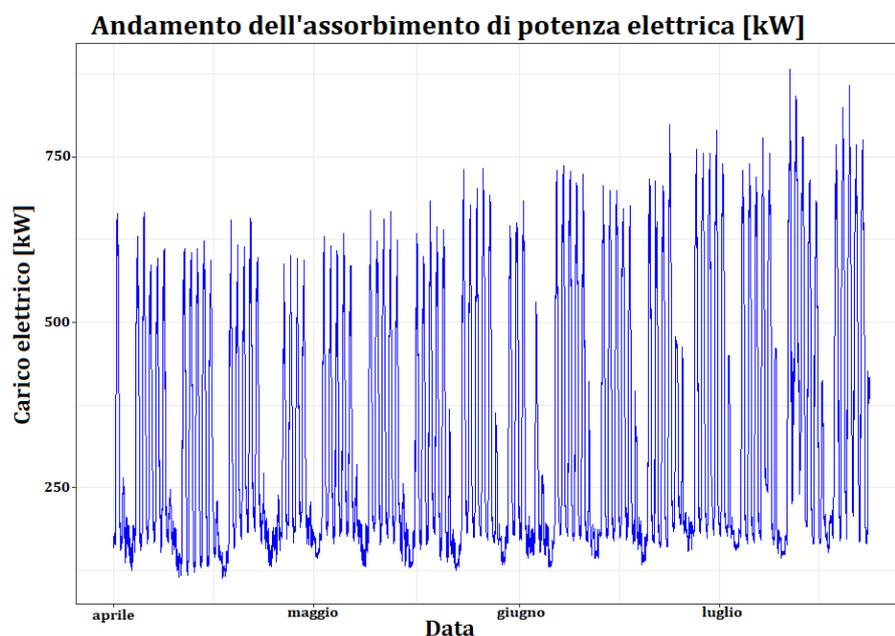


Figura 40: Esempio di grafico ottenuto tramite l'utilizzo di *RStudio*.

Nel grafico riportato nella Figura 40 è osservabile l'andamento dell'assorbimento di potenza elettrica, ossia della variabile contenuta nel *dataframe* denominato *df_dati*, in cui è presente anche la variabile *Data*, utilizzata come asse delle ascisse, che indica la data corrispondente all'assorbimento di potenza.

Riguardo le metriche di performance, l'*MSE* (*Mean Squared Error*), il *MAE* (*Mean Absolute Error*) e il *MAPE* (*Mean Absolute Percentage Error*) rappresentano i tre indicatori chiave di prestazione (*Key Performance Indicators KPI*), utilizzati per valutare l'accuratezza del modello di stima.

In particolare, l'*MSE* viene determinato come una media aritmetica dei quadrati degli errori di stima, rappresentati dalla differenza tra l'output reale y e l'output stimato \hat{y} , secondo la seguente relazione:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (64)$$

Tale metrica indica lo scarto quadratico tra il valore reale e quello stimato, per cui minore è il suo valore, migliore sarà la predizione dell'output da parte del modello di cui si vuole valutare la performance.

Il *MAPE* ossia l'errore medio assoluto percentuale, viene determinato come media del rapporto tra l'errore di stima e l'output reale, in valore assoluto, secondo la seguente relazione:

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| * 100 \quad (65)$$

Tale valore relativo indica di quanti punti percentuali l'algoritmo ha predetto in modo errato l'output, per cui il complemento a uno di tale grandezza rappresenta l'accuratezza:

$$Accuratezza = 1 - MAPE \quad (66)$$

Talvolta, però, il *MAPE* non offre dei risultati accettabili, in quanto se l'output reale y_i ha valore nullo, il rapporto non ha significato e il valore della metrica potrebbe superare il 100%. Per tale motivo, in questi casi viene utilizzato un ulteriore indicatore di performance, noto come *MAE* (*Mean Absolute Error*). È la metrica di performance più intuitiva e comprensibile, in quanto rappresenta la media di tutti gli scarti in valore assoluto, determinabile secondo la seguente relazione:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (67)$$

Essendo calcolato come valore assoluto dello scarto tra valore reale e valore stimato, ogni residuo contribuirà in modo proporzionale all'errore totale, a differenza dell'*MSE*, in cui l'errore aumenta con un andamento quadratico.

In generale valori di tali indici piccoli indicano buone performance del modello.

Tali metriche vengono implementate nella compilazione della rete neurale artificiale, nel codice di calcolo di *RStudio*, al fine di valutare le performance del modello, come spiegato nelle sezioni successive.

5.2 Descrizione sintetica della strumentazione di laboratorio utilizzata

Il laboratorio *Energy Storage*, situato presso l'*Energy Center* di Torino, è dotato di tutta la strumentazione idonea per effettuare test elettrochimici e di sicurezza di celle industriali, di moduli e di pacchi batterie.



Figura 41: Edificio Energy Center, Torino.

In particolare, il laboratorio è dotato di tre tipologie di ciclatori, elencate di seguito:

- ciclatore *coin cell* (5 V – 5 A, 8 canali)
- ciclatore celle di tipo preindustriale (5 V – 16 A, 8 canali)
- ciclatori per moduli e pacchi batteria (600 V – 260 A, 1 canale)

Nel caso studio specifico è stata utilizzata la seconda tipologia di ciclatore, osservabile nella Figura 42, adatto a sottoporre a due cicli di carica e scarica consecutivi una singola batteria agli ioni di litio, costituita da un catodo *NMC 811*.



Figura 42: Arbin cycler (5 V–16 A, 8 channels) presente nel laboratorio Energy Storage del Energy Center di Torino.

Oltre al ciclatore, che ha la funzione di sottoporre la batteria a determinati cicli di carica e scarica, con specifiche condizioni operative, è stato necessario utilizzare anche della strumentazione di laboratorio termica, ossia una camera climatica *EU6*, che permette di mantenere, durante i test, la temperatura ambiente costante, o fissata ad un valore definito dal *Design of Experiment*. In particolare, la camera climatica *EU6*, realizzata dalla casa produttrice *Binder*, modello *MKF 720*, presente nel laboratorio è dotata dei seguenti range operativi, rispettivamente di temperatura e di umidità relativa:

- $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \div +180\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $10 \div 98\text{ } \%$

Tale camera climatica è osservabile nella seguente figura.



Figura 43: camera climatica UE6 presente nel laboratorio Energy Storage del Energy Center di Torino.

Una volta effettuati i test sulla batteria è possibile osservare i valori dei dati sperimentali nel display direttamente collegato al ciclatore *Arbin BT2000*, prodotto dall'azienda americana *Arbin Instrument*, osservabile nella seguente figura.



Figura 44: Arbin Cycler BT2000 affiancato da display - laboratorio Energy Storage del Energy Center di Torino.

5.3 Setup sperimentale e analisi dei dati

La batteria sottoposta a prove sperimentali è costituita da un catodo *NMC* 811, di formula chimica $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, e da un anodo in grafite. Osservando la formula chimica si comprende la composizione stessa del materiale catodico, costituito dall'80% di Nichel, che conferisce un'elevata energia specifica, 10% di manganese, che con la sua struttura a spinello tridimensionale gestisce il flusso degli ioni sull'elettrodo e diminuisce la resistenza interna, e dal 10% di cobalto, che causa l'aumento di costo della batteria stessa.

Nel dettaglio, i parametri caratteristici di tale batteria sono riportati nella seguente tabella.

Tabella 7: Parametri della cella elettrochimica *NMC* 811 sottoposta a cicli di carica/scarica.

Parametri	Valori
Capacità nominale [Ah]	52
Tensione nominale [V]	3,7
Range operativo di tensione [V]	2,8 ÷ 4,25
Densità di energia [Wh/kg]	260
DCIR (Direct Current Internal Resistance) [mΩ]	< 1,6
Corrente continua massima di carica [A]	40
Corrente continua massima di scarica [A]	104
Corrente impulsiva massima di carica [A]	104
Corrente impulsiva massima di scarica [A]	156
Peso [g]	< 750
Vita utile (numero di cicli)	2000
Dimensioni [mm]	310x103x11,5

È una batteria prototipo di *FPT Industrial* di dimensioni medie. È stata sottoposta a due cicli di carica e scarica consecutivi ed inizialmente la cella era completamente scarica (0% SOC). In particolare, è stato adottato il processo di carica convenzionale CC/CV, ossia a corrente costante (CC)/tensione costante (CV). Tale processo consiste nel sottoporre la cella elettrochimica ad una fase di carica a corrente costante, pari a 17,33 A, assistendo ad un aumento della tensione e della capacità. Successivamente, raggiunta la tensione massima

nominale di $4,2 V$ a cui può essere sottoposta la cella, la fase di carica procede a tensione costante, assistendo dunque ad una riduzione della corrente, in modo tale da non sottoporre la cella a condizioni operative di stress, che potrebbero danneggiarla. Alla fase di carica, durata circa 3 ore, è susseguita una fase di riposo di 60 minuti, durante la quale non c'è flusso di corrente elettrica e la capacità si riduce linearmente. Successivamente subentra la fase di scarica, avvenuta anch'essa a corrente costante, in un primo test a velocità $1C$, quindi con corrente di scarica pari a $52 A$. Durante tale fase la capacità della cella e la tensione diminuiscono, portando il *SOC* ad un valore pari a 0% .

A tal punto, subito dopo la fase di scarica, inizia il secondo ciclo consecutivo e analogo al primo.

Questi due cicli consecutivi di carica/riposo/scarica sono stati effettuati sulla batteria per tre volte, in quanto la fase di scarica è stata impostata a tre velocità diverse:

- $1C$, con corrente di scarica pari a $52 A$
- $2C$, con corrente di scarica pari a circa $100 A$
- $C/3$, con corrente di scarica pari a $17,33 A$

In queste tre prove, la corrente di carica è rimasta invariata e costante pari a $17,33 A$, per essere cautelativi ed evitare una crescita troppo elevata della temperatura interna della cella, che provocherebbe problemi di sicurezza o, in ogni caso, si rischierebbe di danneggiare la batteria in maniera irreversibile.

Inoltre, tali prove, effettuate grazie all'utilizzo del ciclatore *Arbin BT2000*, sono state condotte mantenendo la batteria ad una temperatura ambientale circa costante, pari a $25 ^\circ C$, grazie all'utilizzo della camera climatica *EU6*; mentre la temperatura interna alla cella aumenta.

Una volta effettuate tali prove ed ottenuti i dati sperimentali, si è proseguito con l'analisi degli stessi. In particolare, sono stati riportati, di seguito, gli andamenti delle tensioni, della corrente e della capacità durante tali fasi, quindi in funzione del tempo.

Il primo grafico, riportato nella Figura 45, mostra gli andamenti di tensione, i cui valori sono osservabili sull'asse delle ordinate primario, di corrente e di capacità, i cui valori sono osservabili sull'asse delle ordinate secondario, in funzione del tempo (espresso in minuti e osservabile sull'asse delle ascisse), del primo test effettuato, ossia del caso a velocità di scarica di $52A$, a cui corrisponde un C_{rate} pari a $1C$.

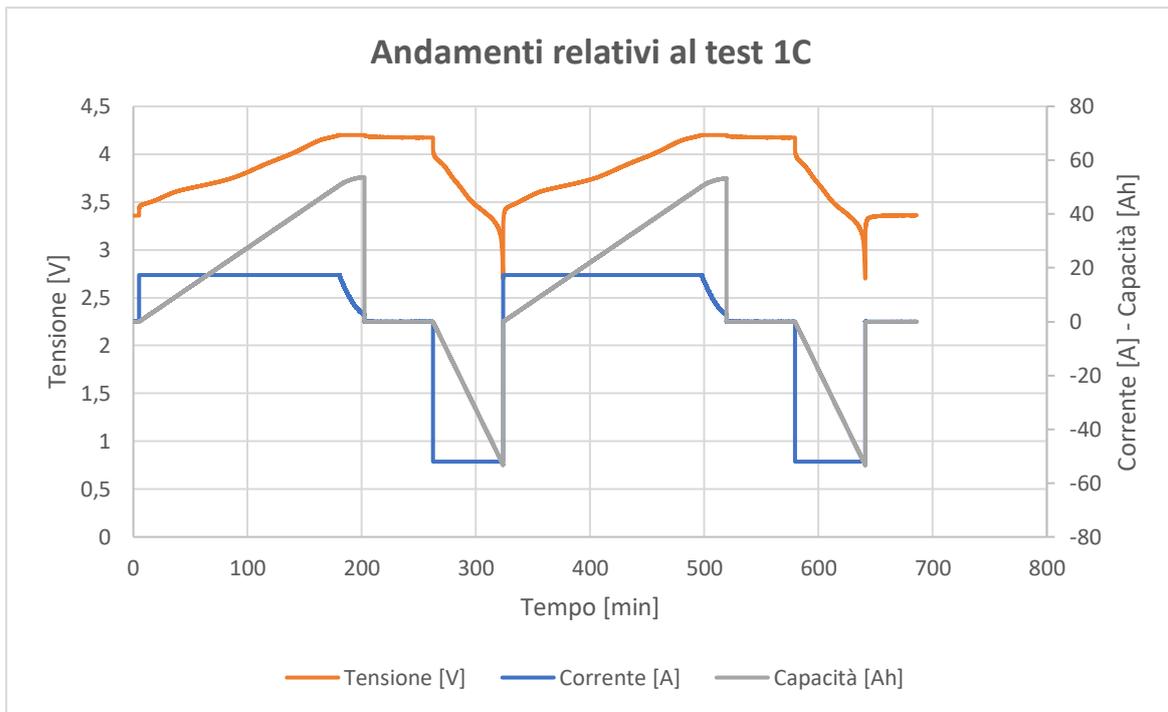


Figura 45: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/riposo/scarica - test 1C.

Durante la fase di carica, iniziata a circa 5 minuti dall'inizio del test e terminata a circa 200 minuti (circa 3 ore), la corrente si mantiene costante e pari a $17,33\text{ A}$ fino al raggiungimento della tensione massima pari a $4,2\text{ V}$, come osservabile sul grafico. A tal punto si assiste a una diminuzione della corrente fino al raggiungimento di un valore di carica (SOC) maggiore del 100%, in quanto si sceglie di far lavorare la batteria leggermente in sovraccarico, aumentando la capacità fino ad un valore di circa 53 Ah , superiore al valore di capacità nominale, pari a 52 Ah .

Successivamente da 200 minuti a circa 260 minuti si lascia riposare la batteria, non facendo defluire corrente, e subito dopo si sottopone alla fase di scarica, osservabile sul grafico a valori negativi di corrente e di capacità, in quanto, in linea con il principio di funzionamento della batteria, il flusso di corrente si inverte (gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo, alimentando un carico esterno) e convenzionalmente si indica con segno negativo (-52 A). Avendo scelto di scaricare la batteria a $1C$, questa arriverà ad uno stato di carica pari a 0% dopo circa un'ora, infatti, il segmento sul grafico corrispondente a -52 A inizia a circa 260 minuti e termina a circa 320 minuti. Durante tale fase si assiste ad una diminuzione della tensione.

Gli andamenti corrispondenti al test effettuato sulla stessa batteria ad una velocità di scarica $2C$, sono riportati nella seguente figura.

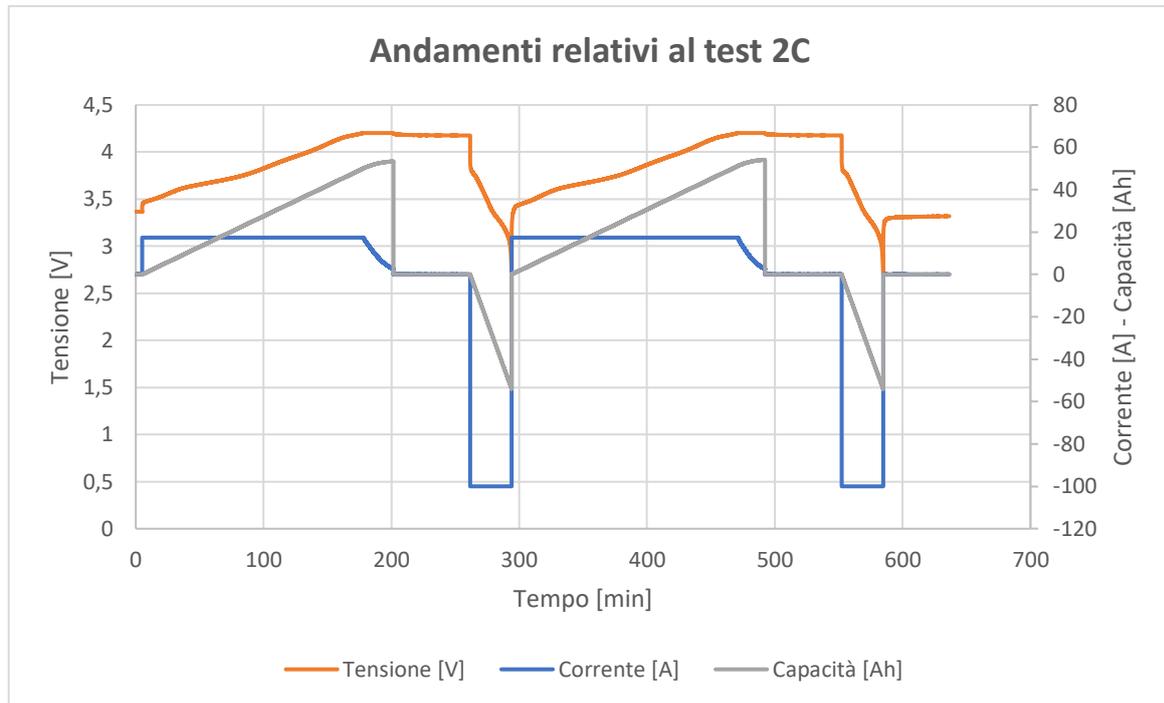


Figura 46: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/riposo/scarica - test 2C.

A differenza del caso a velocità di scarica $1C$, questo secondo test è stato condotto sulla batteria con una corrente di scarica di -100 A . Infatti, gli andamenti nelle varie fasi restano analoghe al primo caso e l'unica differenza si nota nella parte negativa del grafico, in cui si osservano due fasi di scarica che avvengono in un intervallo di tempo inferiore. In particolare, scaricare la batteria con un C_{rate} di $2C$, quindi con una corrente di scarica raddoppiata rispetto a quella che servirebbe per scaricare la batteria in 1 ora, presuppone un tempo di scarica inferiore, pari a 0,5 ore. Infatti, il segmento corrispondente a -100 A sul grafico risulta più corto rispetto al primo caso.

Infine, l'ultimo test è stato effettuato ad una velocità di scarica pari a $C/3$. Gli andamenti dei parametri analizzati sono riportati nella seguente figura.

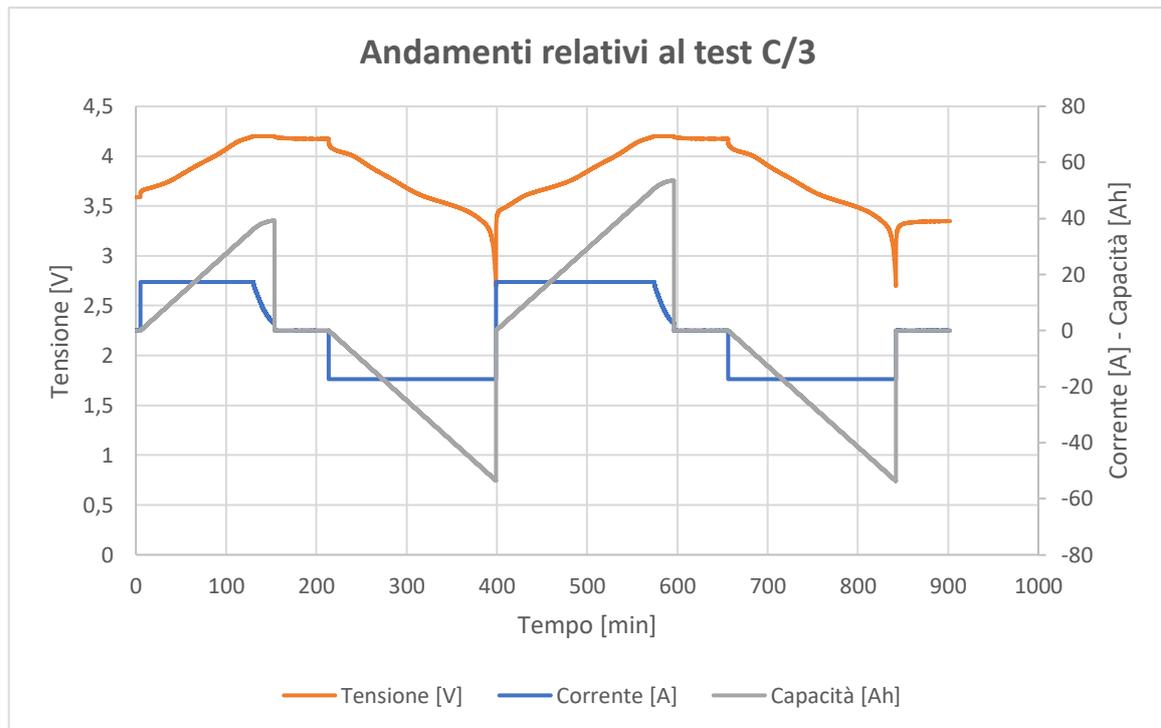


Figura 47: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/riposo/scarica – test C/3.

Osservando il grafico riportato nella Figura 47 si nota che l'unica differenza con i due casi precedenti è, a livello grafico, la larghezza del segmento corrispondente alla corrente di scarica $-17,33 A$. Tale segmento risulta più ampio, in quanto, impostando un C_{rate} pari a $C/3$ e scaricando la batteria ad una corrente inferiore a quella che servirebbe per scaricarla completamente in un'ora, lo stato di carica si porterà ad un valore pari a 0% in circa 3 ore. Osservando l'andamento della capacità, però, si nota la presenza di un'anomalia, ossia, durante il primo ciclo la capacità aumenta fino ad un valore di circa $39 Ah$ (corrispondente a circa 75% di SOC) e non di circa $53 Ah$, come invece succede nel secondo ciclo e nelle fasi di carica dei precedenti test. Nonostante ciò, però, gli altri andamenti, di tensione e di corrente, risultano analoghi ai precedenti, per cui l'anomalia appena descritta è dovuta ad un semplice errore lato script durante il salvataggio dei dati sperimentali.

Di conseguenza, essendo le fasi di carica analoghe nei tre casi, per le successive analisi i dati mancanti dal 75% al 100% di SOC si assumono uguali ai corrispondenti dati della fase di carica del secondo ciclo. In tal modo, gli andamenti corretti risulteranno i seguenti.

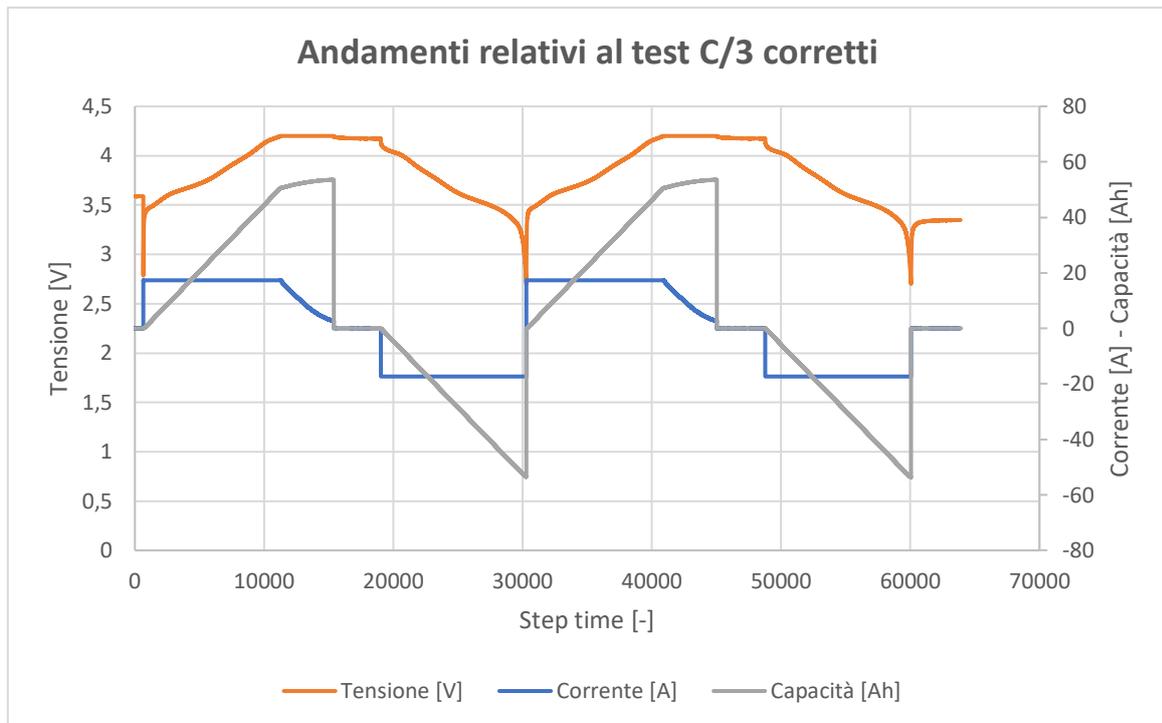


Figura 48: Andamenti della tensione, corrente e capacità del test C/3 con la prima fase di carica corretta.

Osservando la Figura 48, che riporta gli andamenti relativi al test C/3 corretti, si nota l'assenza dell'anomalia descritta in precedenza, infatti, in entrambe le fasi di carica, l'andamento della capacità raggiunge un valore di circa 53 Ah.

Analizzati i dati sperimentali separatamente per ogni valore di C_{rate} , è utile effettuare un confronto degli andamenti di tensione, corrente e capacità, dei tre test, per risaltare le differenze e le analogie già esplicitate in precedenza. Tale confronto viene effettuato nel grafico seguente, in cui è stato riportato un solo ciclo di carica/riposo/scarica di ogni test.

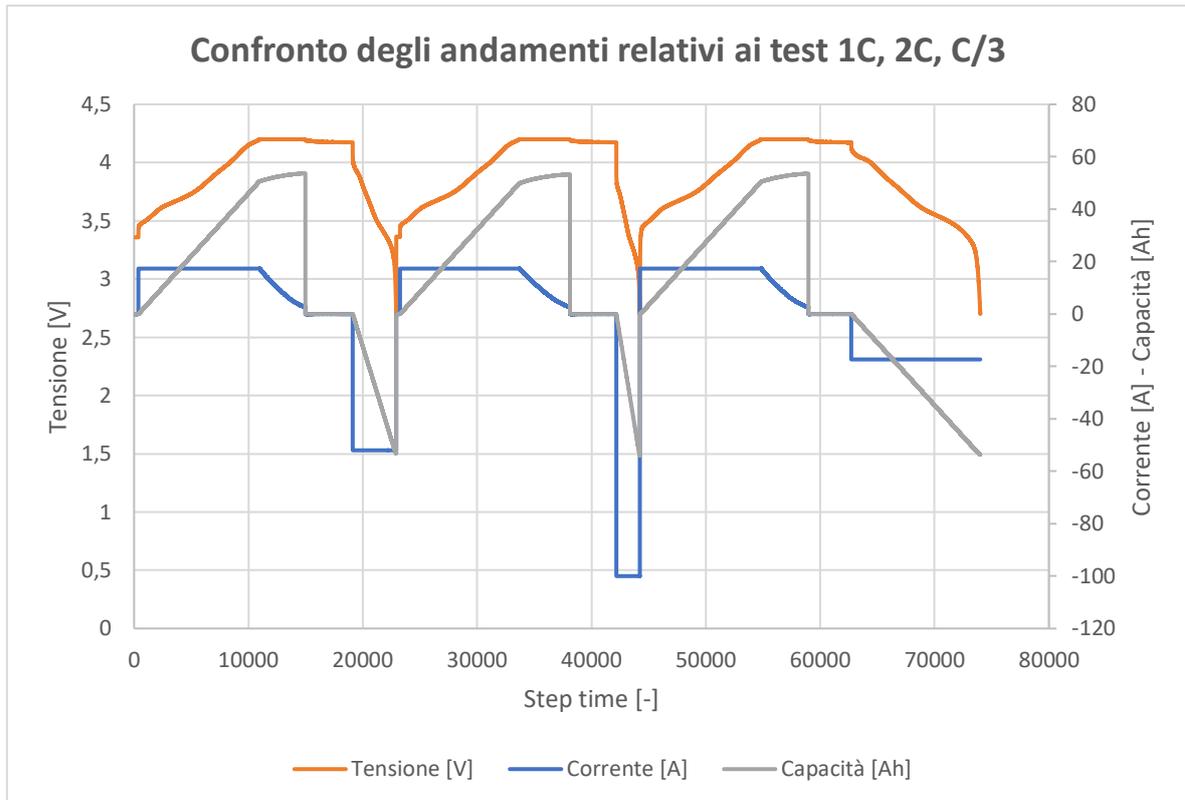


Figura 49: Confronto tra gli andamenti di tensione, corrente e capacità che si verificano durante il ciclo di carica/riposo/scarica rispettivamente del test 1C, 2C e C/3.

Dal confronto, osservabile nella Figura 49, si evince l'analogia tra tutte le fasi di carica, effettuate a corrente costante pari a $17,33\text{ A}$, fino al raggiungimento della tensione nominale massima di $4,2\text{ V}$ e proseguendo a tale valore di tensione fino al leggero superamento della carica completa ($100\% \text{ SOC}$). Ad ogni fase di carica, si osserva una diminuzione della corrente, quando la tensione è costante e pari al suo valore massimo. Si evincono anche le differenze, durante le fasi di scarica, che avvengono rispettivamente ad una corrente di -52 A (1C), che permette alla batteria di scaricarsi in 1 ora, -100 A (2C), a cui consegue un tempo di scarica dimezzato, e $-17,33\text{ A}$ (C/3), che permette una scarica più lenta, di circa 3 ore.

5.4 Algoritmo ANN e iperparametri

L'algoritmo ANN è costituito da più strati, di input, nascosti e di output, i quali permettono di far avvenire delle elaborazioni in parallelo, favorendo il funzionamento simile a quello della rete neurale del cervello umano. Le informazioni ricevute in input vengono elaborate e interconnesse tra loro e trasmesse nella rete in maniera *feedforward*, quindi dallo strato

di input, attraverso gli strati nascosti, fino ad arrivare allo strato di output. Il funzionamento simile a quello della rete neurale biologica permette al modello matematico di essere adattivo, ossia di essere in grado di cambiare la propria struttura interna al variare delle condizioni dinamiche interne o esterne.

Oltre a quanto già esplicitato, la grande potenzialità di tale modello consiste nel riuscire a scoprire ed elaborare dei pattern funzionali tra le variabili di input e di output, che altrimenti non si riuscirebbero a definire.

Se la rete neurale è ben progettata e costruita, dopo essere stata allenata e testata, sarà in grado di generalizzare le relazioni che ha imparato in fase di *training* con nuovi dati e, di conseguenza, potrà essere utilizzata come un modello di stima vero e proprio.

Il suo funzionamento, però, dipende da molteplici fattori. Innanzi tutto, la performance della rete dipende dalla qualità dei dati di *training* e di *testing* che riceve in ingresso, oltre che dalla loro quantità, infatti, è significativa la frase “*Garbage In Garbage Out*”, che tradotta letteralmente significa “*spazzatura in ingresso spazzatura in uscita*”. Tale detto indica che la qualità del modello, e quindi del risultato, è fortemente dipendente dalla qualità dei dati utilizzati per crearlo, per cui non bisogna sottovalutare la fase di lavoro di pre-processamento dei dati.

Altri fattori fondamentali che influenzano il funzionamento della rete sono:

- funzione di attivazione
- numero di strati nascosti
- numero di neuroni per ogni strato
- numero di epoche
- *batch size*
- *learning rate*

La funzione di attivazione è indispensabile al funzionamento di una rete neurale artificiale, in quanto applicata all'interno di ogni neurone, definisce se quest'ultimo deve essere attivato o meno, ossia se l'informazione deve passare al neurone successivo. Si è scelto di adottare la funzione *ReLU (Rectified Linear Unit)*, ossia l'unità lineare rettificata, definita dalla seguente relazione:

$$g(x) = \max(0, x) \quad (68)$$

Tale funzione è la più comunemente utilizzata, in quanto presenta il vantaggio di essere molto semplice dal punto di vista del calcolo e anche dal punto di vista computazionale, in

quanto tutti i valori negativi restituiscono un valore pari a 0. Il neurone, in cui viene implementata tale funzione, accetta qualsiasi numero reale in ingresso, ma viene attivato solo quando il valore di tale input è positivo.

Non è possibile definire apriori tutti gli altri parametri elencati, in quanto il loro valore ottimale è difficile da definire e dipende dal problema specifico preso in esame. Di conseguenza, si è adottata una procedura per tentativi, che consiste nell'iniziare ad allenare e testare una rete non profonda, con valori di iperparametri piccoli e, se non funziona o riscontra il problema di *overfitting*, si procede aumentando tali valori e si allena nuovamente fino a quando non si ottiene un modello funzionante.

Il procedimento adottato per realizzare il modello ANN è schematizzato di seguito.



Figura 50: Procedimento adottato per realizzare il modello ANN.

Gli iperparametri sopra citati vengono spiegati sinteticamente di seguito.

Il numero di strati nascosti, ossia il numero di *hidden layers*, definisce la profondità della rete neurale artificiale. In particolare, più la rete neurale contiene strati nascosti, più è profonda e maggiore sarà la sua capacità di scoprire relazioni funzionali tra le variabili. In tal caso si parla di *Deep Learning*, letteralmente *apprendimento profondo*, che rappresenta una sottocategoria del *Machine Learning*, a sua volta sotto insieme dell'*Artificial Intelligence*. Nella pratica bisogna fare attenzione a non progettare una rete troppo profonda, in quanto si potrebbe incorrere nel problema dell'*overfitting*, abbastanza ricorrente in tale ambito. Infatti, se la rete durante la fase di apprendimento riuscisse a cogliere le relazioni tra le variabili in maniera ottimale, potrebbe non riuscire a generalizzare ciò che ha imparato allenandosi sui dati di *training* con nuovi dati.

Anche gli altri iperparametri elencati in precedenza potrebbero essere la causa di tale problema, come il numero di neuroni presenti in ogni *layer* e il numero di epoche di allenamento, che rappresenta il numero di volte in cui la rete si allena su quel set di dati, ossia il numero di volte in cui la rete applicherà a quel set di dati i pattern che ha imparato, e per ogni epoca calcolerà le metriche di performance e l'errore di stima associato all'output predetto.

Il *batch size* è il numero di esempi in cui viene suddiviso l'intero *training set*. Ad esempio, se il *training set* è costituito da 1000 esempi, quindi troppo grande per essere analizzato in una volta, può essere suddiviso in *batch* con 200 esempi ciascuno. Di conseguenza, un'epoca completa è costituita da 5 iterazioni. Se il valore del parametro *batch size* fosse troppo elevato si potrebbe incorrere nell'esaurimento di memoria o nell'*overfitting*.

I valori di tentativo utilizzati per allenare la rete sono 32, 64 e 128, valori tipici del parametro *batch size*, secondo ricerche di letteratura.

Infine, il *learning rate*, ossia il tasso di apprendimento, rappresenta l'iperparametro che definisce la misura di aggiornamento dei pesi e dei *bias*.

In particolare, la rete neurale artificiale viene allenata secondo l'algoritmo di ottimizzazione *stochastic gradient descent (SGD)*, che consiste nell'aggiornamento dei pesi secondo la stima del gradiente dell'errore, ossia dello scarto tra l'output reale e quello stimato dall'algoritmo. Tale processo segue un procedimento all'indietro, per cui viene denominato retro-propagazione dell'errore. Di conseguenza, il tasso di apprendimento, definendo la quantità di aggiornamento dei pesi durante la fase di allenamento della rete, determina la velocità con cui il modello viene allenato e adattato al problema preso in esame. È definito da un valore positivo compreso nel range $0 \div 1$: un valore più vicino a 0 richiederebbe un numero di epoche di addestramento più elevato, in conseguenza alle piccole modifiche apportate ai pesi ad ogni aggiornamento, invece, un valore più vicino a 1 comporta delle variazioni rapide dei pesi, quindi un numero inferiore dei periodi di addestramento. È facile intuire, quindi, che un valore troppo elevato del *learning rate* potrebbe far convergere il modello rapidamente ad una soluzione non accurata, mentre, un valore piccolo potrebbe causare un'interruzione del processo stesso.

Definiti gli iperparametri influenzanti il buon funzionamento della rete neurale artificiale, quindi la topologia della rete, e creato il codice di calcolo nel software *RStudio*, tale lavoro di tesi prosegue con la descrizione delle varie reti allenate e testate e dei risultati ottenuti.

5.4.1 Allenamento e test delle ANN e risultati ottenuti

Le prove di laboratorio hanno permesso di avere a disposizione dei dati sperimentali relativi alla batteria *NMC 811*. In particolare, le grandezze rilevate sono:

- tempo di carica/scarica
- tensione
- corrente di carica/scarica
- resistenza interna
- capacità
- temperatura ambiente

I dati relativi a tali grandezze sono stati forniti in input all'algoritmo, mentre come output è stato fornito il valore dello stato di carica (*SOC*), determinato come rapporto tra la capacità della batteria in quell'istante e il valore della capacità nominale, pari a *52 Ah*.

Prima di fornirli in input alla rete, tali valori sono stati soggetti a normalizzazione, secondo la seguente relazione:

$$y = \frac{y - \min(y)}{\max(y) - \min(y)} \quad (69)$$

La normalizzazione delle variabili è necessaria se si vuole allenare una rete neurale, in modo tale che ogni variabile sia compresa nel range $0 \div 1$ e l'algoritmo possa dare a tutte un significato analogo. Le reti neurali riescono ad elaborare solo variabili numeriche, non categoriche. Una volta normalizzate le variabili, per poterle fornire alla rete è necessario realizzare delle matrici nel codice di calcolo.

Definite le matrici e gli iperparametri, si può procedere con l'allenamento della rete. In tal caso, si sceglie di allenare un *Multi-Layer Perceptron (MLP)*, implementato in *RStudio* grazie alla libreria di *Deep Learning* di *Keras*. Viene creato il modello, definendo il numero di *layers* e di neuroni per ogni *layer* e viene compilato scegliendo come ottimizzatore l'*RMSprop*, che attua l'ottimizzazione *stochastic gradient descent*, come parametri di valutazione delle performance il *MAPE* e il *MAE* e come *loss function*, che rappresenta la funzione di costo, viene impostata l'*MSE*. Tale funzione determina la performance del modello. Minore è il valore della *loss function*, più performante è il modello stesso.

In un primo momento si è scelto di dividere il dataset, come è consuetudine fare, in 70% e 30% per costituire rispettivamente il *training set* e il *testing set*. Facendo in tal modo, però, essendo l'intero dataset costituito da dati rappresentanti due cicli di carica/riposo/scarica, l'algoritmo risulta funzionante in allenamento, ma non performante in fase di test. Ciò potrebbe far pensare ad un problema di *overfitting*, ma in realtà la causa risiede nella suddivisione del dataset, in quanto la rete viene allenata con dati che rappresentano fasi di carica, di riposo e di scarica e viene testata nel 30% finale del dataset, che rappresenta approssimativamente solo l'ultima fase di scarica.

È più ragionevole, quindi, allenare e testare la rete su dati diversi, ma rappresentanti le stesse fasi, per cui si procede dividendo il dataset in:

- *training set*: 1° ciclo carica/riposo/scarica
- *testing set*: 2° ciclo carica/riposo/scarica

In tal modo le relazioni che la rete impara allenandosi, può replicarle nei nuovi dati di test. Sono stati effettuati più casi studio, grazie alla creazione di più algoritmi ANN, esplicitati di seguito.

CASO 1C a:

Secondo tali presupposti è stata allenata la prima rete utilizzando i dati prelevati dal test con $C_{rate} 1C$.

Gli iperparametri che massimizzano le prestazioni della rete neurale, dopo aver testato diverse configurazioni del modello secondo il procedimento a tentativi accennato in precedenza, sono:

- numero di epoche = 100
- *batch size* = 32
- *learning rate* = 0,001

Gli andamenti dello stato di carica reale e di quello stimato dal modello, con un solo *hidden layer*, 132 neuroni presenti nello strato di input e in quello nascosto, sono riportati di seguito.

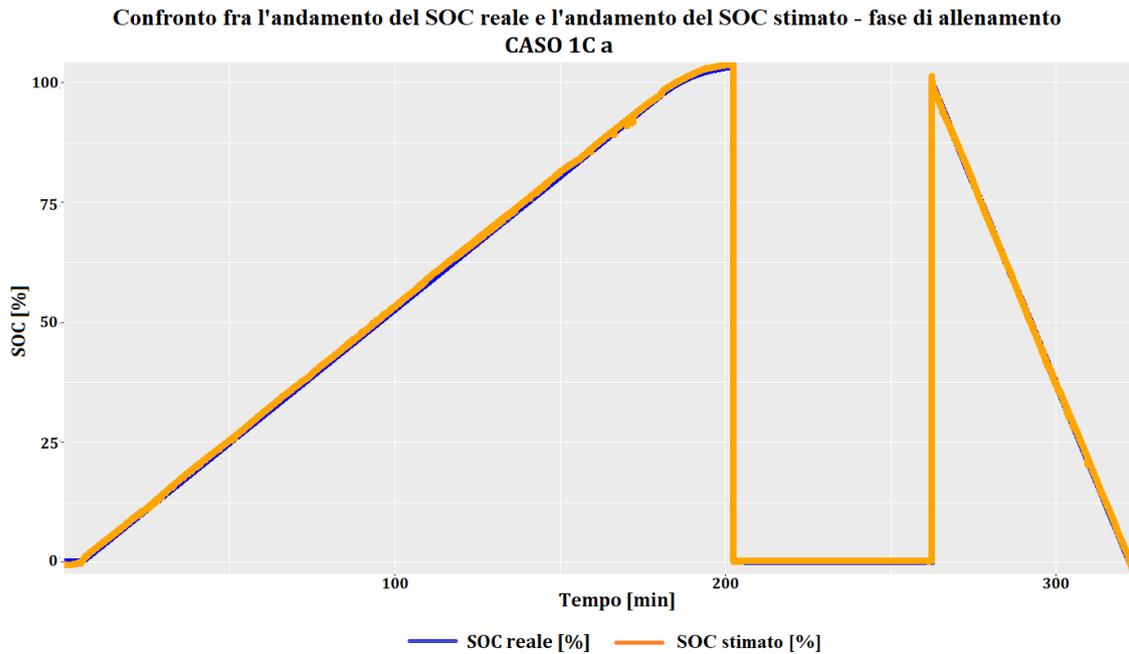


Figura 51: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 1C a – RStudio.

Osservando la Figura 51, si nota una sovrapposizione tra le curve rappresentati rispettivamente lo stato di carica reale in blu e lo stato di carica stimato dal modello in arancione. Infatti, in tale fase di addestramento, i valori delle metriche che valutano la performance del modello risultano i seguenti:

Tabella 8: Valori delle metriche di performance della fase di allenamento - caso 1C a.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	1,2%
$Loss\ function_{train}$	$9,96 \times 10^{-6}$
MAE_{train}	$1,37 \times 10^{-3}$

Tali valori vengono calcolati dall’algoritmo ad ogni epoca, ossia ogni volta che la rete applica le relazioni funzionali che ha imparato al *training set*, ottenendo i seguenti andamenti, riportati solo in questo caso, al fine di capire come funziona la rete neurale.

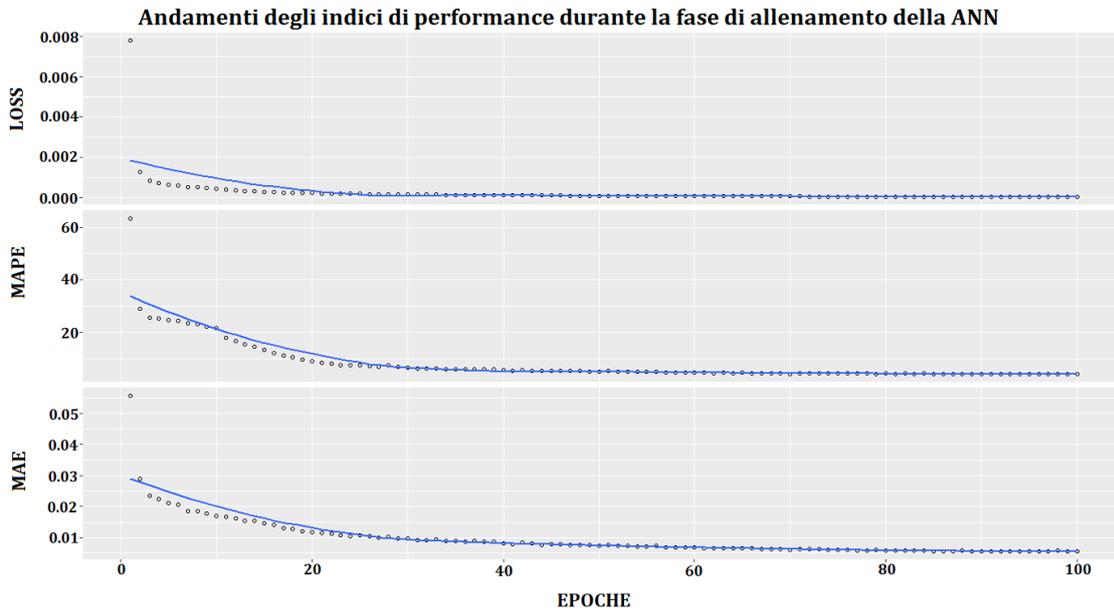


Figura 52: Valori di loss function, MAPE e MAE, calcolati dall' algoritmo ad ogni epoca di apprendimento - caso 1C a.

Osservando gli andamenti delle metriche di performance calcolate dalla rete ad ogni epoca, si nota la convergenza delle curve al valore minimo, che l' algoritmo riesce ad ottenere all' ultima epoca di apprendimento, in tal caso alla centesima.

Nella fase di test il modello non funziona, infatti i valori delle metriche di performance risultano i seguenti:

Tabella 9: Valori delle metriche di performance della fase di test - caso 1C a.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{test}$	123,8 %
$Loss\ function_{test}$	0,143
MAE_{test}	0,279

Osservando i valori delle metriche di performance, si nota subito un sovra adattamento della rete durante la fase di allenamento, in cui tali valori risultano ottimali, a differenza di quelli della fase di test.

Inoltre, il valore del $MAPE$ risulta non significativo, in quanto maggiore del 100%, per cui non è rappresentativo della valutazione delle performance.

Coerentemente con i valori della $loss\ function$ e del MAE determinati durante la fase di test, gli andamenti in tal caso risultano discostanti tra di loro.

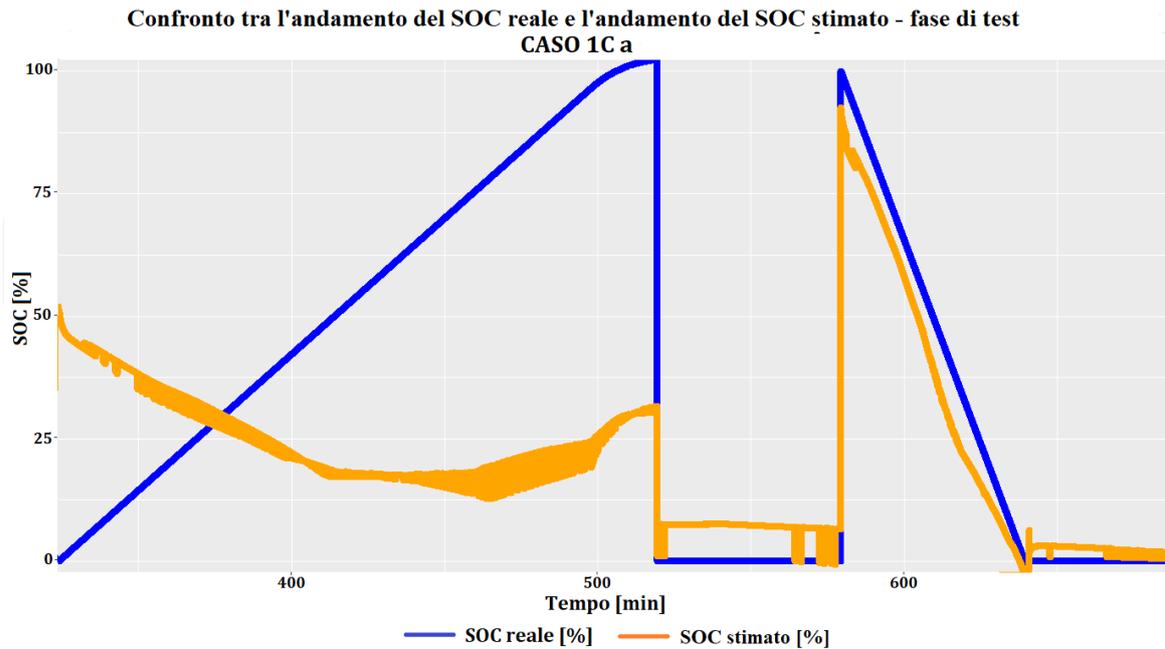


Figura 53: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 1C a – RStudio.

Dai risultati ottenuti si deduce che il modello riscontra il problema di *overfitting*, in quanto riesce a funzionare bene in fase di allenamento, ma non riesce a generalizzare ciò che ha imparato in fase di test. Si è arrivati alla conclusione che la causa di tale problema, dopo diversi tentativi, variando i valori degli iperparametri e la profondità della rete, risiede nella piccola quantità di dati con cui la rete è chiamata ad allenarsi. Infatti, allenandosi con più dati il modello si legherebbe meno a quella mole di valori e sarebbe costretto a ricercare soluzioni più flessibili che si adatterebbero con più facilità a nuovi dati.

CASO 1C b:

Di conseguenza, sono stati rilevati ulteriori dati in laboratorio, effettuando test di carica/scarica su un'altra batteria agli ioni di litio, di marca *Carabelli*, da 50 Ah. Anche tale batteria presenta un catodo di chimica *NMC*. I parametri relativi alla batteria testata sono riportati nella Tabella 10.

Tabella 10: Parametri relativi alla batteria *Carabelli* testata in lab da 50 Ah.

Parametri	Valori
Capacità nominale [Ah]	50
Tensione massima/nominale/minima [V]	4,25/3,68/2,80
Energia specifica [Wh/kg]	210
Densità di energia [Wh/l]	516
DCIR [mOhm]	1,40
Corrente massima di scarica [A]	360
Cicli di vita	1200
Range di temperatura operativa [°C]	-30 ÷ 60
Dimensioni [mm]	148 x 91 x 26,5

Anche in tal caso sono stati effettuati due test di carica e scarica consecutivi, su due celle (cella 1 e cella 2), ma senza fase di riposo intermedia. La cella 1 è stata sottoposta a cicli di carica/scarica mantenendo una temperatura ambiente di 25 °C, mentre la cella 2 è stata testata in un ambiente mantenuto a 0°C. Per evitare di confondere la rete neurale la variabile temperatura ambiente non è stata data in input all'algoritmo. Inoltre, la corrente di carica, nel test effettuato impostando un C_{rate} di 1C, è pari a 50 A e non 17,33 A. Gli andamenti della tensione, della corrente e della capacità durante i due cicli consecutivi di carica/scarica sono riportati nei seguenti grafici.

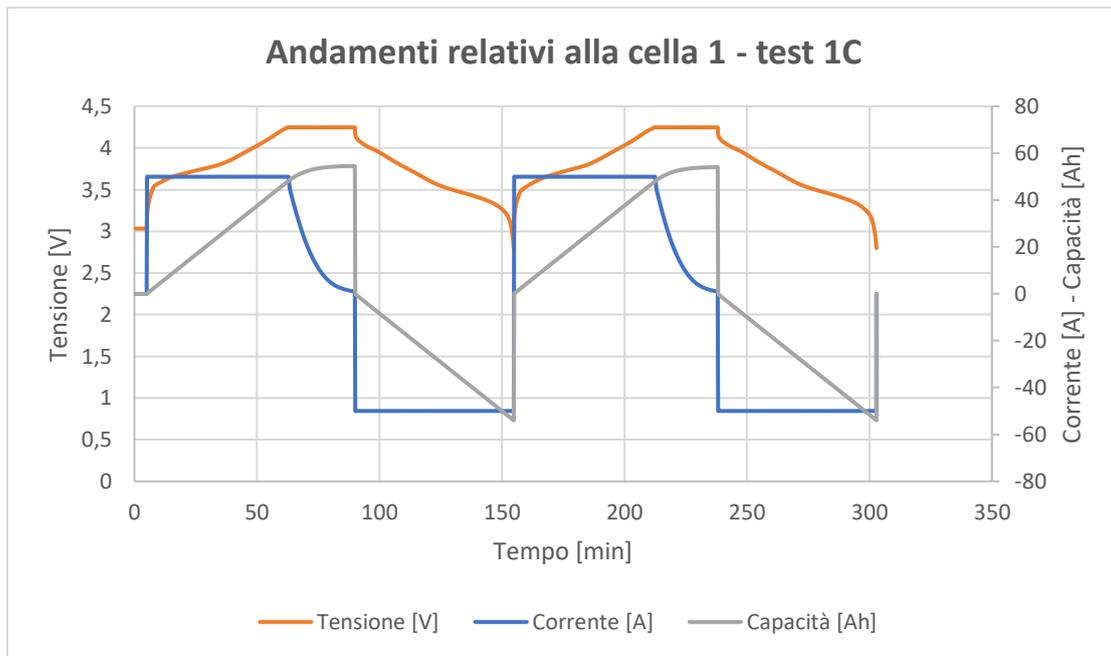


Figura 54: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 1 Carabelli – test 1C.

Osservando gli andamenti riportati nella Figura 54, si nota la buona qualità dei dati, in quanto non si evincono andamenti anomali nel corso dei due cicli: la corrente si mantiene costante, pari a circa 50 A, e poi diminuisce, mentre la tensione si mantiene costante pari a 4,2 V, fino a quando la carica ha raggiunto un valore di poco superiore al 100%; la fase di scarica avviene a corrente costante pari a circa -50 A e la tensione diminuisce gradualmente fino a quando lo stato di carica non raggiunge un valore leggermente inferiore allo 0% (sottocarica). Le due fasi di scarica durano circa 1 ora: da circa 92 minuti a 154 nel 1° ciclo e da 241 a 302 minuti nel 2° ciclo.

Gli andamenti relativi al test 1C a cui è stata sottoposta la cella 2 sono riportati nel seguente grafico.

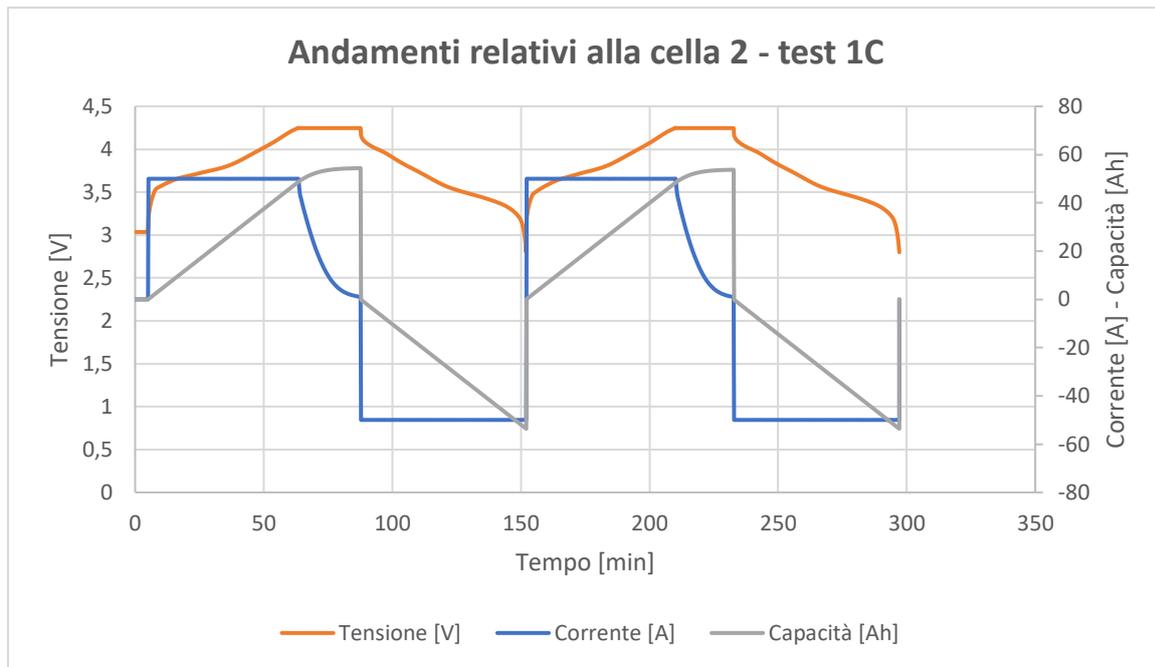


Figura 55: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 2 Carabelli – test 1C.

Gli andamenti relativi al test effettuato sulla cella 2, nonostante le condizioni climatiche siano diverse, risultano analoghi a quelli ottenuti per la cella 1. Si riesce in tal modo a confermare la qualità dei dati rilevati durante le prove sperimentali.

Riguardo la creazione del modello, le variabili di input fornite alla rete sono analoghe al caso precedente, escluso il tempo di carica/scarica, in quanto non si dispone di un'asse temporale continuativa, e la temperatura ambiente, secondo quanto già esplicitato in precedenza.

Si riallena e si testa la stessa rete neurale, costituita da un solo *hidden layer* e 132 neuroni per ogni strato, integrando i dati relativi a questi ulteriori due cicli consecutivi e dividendo l'intero dataset, costituito dai valori relativi a 6 cicli di carica/scarica, nel seguente modo:

- *training set*: 1° e 2° ciclo carica/riposo/scarica, 1° e 2° ciclo carica/scarica cella 1
- *testing set*: 1° e 2° ciclo carica/scarica cella 2

I valori delle metriche di performance ottenuti sono riportati nella Tabella 11.

Tabella 11: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 1C b.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	2,54 %
$Loss\ function_{train}$	$1,69 \times 10^{-5}$
MAE_{train}	$3,2 \times 10^{-3}$
$MAPE_{test}$	2,57%
$Loss\ function_{test}$	$2,45 \times 10^{-5}$
MAE_{test}	$4,1 \times 10^{-3}$

Ottenendo tali risultati, con valori di metriche di prestazioni molto vicini tra fase di allenamento e di test, si riesce a confermare la validità del modello, nel caso in cui si utilizzino una mole di dati di allenamento idonea. Gli andamenti infatti risultano soddisfacenti, in quanto le curve relative al SOC reale e a quello stimato sono quasi sovrapposte, come osservabile nella seguente figura.

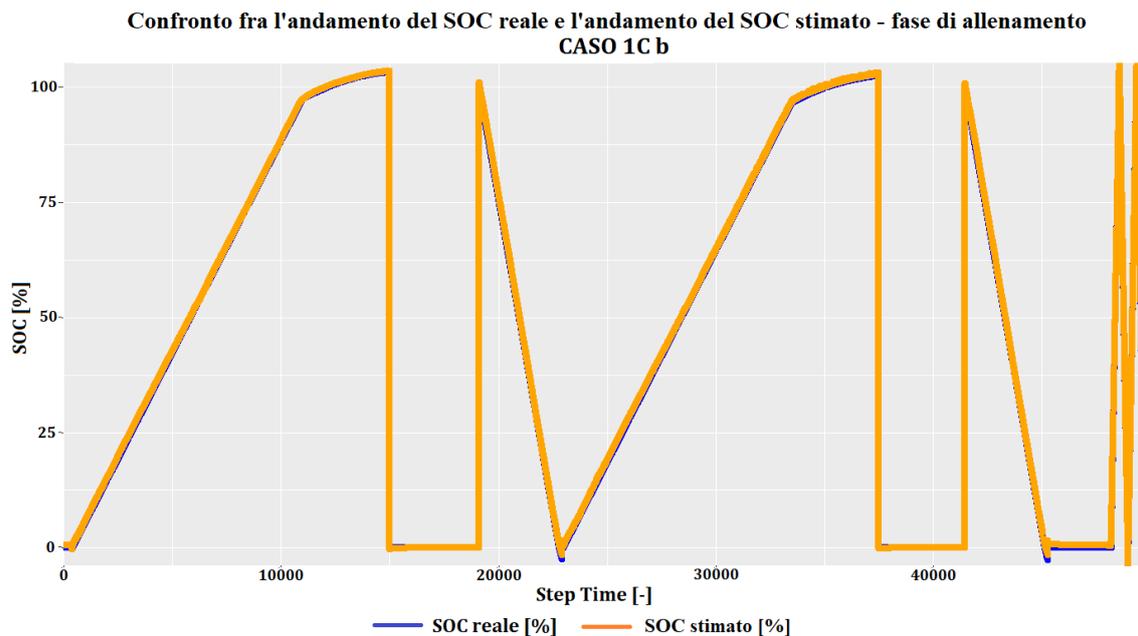


Figura 56: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 1C b – RStudio.

Osservando la Figura 56 si nota la presenza della fase di riposo nei primi due cicli e l'assenza della stessa due cicli relativi alla cella 1, osservabili nell'estrema destra del grafico. Inoltre,

l'asse delle ascisse non riporta il tempo misurato in minuti, in quanto non si dispone più di un asse temporale continuativo, avendo dati prelevati da prove differenti, effettuate in momenti diversi. Di conseguenza, si utilizza come asse delle ascisse la variabile *Step Time*, da 0 al numero totale di righe presenti nel dataset.

Lo stesso grafico, che riporta il confronto tra gli andamenti dello stato di carica reale e stimato dal modello, relativo alla fase di test, è osservabile nella seguente figura.

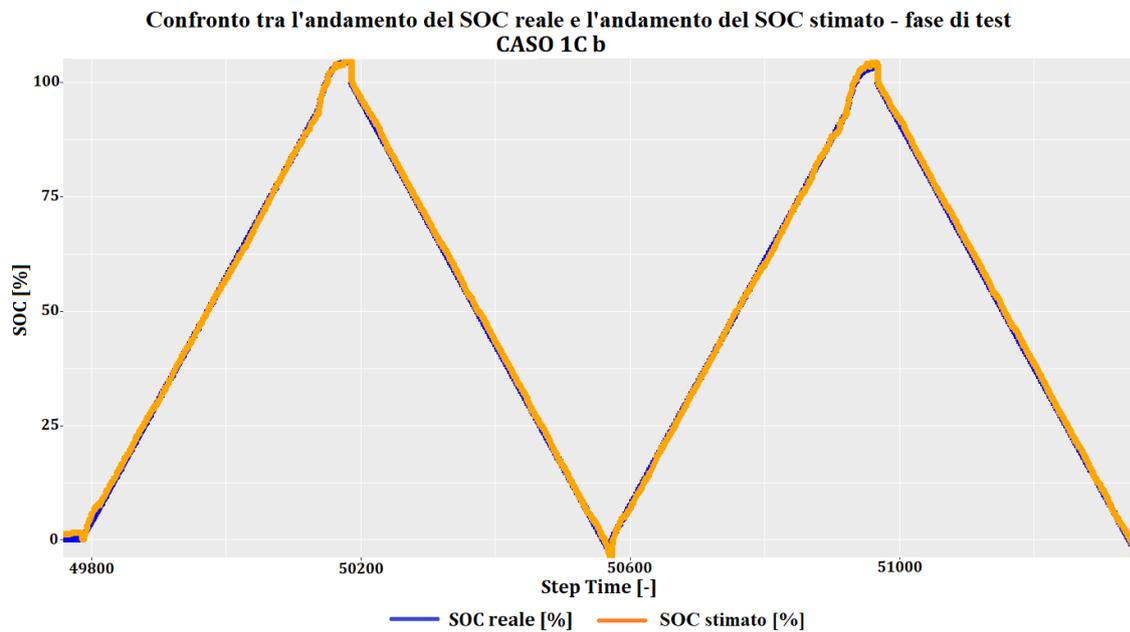


Figura 57: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 1C b – RStudio.

Gli andamenti del *SOC* reale e del *SOC* stimato dal modello ANN associati alla fase di test sono quasi sovrapposti e non mostrano alcuna fase di riposo, ma solo la carica e la scarica della cella 2.

La buona accuratezza del modello è confermata dal seguente grafico a dispersione, in cui i punti, relativi al *SOC* stimato e a quello reale, si disperdono vicino alla retta di regressione lineare.

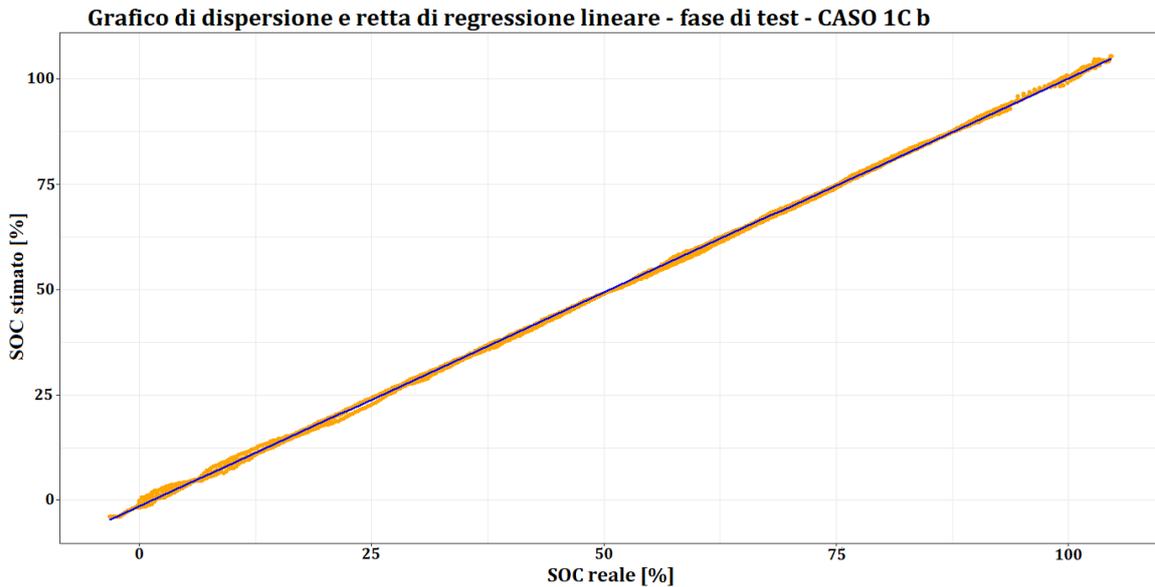


Figura 58: Grafico a dispersione in cui si confronta il SOC reale con quello stimato dalla rete - testing set – caso 1C b - RStudio.

I risultati così ottenuti confermano la grande potenzialità di tale modello, in quanto, nonostante i dati utilizzati siano derivanti da due prove sperimentali differenti, l'algoritmo riesce a stimare lo stato di carica della batteria con una buona accuratezza, pari a:

$$Accuratezza_{test} = 100 - MAPE_{test} \cong 97,4 \%$$

CASO 2C a:

La stessa analisi è stata effettuata con i dati prelevati dai test sulle batterie in cui è stata utilizzata una velocità di scarica $2C$. Seguendo lo stesso procedimento del caso $1C$, in un primo momento vengono utilizzati solo i dati prelevati dalla batteria da $52 Ah$. La rete è stata allenata e testata con gli stessi valori di iperparametri e la stessa profondità del primo caso, in quanto la tipologia dei dati e la loro quantità è analoga, per cui si ottengono i seguenti andamenti.

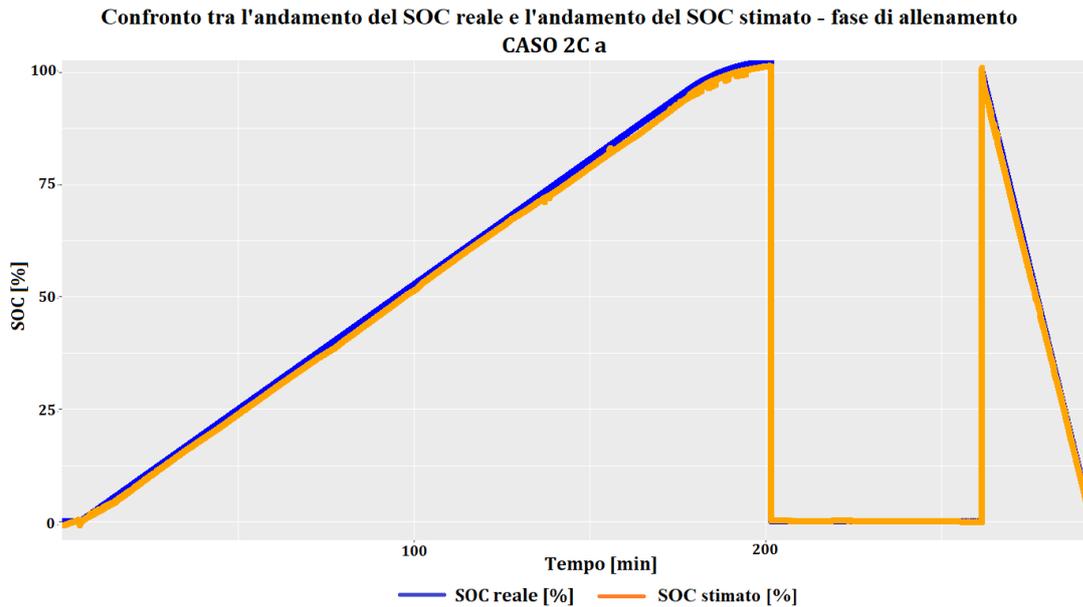


Figura 59: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 2C a – RStudio.

Osservando gli andamenti dello stato di carica stimato e reale, anche in tal caso la rete neurale riesce ad imparare in maniera ottimale le relazioni funzionali tra le variabili, riuscendo a fornire in output una buona predizione dello SOC, infatti, le due curve sono quasi sovrapposte. Gli andamenti relativi alla fase di test sono riportati nella seguente figura.

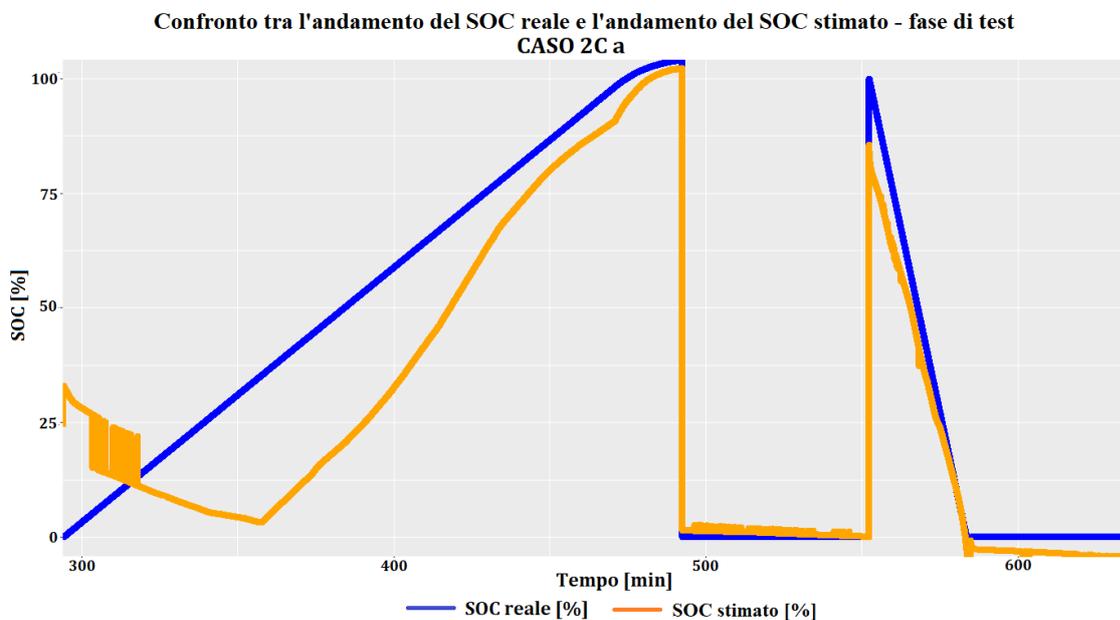


Figura 60: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 2C a – RStudio.

Osservando il test del modello, la rete non riesce a generalizzare i pattern significativi che ha imparato in fase di allenamento con i nuovi dati di test, analogamente a quanto successo con l'analisi effettuata con i dati relativi al test 1C, nel caso 1C a.

I valori delle metriche di performance confermano quanto esplicitato e, infatti, risultano i seguenti:

Tabella 12: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 2C a.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	2,68 %
$Loss\ function_{train}$	$1,17 \times 10^{-4}$
MAE_{train}	$9,23 \times 10^{-3}$
$MAPE_{test}$	47,02%
$Loss\ function_{test}$	$1,6 \times 10^{-2}$
MAE_{test}	$8,87 \times 10^{-2}$

I valori di $MAPE$, più facili da interpretare e pari a 2,68 % in fase di allenamento e 47,02% in fase di test, rendono esplicita la situazione di *overfitting* riscontrata in tale caso.

Per rendere più evidente la differenza tra la stima dello SOC durante la fase di allenamento e quella durante la fase di test, si riportano di seguito i relativi grafici di dispersione.

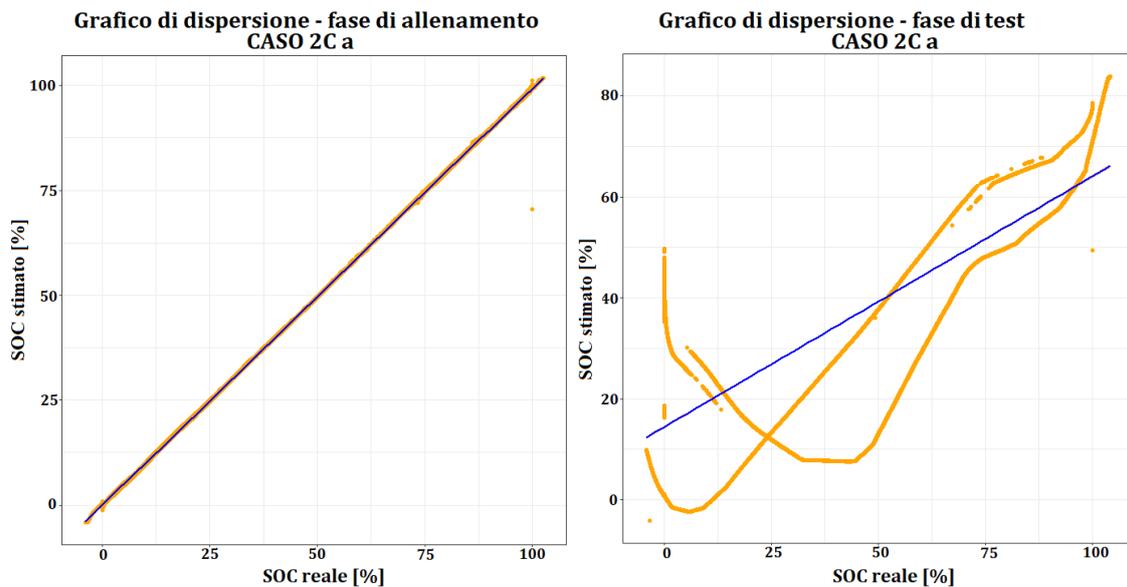


Figura 61: Confronto tra la stima dello SOC in fase di training e in fase di test - caso 2C a - RStudio.

Con i dati di allenamento la rete riesce a stimare lo SOC con una buona accuratezza (~97,3%), infatti, i punti si disperdono seguendo l'andamento della retta di regressione, a

differenza del caso di predizione durante la fase di test, in cui l'accuratezza è pari circa 53 %.

Tale situazione palesa molto bene il problema dell'*overfitting*.

CASO 2C b:

Si procede allo stesso modo del *caso 1C b*, utilizzando i dati prelevati da prove effettuate sulla cella 1 e sulla cella 2 della *Carabelli*. Gli andamenti di tensione, corrente e capacità ottenuti sono riportati di seguito.

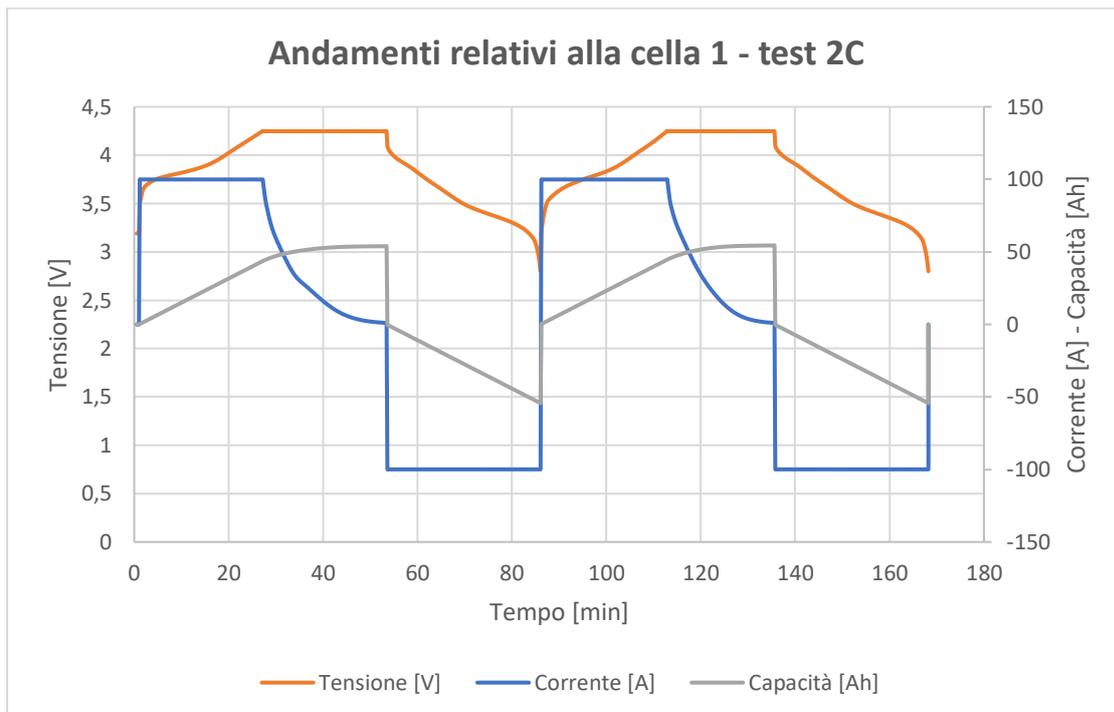


Figura 62: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 1 Carabelli – test 2C.

Osservando gli andamenti riportati nella Figura 62, si notano delle sostanziali differenze con corrispettivi andamenti relativi ai test effettuati sulla batteria da 52 Ah. In particolare, si sceglie di caricare la cella elettrochimica secondo il processo convenzionale CC/CV, ma a differenza dei casi precedenti, la corrente di carica mantenuta costante fino al raggiungimento di 4,2 V è pari a 100 A, non più a 17,33 A, come si può osservare dal grafico. La fase di scarica, subito successiva alla fase di carica, avviene ad una corrente di circa -100 A, per cui la cella si scaricherà in circa mezz'ora (nel 1° ciclo la fase di scarica dura circa da 54 minuti a 86 minuti e nel 2° ciclo inizia a 137 e termina a circa 168 minuti).

Gli andamenti relativi al test 2C a cui è stata sottoposta la cella 2 sono riportati nel seguente grafico.

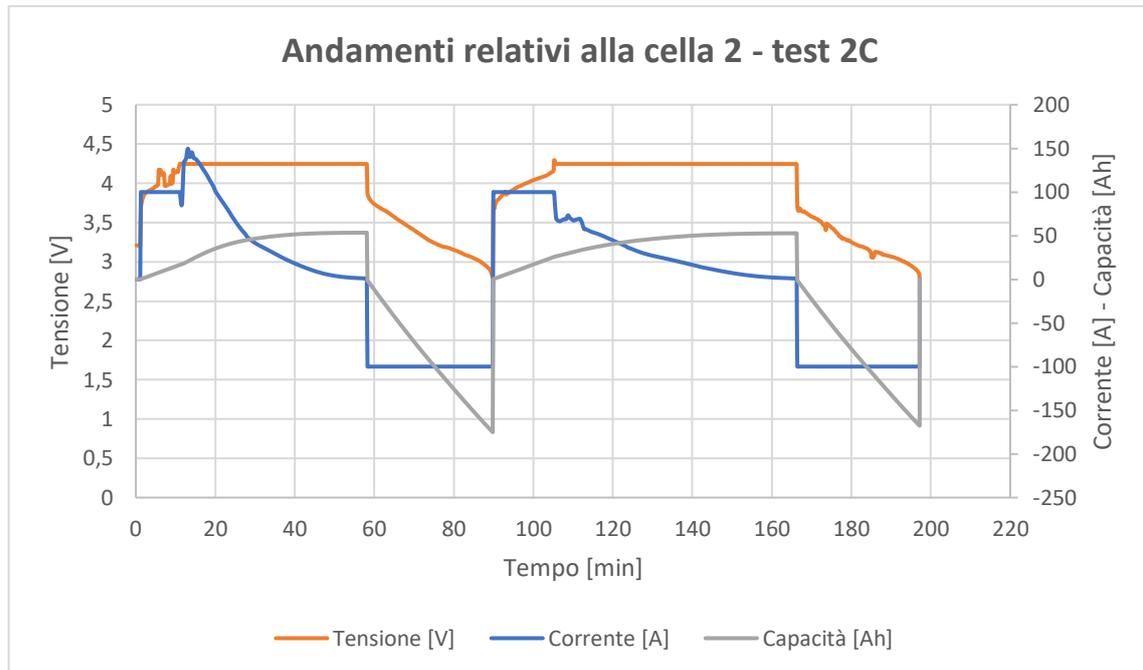


Figura 63: Andamenti di tensione, corrente e capacità in funzione del tempo, durante due cicli consecutivi carica/scarica – cella 2 Carabelli – test 2C.

Come si può osservare dalla Figura 63, durante il test effettuato sulla cella 2, gli andamenti hanno mostrato un comportamento anomalo, probabilmente perché la cella è stata caricata con una corrente elevata, pari a circa 100 A e l'ambiente è stato mantenuto ad una temperatura di 0°C. In tali condizioni operative non ottimali per la batteria, è plausibile ottenere tali andamenti anomali.

La qualità di questi dati non è buona, per cui a priori si intuisce che la rete neurale non potrebbe fornire risultato ottimale o comunque accurato.

Viene in ogni caso fatto allenare e testare il modello, con gli stessi iperparametri e la stessa profondità di rete del caso 1C b, per verificare quanto esplicitato. Il dataset viene anch'esso suddiviso in modo analogo al caso 1C b.

Gli andamenti dello stato di carica reale (in blu) e di quello stimato (in arancione) ottenuti durante la fase di allenamento vengono riportati di seguito.

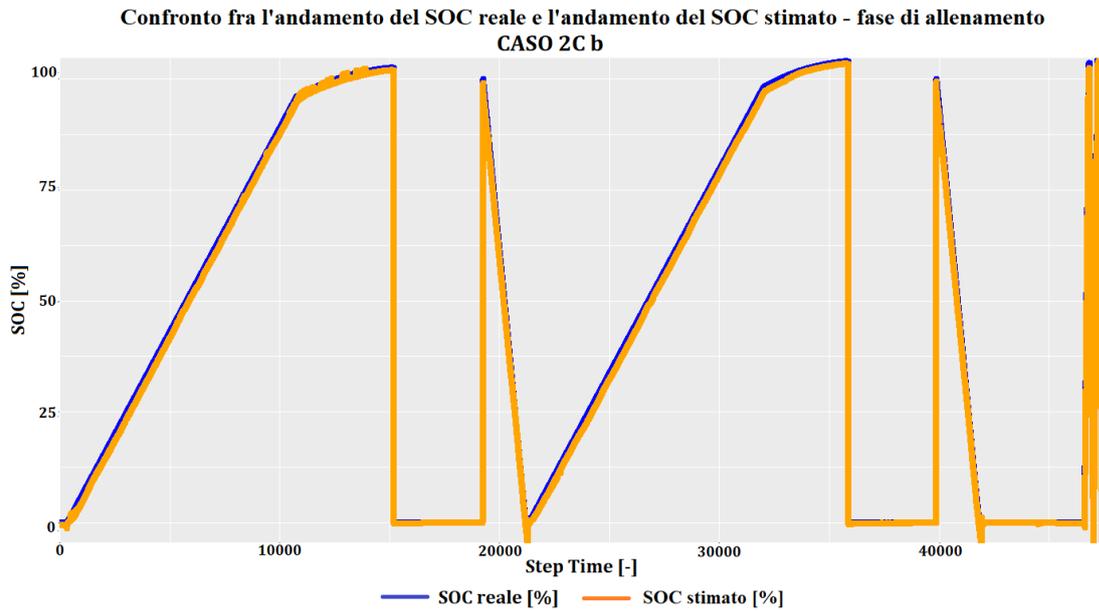


Figura 64: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 2C b – RStudio.

Osservando la Figura 64, sembrerebbe analoga alla corrispettiva del *caso 1C b*, infatti, come previsto, la rete neurale riesce ad allenarsi in modo ottimale sul *training set*, costituito dai dati relativi ai due cicli di carica/riposo/scarica associati alla cella da 52 Ah e ai due cicli di carica/scarica relativi alla cella 1, i quali non presentano andamenti anomali. Gli andamenti relativi alla fase di test sono osservabili di seguito.

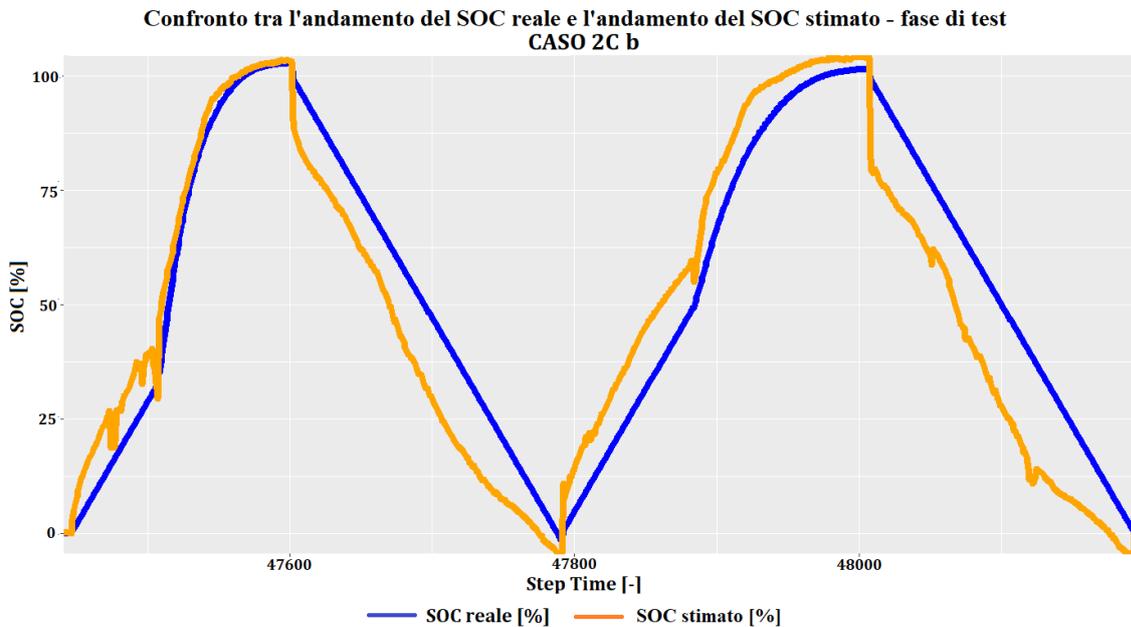


Figura 65: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 2C b – RStudio.

Gli andamenti dello stato di carica stimato dall'algoritmo con i nuovi dati di test, ossia quelli relativi alla cella 2, non mostrano una buona accuratezza di stima, in quanto i dati utilizzati dall'algoritmo presentavano apriori degli andamenti anomali rispetto agli altri cicli di carica/scarica. Infatti, bisogna notare che anche l'andamento reale dello stato di carica (in blu nella figura) risulta differente rispetto agli altri casi. Di conseguenza, tale risultato era prevedibile.

I valori delle metriche di performance associati a tali predizioni risultano, infatti, i seguenti:

Tabella 13: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 2C b.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	2,87 %
$Loss\ function_{train}$	$8,35 \times 10^{-5}$
MAE_{train}	$7,54 \times 10^{-3}$
$MAPE_{test}$	33,9%
$Loss\ function_{test}$	$1,5 \times 10^{-2}$
MAE_{test}	0,105

L'accuratezza di stima, in fase di test, risulta pari a 66,1 %, considerata non accettabile.

CASO 2C c:

Un'ulteriore prova viene effettuata allenando la rete con l'aggiunta al *training set* dei dati relativi al primo ciclo di carica/scarica della cella 2 e testandola con il solo secondo ciclo di carica/scarica relativo alla stessa cella. Si ottengono gli andamenti riportati di seguito.

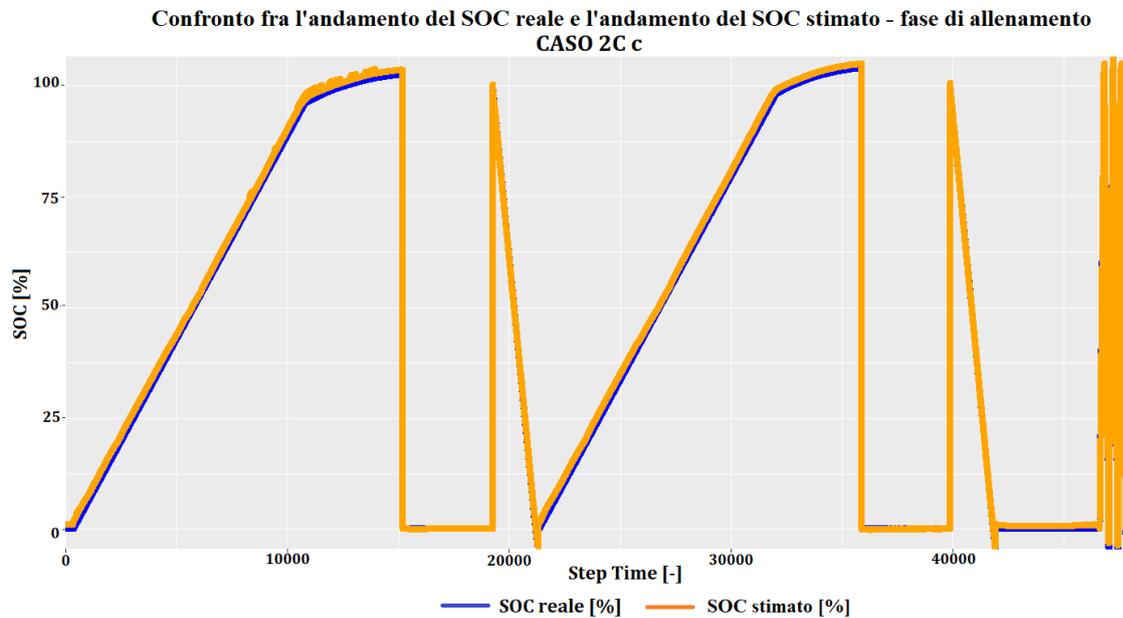


Figura 66: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso 2C c – RStudio

Nella Figura 66 si nota la presenza, nella parte destra del grafico, di tre cicli di carica/scarica, non più solo i due relativi alla cella 1.

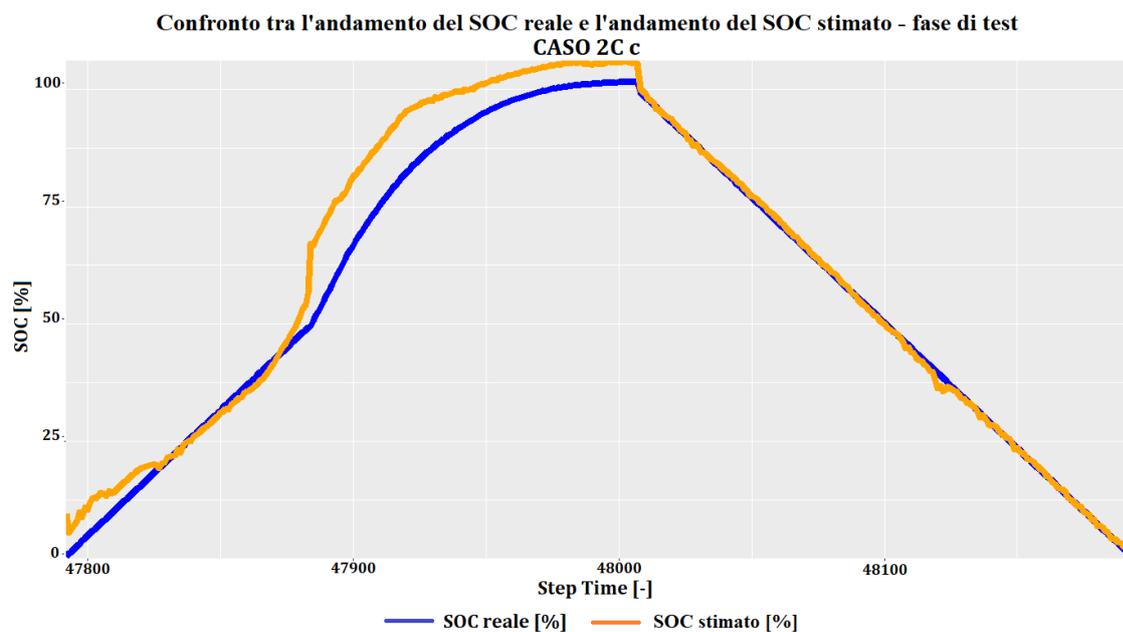


Figura 67: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso 2C c – RStudio.

Osservando la Figura 67, si nota che il modello riesce a stimare un andamento dello stato di carica che segue più fedelmente l'andamento reale, rispetto al caso precedente.

Di conseguenza, si deduce che la rete ha imparato delle relazioni diverse tra le variabili rispetto al caso 2C b, che includessero anche gli andamenti anomali del primo ciclo di carica/scarica relativo alla cella 2 in allenamento. In tal modo tali relazioni replicate in fase di test hanno prodotto una stima con un'accuratezza leggermente migliore, pari a circa 91,7%. In particolare, i valori di performance ottenuti risultano i seguenti:

Tabella 14: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso 2C c.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	278 %
$Loss\ function_{train}$	$8,3 \times 10^{-5}$
MAE_{train}	$7,7 \times 10^{-3}$
$MAPE_{test}$	8,3%
$Loss\ function_{test}$	$2,7 \times 10^{-3}$
MAE_{test}	$3,17 \times 10^{-2}$

Il valore di $MAPE$ nella fase di allenamento non ha significato in quanto maggiore del 100% e non rispecchia le performance testimoniate dal grafico, riportato in Figura 66, e dai valori dell' MSE e del MAE , i quali nelle due fasi di allenamento e di test si sono avvicinati tra loro, rispetto al caso 2C b, riducendo il problema di *overfitting*, causato dalla non bontà dei dati e diversità degli stessi tra le due fasi.

CASO C/3:

Anche nel caso di velocità di scarica C/3 è stata condotta un'analisi analoga alle prime due (caso 1C a e caso 2C a), costruendo una rete neurale seguendo gli stessi procedimenti adottati in precedenza. Ci si aspetta apriori, avendo dati relativi a soli due cicli di carica/riposo/scarica di riscontrare il problema di *overfitting*. Infatti, i valori delle metriche di performance risultano i seguenti:

Tabella 15: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test - caso C/3.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	2,85 %
$Loss\ function_{train}$	$1,09 \times 10^{-5}$
MAE_{train}	3×10^{-3}

$MAPE_{test}$	83,7%
$Loss\ function_{test}$	$3,1 \times 10^{-3}$
MAE_{test}	$2,9 \times 10^{-2}$

La predizione dello SOC effettuata dall'algorithmo durante la fase di test è errata per un valore percentuale di 83,7 %.

Gli andamenti di SOC reale e predetto dal modello, durante la fase di allenamento, sono riportati nella seguente figura.

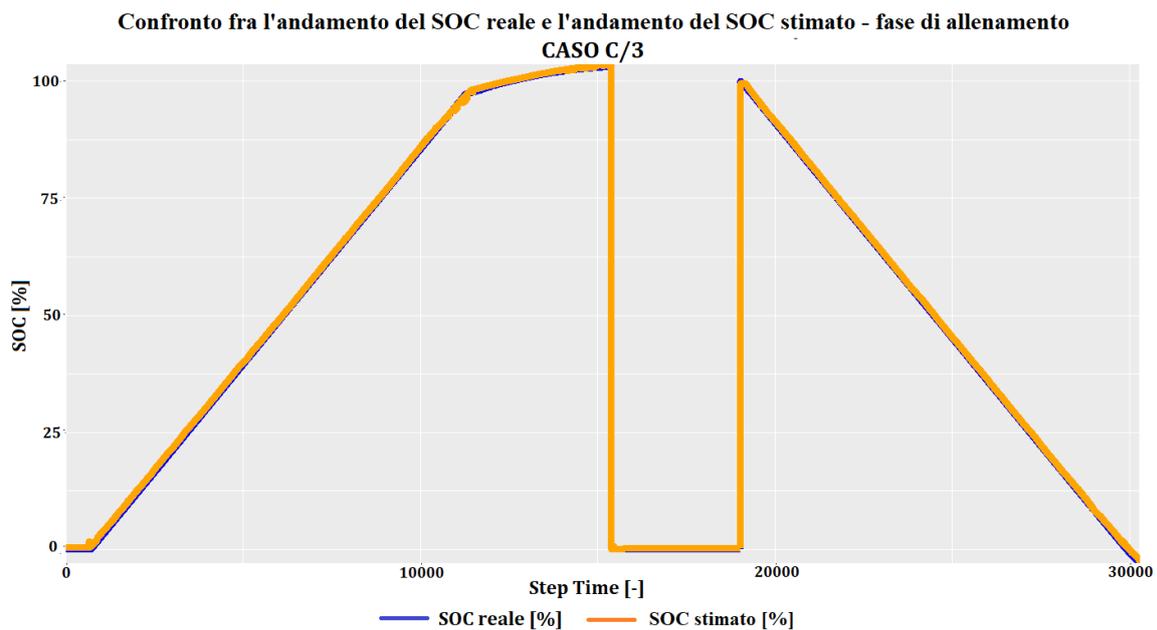


Figura 68: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso C/3 – RStudio.

L'andamento colorato in arancione, nella Figura 68, rappresenta lo stato di carica stimato dal modello durante la fase di allenamento, ricalca quasi perfettamente l'andamento dello stato di carica reale, rappresentato in blu. Infatti, l'algorithmo stima male l'output desiderato solo per il 2,85%, che rappresenta il valore del $MAPE$. Di conseguenza l'accuratezza di stima, in tale fase, risulta pari a 97,15 %.

Gli andamenti relativi alla fase di test sono osservabili di seguito.

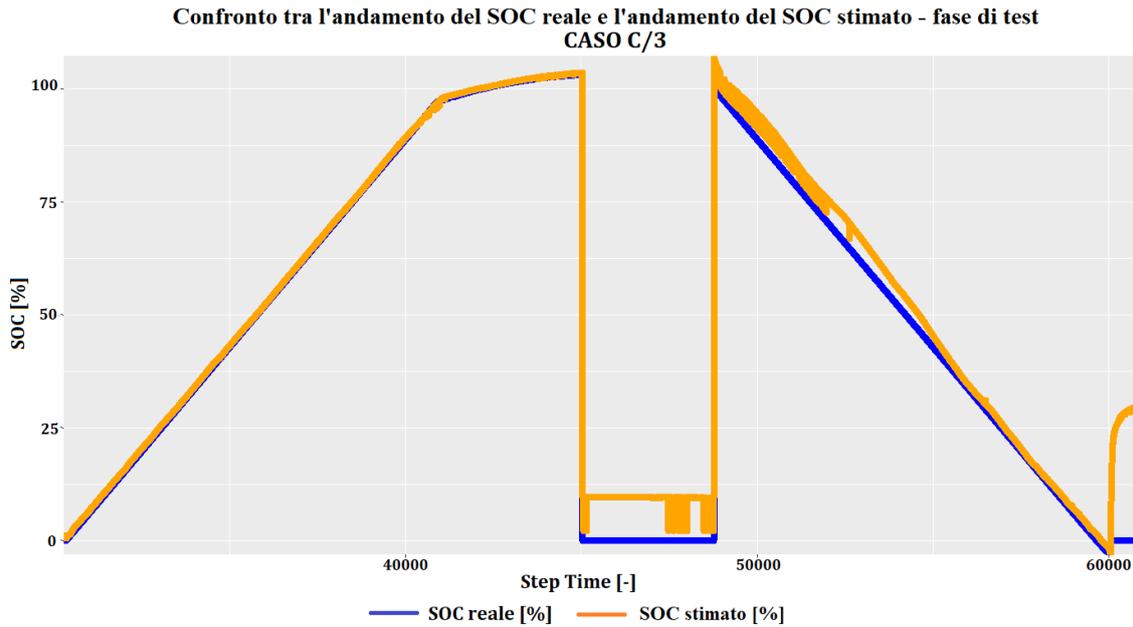


Figura 69: Andamento del SOC reale (in nero) confrontato con quello stimato (in blu) – testing set – caso C/3 – RStudio.

Dopo essersi allenato, l’algoritmo applica le relazioni funzionali tra le variabili nuove ma non riesce a riscontrare la stessa accuratezza di stima che aveva nella fase di allenamento. Infatti, gli andamenti, nella fase di riposo (0% SOC) e nella fase di scarica non sono sovrapposti.

Per rimarcare la condizione di *overfitting* riscontrata e causata dalla piccola quantità di dati forniti alla rete, sono messi a confronto i due seguenti grafici di dispersione.

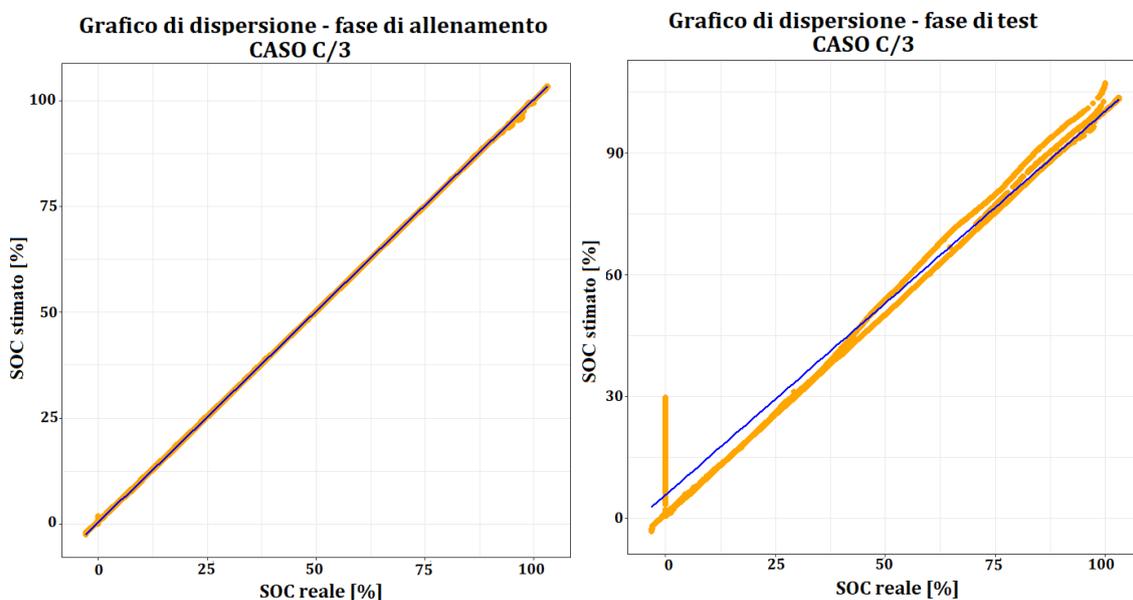


Figura 70: Confronto tra la stima dello SOC in fase di training e in fase di test – caso C/3 - RStudio.

Il grafico riportato a sinistra, rispecchia la buona accuratezza di stima del modello in fase di addestramento, mentre quello riportato a destra riporta la dispersione dei punti lontano dalla retta di regressione, per cui i valori del *SOC* predetto si discostano da quello reale, come succede in fase di test.

Non sono disponibili dati relativi alla cella 1 e alla cella 2 sottoposte a test sperimentali con C_{rate} pari a $C/3$, per cui non è stato effettuato uno studio analogo ai casi $1C$ e $2C$, in cui sono stati uniti i diversi dati tra loro e, di conseguenza, è stata riallenata e ritestata la rete neurale con più dati di allenamento.

CASO SOLO FASI DI CARICA:

È stata condotta un'ulteriore prova con l'obiettivo di predire lo *SOC* della batteria solo in fase di carica. La fase di pre-processamento dei dati, oltre alle opportune analisi di dati mancanti o anomali (*outlier*) e di normalizzazione delle variabili effettuate anche nei casi precedenti, ha previsto l'estrapolazione delle sole fasi di carica dai vari cicli. Essendo tutte le fasi di carica analoghe, con corrente pari a $17,33 A$, sono state estrapolate le due fasi di carica presenti nei dataset $1C$, $2C$ e $C/3$ ed è stato realizzato un unico dataset.

Le fasi di carica del primo ciclo di ogni test ($1C$, $2C$ e $C/3$) hanno costituito il *training set*, mentre tutte le fasi di carica appartenenti ai secondi cicli hanno costituito il *testing set*.

In tal modo, allenando e testando una rete neurale, costituita da un solo *hidden layer*, 132 neuroni per ogni strato, 100 epoche di allenamento, *learning rate* pari a 0,001 e un *batch size* di 32, si ottengono le seguenti performance:

Tabella 16: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test – caso solo fasi di carica.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	1157 %
$Loss\ function_{train}$	$8,49 \times 10^{-6}$
MAE_{train}	$2,43 \times 10^{-3}$
$MAPE_{test}$	6604 %
$Loss\ function_{test}$	$2,48 \times 10^{-5}$
MAE_{test}	$3,96 \times 10^{-3}$

I valori del *MAPE*, essendo maggiori del 100%, non sono considerati significativi al fine di valutare la performance del modello.

I valori della *loss function* e del *MAE* in entrambe le fasi risultano soddisfacenti, in quanto il modello riesce a generalizzare i pattern funzionali che ha imparato in fase di training con nuovi dati, senza andare in contro alla situazione di *overfitting*.

I relativi andamenti dello stato di carica stimato, confrontato con quello reale, in fase di allenamento, sono riportati di seguito.

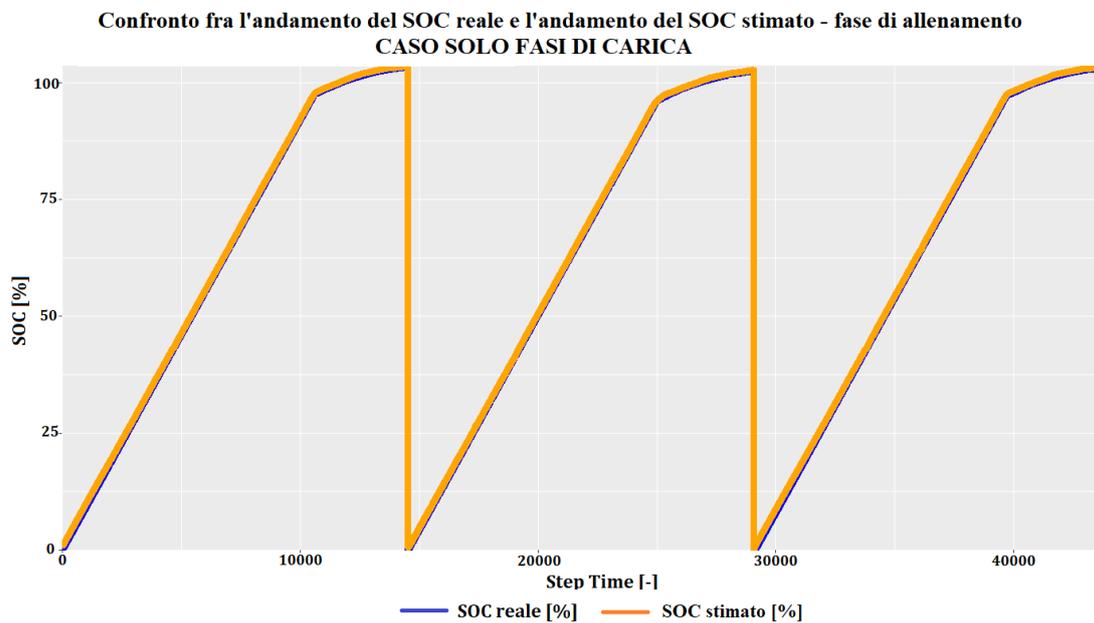


Figura 71: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso solo fasi di carica – RStudio.

A differenza dei grafici precedenti, in tal caso gli andamenti mostrano solo l'aumento della percentuale che rappresenta lo SOC della batteria e non la fase di scarica o di riposo. Come era previsto, dati i valori ottimali delle metriche di performance, dal grafico non si riescono a distinguere i due andamenti rappresentanti lo stato di carica reale (in blu) e quello stimato dal modello (in arancione), per cui la rete neurale si è allenata in maniera soddisfacente.

Gli andamenti relativi alla fase di test sono osservabili nella seguente figura.

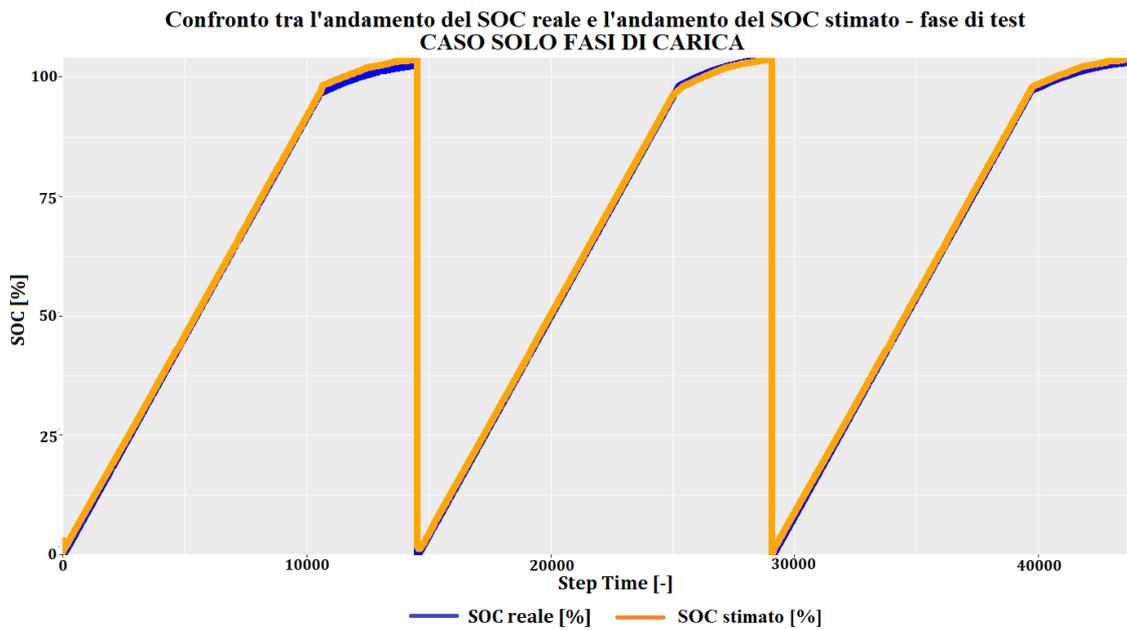


Figura 72: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso solo fasi di carica – RStudio.

Osservando il grafico, riportato nella Figura 72, sembrerebbe la copia del grafico precedente (vedi Figura 71). Infatti, anche in fase di test la rete riesce a fornire una buona stima dell’output.

I grafici seguenti, riportati nella Figura 73, confermano la buona accuratezza di stima della rete neurale in entrambe le fasi, di allenamento (a sinistra) e di test (a destra).

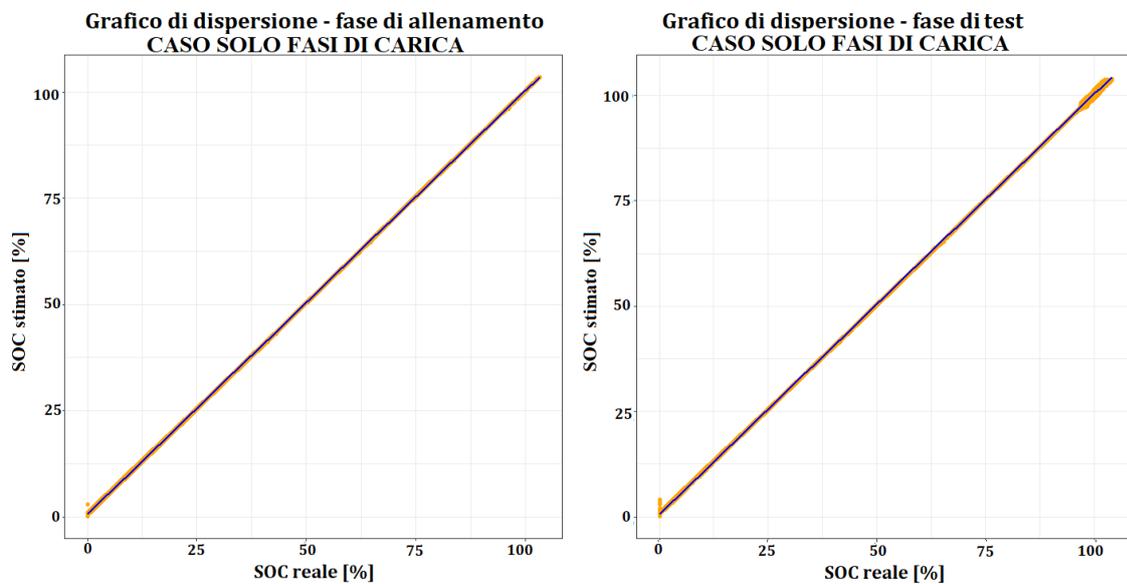


Figura 73: Confronto tra la stima dello SOC in fase di training e in fase di test – solo fasi di carica - RStudio.

CASO SOLO FASI DI SCARICA:

Lo stesso studio è stato condotto con le sole fasi di scarica, nonostante fossero condotte a tre correnti di scarica diverse.

Gli andamenti di predizione dello SOC e del relativo valore reale sono riportati di seguito.

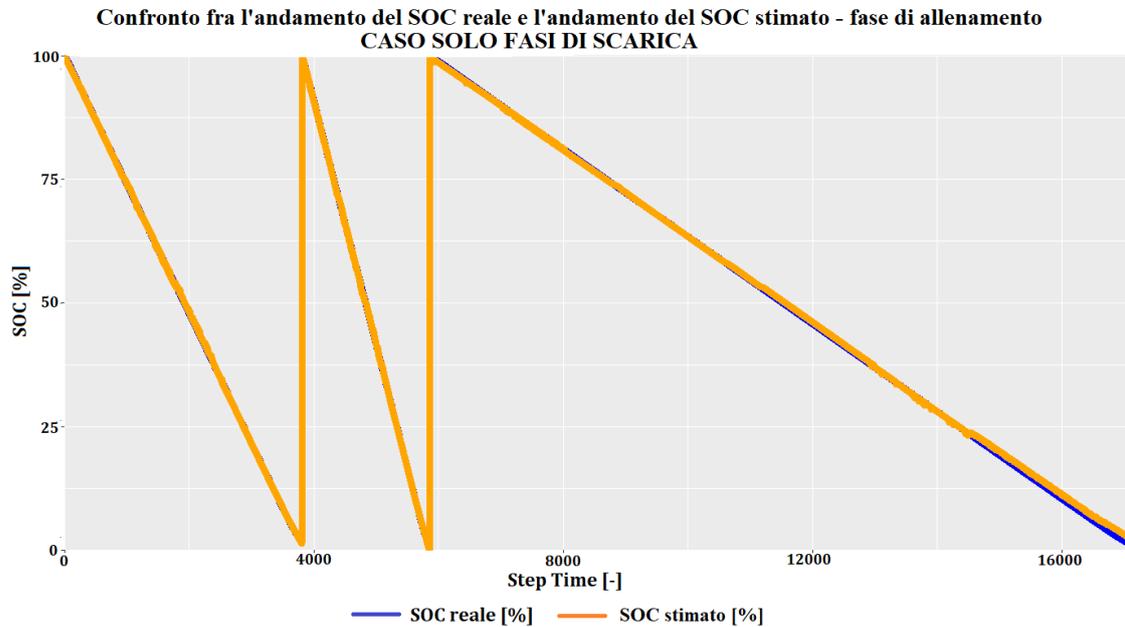


Figura 74: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – training set – caso solo fasi di scarica – RStudio.

Osservando gli andamenti del SOC reale (in blu) e di quello stimato dal modello (in arancione), si nota subito la diversa pendenza di tali curve. In particolare, la curva più pendente è quella centrale, che rappresenta una scarica a velocità $2C$, infatti il tempo di scarica è minore rispetto agli altri due casi. La curva meno pendente è quella di destra, che, infatti, rappresenta la velocità di scarica $C/3$, per cui il tempo di scarica è il più lungo, pari a circa 3 ore. Oltre a ciò, le due curve sono quasi sovrapposte, infatti il valore di *MAPE* risulta accettabile, pari a 2,81 %.

Gli andamenti dello stato di carica, reale e predetto, in fase di test sono riportati nella seguente figura.

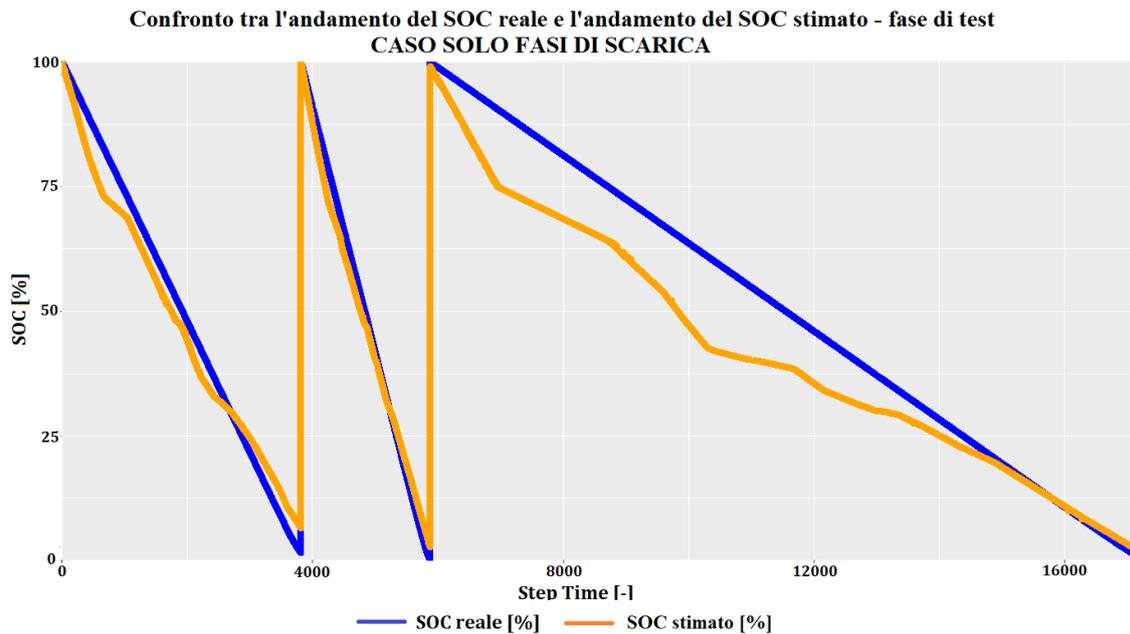


Figura 75: Andamento del SOC reale (in blu) confrontato con quello stimato (in arancione) – testing set – caso solo fasi di scarica – RStudio.

Osservando il grafico riportato nella Figura 75, in cui sono visualizzabili gli andamenti di stima dello SOC nella fase di test, si nota subito una situazione di *overfitting*, confermata dai valori delle metriche di performance, differenti tra fase di addestramento e fase di test, osservabili nella tabella seguente:

Tabella 17: Valori delle metriche di performance sia per fase di allenamento sia per fase di test – caso solo fasi di scarica.

Metriche di performance	Valori
$MAPE_{train}$	2,81 %
$Loss\ function_{train}$	$1,59 \times 10^{-5}$
MAE_{train}	$2,53 \times 10^{-3}$
$MAPE_{test}$	1584%
$Loss\ function_{test}$	$7,45 \times 10^{-3}$
MAE_{test}	$6,86 \times 10^{-2}$

Era prevedibile un risultato simile, in quanto le tre fasi di scarica sono differenti per ogni test effettuato sulla batteria, per cui l'algoritmo avrebbe avuto bisogno di un numero maggiori di dati, quindi più fasi di scarica per ogni tipologia (1C, 2C, C/3), per scoprire delle relazioni funzionali più flessibili e più adattabili a nuovi dati.

Inoltre, il valore del $MAPE$ in fase di test non è considerabile al fine di valutare la performance del modello.

5.4.1.1 *Discussione dei risultati ottenuti*

Secondo i risultati ottenuti, grazie alla realizzazione di più configurazioni di un *Multi-Layer Perceptron*, si prospettano buone possibilità nell'ambito della stima accurata dello stato di carica delle batterie agli ioni di litio.

Infatti, le prove effettuate in questo lavoro di tesi, nonostante la piccola quantità di dati prelevati dalle prove sperimentali e utilizzati per allenare, e successivamente testare, le diverse configurazioni di reti neurali artificiali, hanno portato a risultati ottimali, sfiorando valori di accuratezza pari al 98%. Tale risultato è comparabile a studi di letteratura, come [48], in cui l'errore massimo di stima della ANN progettata è del 2,6%. Ovviamente non può essere fatto un confronto puntuale, in quanto le prove e le analisi sono state condotte in maniera diversa, infatti nel caso [48] la ANN è stata allenata con dati prelevati da 20 cicli di carica e scarica a cui è stato sottoposto un pacco LIB, a differenza del caso specifico analizzato in tale lavoro di tesi, in cui i cicli di carica/scarica sono pari a 6 ed effettuati su due diverse celle agli ioni di litio, testate in condizioni operative differenti.

Infatti, rispetto alle varie ricerche scientifiche effettuate in questo ambito, tale analisi ha previsto poche prove sperimentali, che hanno portato a dei risultati confrontabili a studi in cui i dati di addestramento della rete neurale sono di gran lunga maggiori. In ogni caso, la rete neurale non funziona nel caso in cui la mole di dati non sia sufficiente, ma sicuramente con tale lavoro di tesi si vuole esaltare la grande potenzialità di questo metodo, che se ben progettato, nonostante i dati provengano da prove effettuate su diverse celle elettrochimiche e con diverse condizioni operative, la rete riesce comunque a predire lo stato di carica e a trovare delle relazioni non lineari tra le variabili che siano generalizzabili con nuovi dati. Ciò è possibile grazie al modo in cui è stata progettata la rete neurale, al suo principio di funzionamento simile a quello della rete neurale biologica e alla sua forte capacità di adattabilità e di autoapprendimento.

In particolare, risultati che hanno dimostrato che la rete neurale non funziona nel caso in cui la mole di dati non sia sufficiente, sono quelli relativi al *caso 1C a*, al *caso 2C a* e al *caso C/3*, in cui sono stati utilizzati solo i dati prelevati dai due cicli di carica/riposo/scarica effettuati sulla batteria NMC 811 da 52 Ah. Infatti, tutti e tre i casi, rispettivamente a velocità di scarica 1C, 2C e C/3, in cui l'intero dataset è stato suddiviso in 50% per il *training set*, costituito dal primo ciclo, e 50 % per il *testing set*, costituito dal secondo ciclo,

hanno portato a dei risultati che palesano una situazione di *overfitting*. Si è arrivati alla conclusione che la causa di tale problematica sia proprio la mancanza di dati, in quanto sono state testate diverse configurazioni di rete in cui sono stati fatti variare i valori degli iperparametri, come il tasso di apprendimento (*learning rate*), il *batch size*, e anche la profondità della rete e il numero di neuroni che caratterizza ogni suo livello. Tutte queste configurazioni hanno portato ad un risultato accettabile in fase di allenamento e non accurato in fase di test, per cui ad una situazione di sovra adattamento della rete, non utile al fine di validazione del modello e di utilizzazione futura.

Oltre alle prove effettuare con i dati consequenziali dei cicli di carica e scarica delle batterie, sono state condotte anche delle analisi di progettazione di una rete neurale che, con i dati relativi alle sole fasi di carica, sia in grado di stimare l'output *SOC*. Tale prova ha condotto a dei risultati accettabili, con valori di *MAE* e *MSE* vicini tra loro nella fase di allenamento e di test. La stessa analisi è stata condotta anche con le sole fasi di scarica, nonostante apriori si era già a conoscenza del fatto che avrebbe portato a dei risultati sicuramente meno accettabili rispetto al *caso solo fasi di carica*. Tale ragionamento è spiegato dal fatto che le fasi di carica, nei tre test *1C*, *2C* e *C/3*, sono state condotte tutte allo stesso modo, con corrente costante pari a $17,33\text{ A}$ per evitare problemi di surriscaldamento della batteria, a causa dell'elevata corrente di carica. Le fasi di scarica, invece, sono state condotte a correnti costanti diverse tra loro, rispettivamente pari a -52 A , -100 A e $-17,33\text{ A}$.

Infatti, il *caso solo fasi di carica* conduce a dei risultati soddisfacenti, con valori di *MSE* in fase di allenamento di $8,49 \times 10^{-6}$ e in fase di test di circa $2,48 \times 10^{-5}$, mentre nel *caso solo fasi di scarica* non si ottiene un buon risultato e la rete va incontro alla situazione di *overfitting*, con valori di *MSE* di $1,59 \times 10^{-5}$ in fase di addestramento e di $7,45 \times 10^{-3}$ in fase di test, per cui tale modello non è utilizzabile.

Inoltre, in tutte le prove effettuate, gli input forniti alla rete neurale sono le variabili direttamente misurabili sulla batteria, come la tensione, la corrente di carica/scarica, la capacità, la temperatura ambiente e il tempo di carica/scarica, quando disponibile un'asse temporale continuativa. Non è stata fornita in input alla rete la variabile *SOC* al passo di predizione precedente per non influenzare il modello stesso e rendere la stima più solida, così come è stato fatto nello studio [47], in cui è stata utilizzata una ANN per stimare lo stato di carica di una batteria *LCO* e prelevando i dati da 50 cicli di carica/scarica. Nello studio [47] sono state date in input alla rete solo le variabili di tensione, corrente e tempo

di carica/scarica, riuscendo ad ottenere delle performance ottimali, con un valore di *MSE* pari a $1,57 \times 10^{-6}$. Tale valore, considerando la mole di dati maggiore rispetto a quella utilizzata in tale lavoro di tesi, sono confrontabili a quelli ottenuti in questa analisi, in cui il valore di *MSE* ha sfiorato valori di circa $2,5 \times 10^{-5}$.

6 CONCLUSIONI

Il presente studio si è posto l'obiettivo di stimare lo stato di carica di una batteria agli ioni di litio, permettendo inoltre di confermare la validità del modello utilizzato. Tale obiettivo è stato raggiunto seguendo una procedura di lavoro ben definita. La prima fase di lavoro ha previsto delle prove sperimentali sulla batteria *NMC 811*, da 52 Ah , presa in esame, la quale è stata sottoposta a due cicli di carica/riposo/scarica consecutivi, grazie all'utilizzo della strumentazione idonea, ossia del ciclatore *Arbin BT2000* e della camera climatica *EU6*, presente nel laboratorio *Energy Storage*, situato all'interno dell'*Energy Center* di Torino. In particolare, sono stati effettuati tre test sperimentali sulla batteria: il primo impostando una corrente di scarica pari a 52 A , il secondo con corrente di scarica raddoppiata ed il terzo è stato effettuato imponendo una velocità di scarica pari a $C/3$, a cui corrisponde una corrente di $17,33\text{ A}$. Le fasi di carica, invece, sono state condotte, nei tre test, allo stesso modo, secondo il processo di carica *CC/CV*, con corrente costante pari a $17,33\text{ A}$ fino al raggiungimento della tensione nominale massima ($4,2\text{ V}$), in seguito al quale la corrente diminuisce per ottenere un valore di *SOC* del 100%. Dopo aver effettuato tali prove, è stato possibile rilevare e memorizzare i dati sperimentali di tensione, corrente di carica/scarica, capacità e temperatura ambiente, tramite il display annesso al ciclatore. La seconda fase di lavoro ha previsto la costruzione dell'algoritmo *ANN*, con l'ausilio del software di calcolo *RStudio*, a cui sono stati forniti in input i dati sperimentali rilevati in laboratorio, solo dopo averli sottoposti ad una fase di pulizia, di miglioramento della loro qualità e di normalizzazione. Inoltre, l'intero dataset è stato suddiviso in due parti: *training set*, costituito dai dati relativi al primo ciclo carica/riposo/scarica, e *testing set*, costituito dai dati relativi al secondo ciclo.

Durante la seconda fase di lavoro, in un primo momento sono stati realizzati tre modelli di stima, uno per ogni test effettuato a velocità di scarica diversa. Tali prove, denominate in tale studio rispettivamente *caso 1C a*, *caso 2C a* e *caso C/3*, non hanno condotto al raggiungimento dell'obiettivo, a causa della quantità non sufficiente di dati forniti alla rete. In particolare, i tre algoritmi sono stati in grado di trovare delle relazioni tra le variabili di input e di output, che permettessero una stima soddisfacente dello *SOC* durante la fase di allenamento, ottenendo dei valori della *loss function (MSE)* nei tre casi rispettivamente pari a $9,96 \times 10^{-6}$, $1,17 \times 10^{-4}$ e $1,09 \times 10^{-5}$. Tali modelli, però, nella fase di test, non sono

riusciti a generalizzare le relazioni imparate con i nuovi dati, ottenendo, infatti, dei valori di MSE rispettivamente pari a 0,143, $1,6 \times 10^{-2}$ e $3,1 \times 10^{-3}$, andando in contro al cosiddetto problema di *overfitting*.

Di conseguenza, è stato necessario rilevare ulteriori valori sperimentali per permettere alla rete di non sovra adattarsi ai dati appartenenti al *training set* e di riuscire a trovare delle relazioni tra le variabili più flessibili e generalizzabili. Gli ulteriori dati, integrati ai precedenti, sono relativi a due cicli di carica/scarica consecutivi effettuati su due celle *NMC*, di marca *Carabelli*, da 50 Ah. Sono stati realizzati ulteriori due algoritmi, nei casi denominati rispettivamente *caso 1C b* e *caso 2C b*, a cui sono stati forniti, come dati di allenamento, i valori relativi ai due cicli di carica/riposo/scarica a cui è stata sottoposta la batteria da 52 Ah, e ai due cicli di carica/scarica della cella 1, e, come dati di test, i valori relativi ai due cicli di carica/scarica a cui è stata sottoposta la cella 2.

Il *caso 1C b* ha condotto al raggiungimento dell'obiettivo preposto, con degli indici di performance, in fase di test, pari a: $MAPE = 2,57 \%$, $MSE = 2,45 \times 10^{-5}$ e $MAE = 4,1 \times 10^{-2}$.

Il *caso 2C b* non ha condotto al raggiungimento dell'obiettivo, a causa della non qualità dei dati relativi ai cicli di carica/scarica a cui è stata sottoposta la cella 2. Di conseguenza, in tal caso è stata condotta un'ulteriore prova, denominata *caso 2C c*, che ha previsto una suddivisione diversa del dataset, integrando il *training set* con il primo ciclo di carica/scarica della cella 2 e utilizzando solo il secondo ciclo di carica/scarica a cui è stata sottoposta la stessa cella come *testing set*, riuscendo ad ottenere una predizione migliore dell'output in fase di test e riducendo il problema di *overfitting* riscontrato nel *caso 2C b*.

Infine, per confermare la validità del modello e poterlo proporre per ulteriori sviluppi futuri, sono state condotte due ulteriori prove, denominate rispettivamente *caso solo fasi di carica* e *caso solo fasi di scarica*, in cui i modelli di stima ANN realizzati sono stati chiamati a stimare lo stato di carica della batteria *NMC 811* da 52 Ah, solo nel caso in cui i dati fossero relativi rispettivamente alle sole fasi di carica e alle sole fasi di scarica. In particolare, in entrambi i casi, il *training set* è stato costituito dai dati relativi alle fasi di carica o di scarica (in base al caso considerato) di tutti i primi cicli di carica/riposo/scarica condotti a valori di C_{rate} rispettivamente pari a 1C, 2C e C/3, e il *testing set* è stato costruito con i dati relativi alle fasi di carica o scarica relativi ai secondi cicli.

Essendo le tre fasi di carica, nei tre casi, condotte allo stesso modo, a differenza delle relative fasi di scarica, condotte a velocità diversa, si deduce apriori che il modello di stima avrebbe portato dei risultati soddisfacenti solo nel *caso solo fasi di carica*, con valori di *MSE* e di *MAE*, in fase di test, rispettivamente dell'ordine di 10^{-5} e 10^{-3} . Infatti, il *caso solo fasi di scarica* ha condotto ad una situazione tendente all' *overfitting*.

Gli studi effettuati hanno consentito di evidenziare le capacità del modello di stima utilizzato e le sue limitazioni. In particolare, le capacità del modello di apprendimento supervisionato *ANN*, consistono nel riuscire a predire lo stato di carica del sistema batteria, non lineare e dinamico, senza aver bisogno di una conoscenza fisica del sistema considerato, quindi senza la necessità di realizzare un modello di batteria. Infatti, la rete neurale necessita solo delle variabili influenzanti l'output, in tal caso lo *SOC*, e con tali informazioni in ingresso riesce, in modo adattivo, a trovare delle relazioni funzionali tra le variabili di input e la variabile reale di output, che siano in grado di stimare la variabile desiderata, in modo quanto più vicino possibile all'andamento reale, riducendo al minimo lo scarto dell'errore e, di conseguenza, migliorando i valori dei *KPI*. Infatti, in tale studio, nei casi *1C b* e *2C b*, l'algoritmo ha dimostrato di riuscire a lavorare, ottenendo buone performance, anche con dati rilevati da batterie diverse e sottoposte a prove condotte con condizioni operative differenti e ciò conferma la sua capacità di autoapprendimento e di essere adattivo, a somiglianza delle reti neurali biologiche. Di contro, il limite di tale modello, riscontrato in tale lavoro di tesi, consiste nella necessità di avere in input una mole di dati di addestramento elevata, per evitare che la rete di adatti e si leghi in maniera fedele ai dati forniti in allenamento (*overfitting*) e non riesca a funzionare con nuovi dati, vanificando il ruolo stesso del modello di stima creato.

Da tale lavoro di tesi, si deduce che se tale modello di stima venisse implementato all'interno di un *BMS (Battery Management System)* ben progettato, quest'ultimo riuscirebbe a stimare lo stato di carica di una batteria in tempo reale e in modo accurato. Ciò porterebbe ad un miglioramento delle prestazioni della batteria, ad un incremento della durata e della sicurezza, in quanto si monitorerebbe la batteria al fine di farla lavorare nelle condizioni operative ottimali, e alla possibilità di adottare delle strategie di controllo avanzate, oltre che poter semplicemente informare l'utente dell'utilizzo previsto fino alla successiva ricarica.

7 MATERIALE SUPPLEMENTARE

In tale sezione è riportato un esempio di codice di calcolo sviluppato sul software di simulazione *RStudio* per la realizzazione della rete neurale.

```
library(keras)
library(dplyr)
library(lubridate)
library(ggplot2)
library(data.table)
library(mltools)
library(imputeTS)
library(scales)
library(plyr)
library(partykit)
library(readxl)

#importo dati
df_1C= read_xlsx('Tesi/Datasets /CC_CV_1C_25_52Ah.xlsx')
#Normalizzo le variabili per poterle dare in input alla rete
#trovo i valori massimi e minimi
maxt <- max(df_1C$Tempo)
maxl <- max(df_1C$Corrente)
minl <- min(df_1C$Corrente)
maxV <- max(df_1C$Tensione)
minV <- min(df_1C$Tensione)
maxR <- max(df_1C$Resistenza)
minR <- min(df_1C$Resistenza)
maxC <- max(df_1C$Capacità)
minC <- min(df_1C$Capacità)
maxT <- max(df_1C$Tamb)
minT <- min(df_1C$Tamb)
maxSOC <- max(df_1C$SOC)
```

```

minSOC <- min(df_1C$SOC)
#normalizzo secondo il metodo max-min:
df_scaled <- data.frame(Tempo=df_1C$Tempo/maxt,
                        Corrente = (df_1C$Corrente-minI)/(maxI-minI),
                        Tensione = (df_1C$Tensione-minV)/(maxV-minV),
                        Resistenza = (df_1C$Resistenza-minR)/(maxR-minR),
                        Capacità = (df_1C$Capacità-minC)/(maxC-minC),
                        Tamb = (df_1C$Tamb-minT)/(maxT-minT),
                        SOC = (df_1C$SOC-minSOC)/(maxSOC-minSOC))

#Divido esattamente primo ciclo carica/scarica in training set e secondo ciclo in testing set
df_train <- df_scaled[1:22927, ] #alla riga del dataset 22927 finisce il primo ciclo di
carica/scarica
df_test <- df_scaled[22928:48165, ] #alla riga subito successiva inizia la fase di carica del
2° ciclo

#Preparo le matrici per darle in input al modello
x_train <- as.matrix(df_train[,1:6])
y_train <- as.matrix(df_train[,7])
x_test <- as.matrix(df_test[,1:6])
y_test <- as.matrix(df_test[,7])
#Definisco il numero di layer e di neuroni
model <- keras_model_sequential() %>%
  layer_dense(units = 132, activation = 'relu', input_shape = ncol(x_train)) %>%
  layer_dense(units = 132, activation = 'relu') %>%
  layer_dense(units = 1, activation = 'relu')
#Compilo il modello
model %>% compile(
  optimizer = 'rmsprop',
  loss= 'mse',
  metrics =c('mape', 'mae')
)

```

```

#alleno il modello con la funzione "fit"
learn <- model %>% fit(
  x=x_train,
  y=y_train,
  epochs = 100,
  batch_size = 32,
  verbose=2
)
#valuto lo SOC predetto
SOC_pred_train <- model %>% predict(x_train)
SOC_pred_test <- model %>% predict(x_test)

#valuto le performance e ottengo in console "loss" e "MAPE"
model %>% evaluate(x_train, y_train)
model %>% evaluate(x_test, y_test)

#visualizzo i risultati non normalizzati
res_test <- data.frame(Tempo=df_test$Tempo*maxt,
                      SOC=df_test$SOC*(maxSOC-minSOC)+minSOC,
                      SOC_pred=SOC_pred_test*(maxSOC-minSOC)+minSOC)
res_train <- data.frame(Tempo=df_train$Tempo*maxt,
                       SOC=df_train$SOC*(maxSOC-minSOC)+minSOC,
                       SOC_pred=SOC_pred_train*(maxSOC-minSOC)+minSOC)
#visualizzo e plotto SOC reale e SOC predetto
g_train_1C <- ggplot()+
  geom_line(data=res_train, aes(x=Tempo, y=SOC), color= 'blue', size=3)+
  geom_line(data=res_train, aes(x=Tempo, y=SOC_pred), color='orange', size=3)+
  scale_y_continuous(expand=c(0,0))+
  scale_x_continuous(expand=c(0,0))+
  labs(x= "Tempo [min]", y= "SOC [%]")+
  ggtitle("SOC reale vs SOC predetto - training set")
dev.new()

```

```
plot(g_train_1C)
```

```
g_test_1C <- ggplot()+  
  geom_line(data=res_test, aes(x=Tempo, y=SOC), color='blue', size =3)+  
  geom_line(data=res_test, aes(x=Tempo, y=SOC_pred), color='orange', size =3)+  
  scale_y_continuous(expand=c(0,0))+  
  scale_x_continuous(expand=c(0,0))+  
  labs(x= "Tempo [min]", y= "SOC [%]")+  
  ggtitle("SOC reale vs SOC predetto - testing set")  
  dev.new()  
plot(g_test_1C)
```

Riferimenti

- [1] D. A. Jang Wook Choi, «Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities,» *NATURE REVIEWS*, 2016.
- [2] L. H. C. L. ,. Z. ,. C. Gaojie Xu, «Revealing the multilevel thermal safety of lithium batteries,» *ScienceDirect*, 2020.
- [3] Y. L. ,. D. L. P. C. KAI LIU, «Materials for lithium-ion battery safety,» *Science*, 2018.
- [4] D. D. Suleiman Abu-Sharkh, «Rapid test and non-linear model characterisation of solid-state lithium-ion batteries,» *ScienceDirect*, 2004.
- [5] F. E. N. E.-S. C. A. H Ben Sassi, «A comparative study of ANN and Kalman Filtering-based observer for SOC estimation,» *IOPscience*, 2017.
- [6] «Intelligenza Artificiale,» [Online]. Available: <https://www.intelligenzaartificiale.it/>.
- [7] «Wikipedia,» [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Nodi_di_Ranvier.
- [8] «pmagazine,» [Online]. Available: <http://www.pmar.it/pmag/ocr/ocr-08.htm>.
- [9] «Domsoria,» [Online]. Available: <https://www.domsoria.com/2018/04/come-e-fatta-una-rete-neurale-terza-parte/>.
- [10] A. Capozzoli, *Dispense del corso Gestione Energetica e Automazione degli Edifici*.
- [11] «Stack Exchange,» 2017. [Online]. Available: <https://stats.stackexchange.com/questions/292283/general-question-regarding-over-fitting-vs-complexity-of-models>.
- [12] M. M. F. V. Pier Paolo Prosini, «Tecnologie e sistemi per l'accumulo elettrochimico dell'energia,» *ENEA*, 2020.

- [13] B. J. L. Y. Y. Qian Wang, «A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles,» *ScienceDirect*, 2016.
- [14] «maledetta batteria,» 2016. [Online]. Available: <https://blog.maledettabatteria.it/batteria-energia-specifica-densita-energetica-potenza-cella.html>.
- [15] T. B. R. David Linden, in *Handbook Of Batteries, Quarta edizione*, 2010.
- [16] A. M. C. Julien, in *Lithium Batteries*, 2016.
- [17] S. Palmas, *Dispense di Elettrochimica*, 2014.
- [18] M. M. V. L. C. C. N. Lewchalermwong, «Material selection and assembly method of battery pack for compact electric vehicle,» *IOP Publishing*, 2019.
- [19] «MOTUS-E,» 2019. [Online]. Available: <https://www.motus-e.org/news/nobel-per-la-chimica-agli-inventori-delle-batterie-al-litio-2>.
- [20] «WIRED,» [Online]. Available: https://www.wired.it/scienza/lab/2019/10/09/batterie-litio-come-funzionano-nobel-chimica/?refresh_ce=.
- [21] C. L. S. I. S. ., A. W. Ahmed O.Said, «Comprehensive analysis of dynamics and hazards associated with cascading failure in 18650 lithium ion cell arrays,» *ScienceDirect*, 2019.
- [22] M. M. C. M. Cinzia Di Bari, «Sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimico nella elettromobilità e negli impieghi stazionari,» *ENEA*, 2018.
- [23] T. J. K. A. G. H. S.S Zhang, «LiPF₆–EC–EMC electrolyte for Li-ion battery,» *ScienceDirect*, 2002.
- [24] H. Bergveld, *Battery management systems : design by modelling*, 2001.

- [25] «MOTUS-E,» 2020. [Online]. Available: <https://www.motus-e.org/tecnologia/la-produzione-delle-batterie-li-ione>.
- [26] Y. U. ,. P. N. Tsuyoshi Sasaki, «Memory effect in a lithium-ion battery,» *nature materials*, 2013.
- [27] Y. Y. ,. A. A. T. Lip Huat Saw, «Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack,» *ScienceDirect*, 2016.
- [28] V. S. F. V. N. Andrenacci, «Definizione della procedura sperimentale di invecchiamento delle celle litio-ione,» *ENEA*, 2016.
- [29] E. M. M. C. F. V. R. Lazzari, «Procedura di prova RSE-ENEA per batterie litio-ioni,» *ENEA*, 2013.
- [30] «MOTUS-E,» 2020. [Online]. Available: <https://www.motus-e.org/tecnologia/cose-una-batteria>.
- [31] «Flash Battery,» [Online]. Available: <https://www.flashbattery.tech/en/cells-lithium-batteries-industrial/>.
- [32] P. H. A. V. J. A. Y. Yu Miao, «Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements,» *Energies*, 2019.
- [33] P. H. A. v. J. A. Y. Yu Miao, «Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements,» *energies*, 2019.
- [34] «energyndipendence,» [Online]. Available: <https://www.accumulatorefotovoltaico.it/magazine/batteria-al-litio-ferro-fosfato-sistema-accumulo-fotovoltaico/>.
- [35] «IBS italia,» 2021. [Online]. Available: <https://ibsbatterie.it/news/batterie-al-litio-e-fosfato-di-ferro-lifep04-lfp/>.
- [36] J. T. Warner, «Chapter 4 - Overview and comparison of different lithium-ion chemistries,» in *Lithium-Ion Battery Chemistries*, 2019.

- [37] «maledetta batteria,» 2014. [Online]. Available:
<http://blog.maledettabatteria.it/volt-v-voltaggio-cella-batteria.html>.
- [38] L. C. V. H. T. D. P. N. D. S. T. K.-K. P. M. O. D. K. W. M. J.-M. L. I. T. S. N. O. L. N. E. S. ,,
B. N. Célestin Banza Lubaba Nkulu, «Sustainability of artisanal mining of cobalt in DR
Congo,» *nature sustainability*, 2018.
- [39] C. D. B. Michele Mazzaro, «Rischi connessi con lo stoccaggio di sistemi di accumulo
litio-ione.,» *ENEA in collaborazione con VVF*, 2020.
- [40] D. D. Angelis, «Caratterizzazione dei materiali di celle litio-ione da trattare e opzioni
tecnologiche attualmente esistenti per il loro recupero.,» *ENEA*, 2014.
- [41] M. A. M.A.Hannan, «A review of lithium-ion battery state of charge estimation and
management system in electric vehicle applications: Challenges and
recommendations,» *ScienceDirect*, 2017.
- [42] E. D. N. M. Brunig, «The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review,»
Hindawi, 2013.
- [43] Y. Z. T. S. Xin Lai, «A comparative study of different equivalent circuit models for
estimating state-of-charge of lithium-ion batteries,» *ScienceDirect*, 2018.
- [44] C.-S. M. Y.-P. C. Y.-C. H. Kong Soon Ng, «Enhanced coulomb counting method for
estimating state-of-charge and state-of-health of lithium-ion batteries,»
ScienceDirect, 2009.
- [45] R. D. A. E. R. A. S. H. Mahmoud Ismail, *BATTERY STATE OF CHARGE ESTIMATION
USING AN ARTIFICIAL NEURAL NETWORK*, 2017.
- [46] G. L.Plett, «Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-
based HEV battery packs: Part 1. Background,» *ScienceDirect*, 2004.
- [47] A. C. Z. d. S. P. F. R. Gabriel C. S. Almeida, «A Neural Network Application for a
Lithium-Ion Battery Pack State-of-Charge Estimator with Enhanced Accuracy,»
proceedings, 2020.

- [48] M.-C. D. C. S. K. ,. P. ,.-H. D. H. B. ,.-K. L. L. B. Van Quan Dao, «Design of an Effective State of Charge Estimation Method for a Lithium-Ion Battery Pack Using Extended Kalman Filter and Artificial Neural Network,» *energies*, 2021.
- [49] «newsauto,» [Online]. Available: <https://www.newsauto.it/guide/batteria-al-litio-tipologie-come-caratteristiche-2021-231038/#foto-2>.
- [50] «Slide To Doc,» [Online]. Available: <https://slidetodoc.com/energy-storage-applications-nov-22-2017-kapil-maheshwari/>.
- [51] J. Liu, «Addressing the Grand Challenges in Energy Storage,» *Wiley Online Library*, 2013.
- [52] D. Suleiman Abu-Sharkh, «Rapid test and non-linear model characterisation of solid-state lithium-ion batteries,» *ScienceDirect*, 2004.

Ringraziamenti

Ci tengo a dedicare questo piccolo spazio all'interno del mio lavoro di tesi alle persone che hanno contribuito alla realizzazione di questo mio traguardo importante.

In primis, vorrei ringraziare il mio relatore, il professore Davide Papurello, che anche in questa occasione mi ha supportata e seguita ascoltando ogni mia esigenza e senza il quale non sarei riuscita a concludere il mio percorso universitario al meglio.

Ringrazio la mia famiglia, la mia mamma, il mio papà e mio fratello, che nonostante le difficoltà mi hanno supportata sin dall'inizio, appoggiando la scelta di andare fuori paese per intraprendere un percorso di studi che mi avrebbe fatta crescere sia personalmente sia professionalmente. Sono sicura che questi ringraziamenti non bastano per ripagarli del loro amore e del loro sostegno, presente in ogni momento della mia vita.

Ringrazio Emanuele, perché è sempre stato presente e, nonostante le difficoltà legate alla lontananza, è sempre stato in grado di capirmi e di rispettare i miei mesi di assenza e di studio.

Ringrazio il mio miglior collega, e soprattutto migliore amico, Massi, con il quale ci siamo sostenuti a vicenda in questi lunghi anni universitari e che con una parola di incoraggiamento è sempre stato in grado di farmi superare momenti di difficoltà.

Ringrazio la mia super coinquilina, Ylenia, che è stata la compagnia migliore che potessi desiderare in questi cinque anni e che mi ha supportata, ma soprattutto sopportata, ogni giorno.

Ringrazio Ilaria, che con la sua innata sensibilità è sempre stata in grado di capire i miei momenti di disagio e tristezza, aiutandomi a superarli.

Ringrazio Robbi, che dal primo momento che mi ha conosciuta ha creduto in me e mi ha voluto subito bene, accogliendomi a casa sua e facendomi conoscere i suoi cari.

Ringrazio Martina, che ho avuto la fortuna di conoscere il primo anno di università e da cui non mi sono mai allontanata, perché ha sempre gioito con me di ogni mio piccolo traguardo raggiunto.

Ringrazio Alma, con la quale ci siamo supportate in questi due anni e con cui, in poco tempo, è nata una grande amicizia, che spero continuerà ancora per molto.

Ringrazio Massi Saggio, che in qualsiasi momento lo chiamassi, lui era sempre disposto ad aiutarmi.

Ringrazio Matte e Alex, migliori compagni di avventure e di risate.

Ringrazio Elisea, Mariantonietta, Valeria e Margherita, sempre presenti nella mia vita per scelta, nonostante la lontananza, e sulle quali so che potrò sempre contare.

Ringrazio Gianni e Myriam, che mi hanno accolto sin dal primo giorno che sono arrivata a Torino.

Ringrazio la mia famiglia di Torino, di cui cito Maria, Pina, Simona e Valentina, che con molto affetto mi hanno sempre accolta e fatta sentire a casa.

Ringrazio i miei amici italoiti, con cui ho il piacere di condividere la mia vita da tanti anni.

Infine, ringrazio tutte le mie zie, i miei zii e i miei cugini, a cui voglio un mondo di bene.

Dedico questo mio traguardo a mia nonna, a cui il mio pensiero va ogni giorno.