

Estimacija varijabli stanja i podacima vođeno modeliranje starenja litij-ionske baterije električnoga vozila

Maletić, Filip

Doctoral thesis / Disertacija

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Electrical Engineering and Computing / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:168:548487>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

[FER Repository - University of Zagreb Faculty of Electrical Engineering and Computing repository](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA

Filip Maletić

**ESTIMACIJA VARIJABLI STANJA I PODACIMA
VOĐENO MODELIRANJE STARENJA LITIJ-IONSKE
BATERIJE ELEKTRIČNOGA VOZILA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA

Filip Maletić

**ESTIMACIJA VARIJABLI STANJA I PODACIMA
VOĐENO MODELIRANJE STARENJA LITIJ-IONSKE
BATERIJE ELEKTRIČNOGA VOZILA**

DOKTORSKI RAD

Mentori: prof. dr. sc. Igor Erceg
prof. dr. sc. Joško Deur

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMPUTING

Filip Maletić

**STATE VARIABLE ESTIMATION AND DATA-DRIVEN
MODELLING OF ELECTRIC VEHICLE LITHIUM-ION
BATTERY AGING**

DOCTORAL THESIS

Supervisors: Professor Igor Erceg, PhD

Professor Joško Deur, PhD

Zagreb, 2023

Ovaj doktorski rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu elektrotehnike i računarstva, na Zavodu za elektrostrojarstvo i automatizaciju, te na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, na Zavodu za automatizaciju proizvodnih sustava, Katedri za strojarsku automatiku.

Mentori: prof. dr. sc. Igor Erceg

 prof. dr. sc. Joško Deur

Doktorski rad ima 197 stranica.

Doktorski rad br.: _____

O mentorima

Igor Erceg rođen je u Zagrebu 1981. godine. Diplomirao je i doktorirao u polju Elektrotehnike na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu elektrotehnike i računarstva (FER), 2004., odnosno 2010. godine.

Od prosinca 2004. godine radi na Zavodu za elektrostrojstvo i automatizaciju na FER-u. Kao istraživač sudjelovao je na jednom znanstvenom projektu Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske, dva projekta Hrvatske zaklade za znanost te jednom BICRO-IRCRO projektu. Trenutno je voditelj dva projekta sufinancirana iz Europskog fonda za regionalni razvoj „Razvoj sustava za optimizaciju potrošnje električne energije u podatkovnim centrima“ i „Razvoj tehnologije povezivanja komponenti upravljačkih električnih ormara upotrebom laminiranih vodiča“. Također, član je istraživačkog projekta „Sinkroni reluktantni generatori za mikro hidroelektrane“ koji financira Hrvatska zaklada za znanost te dva projekta sufinancirana iz Europskog fonda za regionalni razvoj „Inovativno rješenje za upravljanje kibernetičkom sigurnosti industrijskih sustava automatizacije postrojenja i procesa“ i „Razvoj pametnog modularnog sustava upravljanja pogonom dizala za povećanje energetske učinkovitosti zgrade“. Objavio je 7 radova u časopisima i 22 radova u zbornicima konferencija s međunarodnom recenzijom u području industrijske automatizacije te identifikacije, upravljanja i regulacije električnih strojeva. Izv. profesor Erceg član je stručne udruge IEEE i CIGRE. Od 2016. do 2020. godine bio je potpredsjednik hrvatske sekcije IEEE Odjela za industrijske primjene.

Joško Deur rođen je 1966. godine u Zadru. Diplomirao je 1989. godine na Elektrotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer Automatika. Na istom je Fakultetu magistrirao 1993. i doktorirao 1999. godine.

Od svibnja 1990. godine uposlen je na Zavodu za robotiku i automatizaciju proizvodnih sustava, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. U zvanje redovitog profesora u trajnom zvanju izabran je 2018. godine. Nakon jednogodišnjeg znanstvenog usavršavanja u istraživačkom centru tvrtke Ford Motor Company u Dearbornu, SAD (2000.), uspostavio je široku suradnju s tvrtkama Ford Motor i Jaguar Cars kroz više od 15 znanstvenoistraživačkih projekata na području modeliranja i regulacije automobilskih sustava. Osim toga, od 2001. godine vodio je desetak znanstveno-istraživačkih projekata poduprtih od strane Ministarstva znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske, Hrvatske zaklade za znanosti,

te Europske komisije (FP7, COST, Interreg, Horizon2020). Bio je voditelj nekoliko istraživačko-razvojnih projekata poduprtih od domaće industrije.

Znanstveno zanimanje prof. Deura obuhvaća područja automobilske mehatronike, električnih servopogona, električnih vozila i njihove integracije u energetske sustave, autonomnih vozila te sustava upravljanja općenito. Dobitnik je Državne nagrade za znanost za 2006. godinu u kategoriji godišnje nagrade za značajno znanstveno dostignuće u području tehničkih znanosti, srebrne plakete "Josip Lončar" za izrazito uspješnu doktorsku disertaciju, te pet nagrada za najbolje članke na međunarodnim konferencijama. Autor je 74 članka objavljena u međunarodnim časopisima (od toga 48 objavljenih u CC/SCI-indeksiranim časopisima), preko 127 radova objavljenih na međunarodnim konferencijama, pet патената, šest poglavlja u međunarodnim enciklopedijama i knjigama, te jedne znanstvene knjige. Bio je organizator više specijalnih sekcija i mini-simpozija na međunarodnim konferencijama, te jedne međunarodne ljetne škole.

Prof. Deur je član društava KoREMA, IEEE, SAE i IFAC, te IFAC "Technical Committee 7.1 Automotive Control" i "IEEE Technical Committee on Automotive Control". Član je uređivačkog odbora i/ili pridruženi urednik četiriju časopisa (IEEE Transactions on Vehicular Technology, Vehicle System Dynamics International Journal of Powertrain i World Electric Vehicle Journal).

About Supervisors

Igor Erceg was born in Zagreb in 1981. He graduated and received his doctorate in the field of Electrical Engineering at the University of Zagreb, Faculty of Electrical Engineering and Computing (FER), in 2004 and 2010, respectively. Since December 2004, he has been working at the Department of Electrical Engineering and Automation at FER. As a researcher, he participated in one scientific project of the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia, two projects of the Croatian Science Foundation and one BICRO-IRCRO project. He is currently the leader of two projects co-financed by the European Fund for Regional Development, "Development of systems for optimizing electricity consumption in data centers" and "Development of technology for connecting components of control electrical cabinets using laminated conductors". He is also a member of the research project "Synchronous reluctance generators for micro hydropower plants" financed by the Croatian Science Foundation and two projects co-financed by the European Fund for Regional Development, "Innovative solution for cyber security management of industrial plant and process automation systems" and "Development of a smart modular system management of the elevator drive to increase the energy efficiency of the building". He has published 7 papers in journals and 22 papers in conference proceedings with international review in the field of industrial automation and identification, control and regulation of electrical machines. Assoc. Professor Erceg is a member of the IEEE and CIGRE professional associations. From 2016 to 2020, he was the vice president of the Croatian section of the IEEE Division for Industrial Applications.

Joško Deur was born in 1966 in Zadar. He graduated in 1989 from the Faculty of Electrical Engineering of the University of Zagreb, majoring in Control. At the same Faculty, he received his master's and PhD degrees in 1993 and 1999, respectively. Since May 1990, he has been employed at the Department of Robotics and Automation of Production Systems, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. He was elected to the position of Full professor in 2018. After a one-year scientific scholarship at the research center of the Ford Motor Company in Dearborn, USA (2000), he established extensive cooperation with Ford Motor and Jaguar Cars through more than 15 scientific research projects in the field of modeling and regulation of automotive systems. In addition, since 2001, he has led ten scientific research projects supported by the Ministry of Science

and Education of the Republic of Croatia, the Croatian Science Foundation, and the European Commission (FP7, COST, Interreg, Horizon2020). He was the leader of several research and development projects supported by domestic industry. Scientific interest of prof. Deur encompasses the areas of automotive mechatronics, electric servo-drives, electric vehicles and their integration into energy systems, autonomous vehicles and control systems in general. He is the winner of the National Prize for Science for 2006 in the category of the annual prize for significant scientific achievement in the field of technical sciences, the "Josip Lončar" silver plaque for an extremely successful doctoral dissertation, and five awards for the best articles at international conferences. He is the author of 74 articles published in international journals (of which 48 were published in CC/SCI-indexed journals), over 127 papers published at international conferences, five patents, six chapters in international encyclopedias and books, and one scientific book. He was the organizer of several special sections and mini-symposia at international conferences, and one international summer school. Prof. Deur is a member of KoREMA, IEEE, SAE and IFAC societies, as well as IFAC "Technical Committee 7.1 Automotive Control" and "IEEE Technical Committee on Automotive Control". He is a member of the editorial board and/or associate editor of four journals (IEEE Transactions on Vehicular Technology, Vehicle System Dynamics International Journal of Powertrain and World Electric Vehicle Journal).

Zahvale

Zahvaljujem se mentorima, prof. dr. sc. Igoru Ercegu na korisnim komentarima, sugestijama te pomoći u prilagodbi FER-ovom doktorskom studiju, te prof. dr. sc. Jošku Deuru na širokim diskusijama i brojnim sugestijama koje su oblikovale i usmjeravale ovaj rad te doprinijele njegovim konačnim rezultatima i zaključcima.

Kolegi doc. dr. sc. Mariju Hrgetiću zahvaljujem na pomoći prilikom eksperimentalnog dijela rada i razvoja estimatora, a doc. dr. sc. Branimiru Škugoru na zanimljivim diskusijama i korisnim sugestijama na temu podacima vođenog modeliranja.

Veliko hvala i cijeloj ekipi iz sobe 313 – njezinim sadašnjim, bivšim te „pridruženim“ članovima – a posebno dr. sc. Juri Soldi, dr. sc. Ivanu Cvoku, dr. sc. Jakovu Topiću i mag. ing. Ivani Mijić na mnogo zabave, smijeha i predaha.

Zahvaljujem se i mag. ing. Alenu Cindriću i dipl. ing. Dragutinu Krašu iz tvrtke Artronic d.o.o. na razvoju, implementaciji, održavanju i unaprjeđenju namjenskog mjernog i telemetrijskog sustava električnog mopeda.

Gospodi Mariju Kolaru, Ivanu Mandariću i Žarku Krmeku iz tvrtke Hrvatska pošta d.d. zahvaljujem na pomoći prilikom organizacije i izvođenja dijela vožnji električnog mopeda.

Svim kolegama s Katedre za strojarsku automatiku, a posebno prof. dr. sc. Mariju Essertu, zahvaljujem se na suradnji prilikom izvođenja nastavnih obveza i razumijevanju prilikom njihovog usklađivanja s onim istraživačcima.

Sveučilištu u Zagrebu zahvaljujem na financijskoj pomoći kroz godišnje istraživačke potpore kojima je financirana većina ovog istraživanja.

Majci Jadranki, ocu Ediju, sestri Luciji, bratu Marinu, široj rodbini i prijateljima zahvaljujem na strpljenju i razumijevanju.

Naposlijetku, posebnu i najveću zahvalu dugujem supruzi Luciji na bezrezervnoj podršci i beskrajnom povjerenju, te sinu Viti na svakom osmijehu koji je inspirirao posljednju dionicu ovog puta.

Andri.

Sažetak

Moderna električna cestovna vozila opremljena su litij-ionskim baterijskim paketima koje odlikuje visoka gustoća energije i isporučive snage. S druge strane, eksploatacija baterije treba biti u dopuštenim okvirima koji ne narušavaju njen životni vijek i sigurnost putnika, pa su stoga one opremljene sustavima upravljanja baterijom (BMS), koji osiguravaju optimalno korištenje paketa. Među ključne komponente BMS-a, koje predstavljaju temu istraživanja u ovom radu, spadaju estimatori varijabli stanja baterije te prediktivni model starenja. Estimatori se koriste za estimaciju stanja napunjenosti (SoC), impedancijskih parametara nadomjesnog modela i nabojskog kapaciteta. U radu se prvo daje opći opis litij-ionskih baterija, uključujući i bazični postupak projektiranja ćelije. Potom se opisuju temeljni pristupi modeliranju baterija: fizikalni model te modeli u obliku nadomjesnih električnih krugova (ECM), gdje su potonji izdvojeni kao kompromis između kompleksnosti i točnosti, te su odabrani kao temelj razvoja predloženih estimacijskih algoritama. Prvo se postavlja estimator SoC-a i impedancijskih parametara ECM-a koji se temelji na dualnom proširenom Kalmanovom filtru (DEKF), te se provodi analiza osmotrivosti impedancijskih parametara. Potom se predlaže proširenje opisanog DEKF-a estimacijom karakteristike napona otvorenog kruga. Zbog izražene nelinearnosti i spore dinamike modela proračuna nabojskog kapaciteta, estimator kapaciteta temelji se na Kalmanovom filtru zasnovanom na sigma točkama (SPKF) te se odvaja u zaseban estimator i izvodi na dva reda veličine sporijoj vremenskoj skali. Pritom se poseban naglasak daje na uspostavljanje i analitičku parametrizaciju adaptivne sprege DEKF i SPKF estimatora kako bi se osigurala točnost i brza konvergencija sporog estimatora. Predloženi estimatori varijabli stanja i impedancijskih parametara ispituju se eksperimentalno, koristeći pritom snimljene podatke gradskih vožnji električnog mopeda opremljenog baterijom s C-NMC ćelijama. Konačno, predlaže se metoda podacima vođenog modeliranja starenja baterija, koja se temelji na sintezi velikog broja opterećenih ciklusa temeljem snimljenih podataka s električnog mopeda, te korištenju tako kreiranih ciklusa za simulaciju visokopreciznih fizikalnih modela starenja zbog rasta sloja na granici čvrste tvari i elektrolita (SEI) i zbog platiniranja litija (LPL), koji su raspoloživi unutar GT-Suite/AutoLion simulacijskog okruženja. Predlaže se širok skup značajki opterećenih ciklusa te se temeljem simuliranih profila starenja i uz primjenu podacima vođenih metoda izdvajaju one najznačajnije, koje se potom koriste za tvorbu i parametriranje modela linearne regresije (LR) i neuronske mreže (NN). Predloženi model starenja u konačnom obliku sastoji se od LR

modela rasta SEI sloja, NN klasifikatora za procjenu aktivacije LPL-a te LR modela pada kapaciteta zbog platiniranja litija.

Ključne riječi: litij-ionska baterija, modeliranje, estimacija, simulacija, dualni prošireni Kalmanov filter (DEKF), Kalmanov filter temeljen na sigma točkama (SPKF), adaptacijski mehanizam, starenje, linearna regresija, neuronske mreže.

Extended Abstract

Lithium-ion batteries represent a central part of an electric vehicle, providing the electric energy storage in replacement for the fuel tank of conventional vehicles. Due to its design and manufacturing complexity, as well as complex physical processes involved, they are still expensive and may be prone to accelerated aging. Therefore, in order to achieve maximal utilisation of a vehicle battery pack, a great amount of effort has been made in the area of battery management systems (BMS) development. The BMS ensures an optimal management of the battery pack, so that it can provide high output power with minimum influence on the battery lifetime. It relies on a number of estimation algorithms that observe relevant and hard-to-measure battery state variables and parameters such as state-of-charge (SoC), remaining capacity and internal resistance, as well as the remaining useful life by predicting the battery aging.

The thesis proposes a comprehensive approach to state and parameter estimation based on a numerically-efficient equivalent-circuit model (ECM), as well as a data-driven aging model based on naturalistic driving cycles and physically simulated battery aging. First, an estimator of the SoC and ECM impedance parameters, based on the dual extended Kalman filter (DEKF), is set up, followed by an observability analysis of its impedance parameters. The DEKF is then extended to estimate the open circuit voltage characteristic. Due to the pronounced nonlinearity and slow dynamics of the charge capacity calculation model, the capacity estimator is based on a separate, sigma-point Kalman filter (SPKF) that is executed on a two orders of magnitude slower time scale. The special emphasis is paid to the design and analytical parameterization of the adaptive coupling of DEKF and SPKF estimators, in order to ensure the accuracy and fast convergence of the slow estimator. The proposed estimators of state variables and impedance parameters are tested experimentally by using the recorded driving cycle data of an electric scooter equipped with a NMC battery. Finally, a method of data-driven battery aging modelling is proposed, which is based on simulated aging and load cycles synthesized from the recorded data. The aging simulation is carried out by using the high-precision physical models of solid-electrolyte interphase (SEI) growth and lithium plating (LPL), both available within the GT-Suite/AutoLion simulation environment. From the wide set of proposed load cycle features, the most statistically relevant ones are selected by using the LASSO regression method. The selected features are used to create and parameterize linear regression (LR) and neural network (NN) aging models. The proposed

aging model in its final form consists of an LR model of SEI layer growth, a NN classifier for estimating LPL activation, and an LR model of capacity loss due to lithium plating.

The main aim of the thesis is to design real-time estimators of the key battery states and parameters, and build up a data-driven aging model for predicting the remaining battery lifetime in real time.

The thesis is organized in nine chapters, whose content is summarized in what follows.

Chapter 1, “Introduction“, outlines motivation of the conducted research, presents the literature survey of the subject matter, states the main hypothesis and provides a thesis overview.

Chapter 2, “Introduction to lithium-ion batteries“, provides a general introduction to the battery cell design based on lithium-ion technology. A brief description of the principle of operation and the most common types of lithium-ion battery cells is given with regard to chemical structure of the electrodes. Then the basic, characteristic terms from the subject area are defined. Finally, a cell design procedure is described and numerical design results are presented for three types of commercially most used cells (C-NMC, C-LFP and LTO-NMC).

Chapter 3, “Modelling of lithium-ion batteries“, illustrates basic differences and physical limitations of the designed cell types by comparing their open-circuit voltages (OCV) obtained from the database of the software tool GT-Autolion. C-NMC cell type, which is from the chemical perspective equivalent to cells used in the considered electric vehicle, is implemented in the GT-Autolion as a detailed physical Doyle-Fuller-Newman (DFN) model. This model is then used to simulate the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which provides the cell impedance profile in the frequency domain. The obtained impedance is used as a reference profile for evaluation of different types of equivalent-circuit models (ECM), as well as the selection of ECM type that is used for development of model-based estimation algorithms presented in the later chapters. Finally, physical models of two of the most influential aging processes in graphite-based lithium-ion cells are presented: creation and evolution of solid-electrolyte interphase (SEI) and lithium plating (LPL). Those two models are used in the Chapter 8 for creation of aging dataset for data-driven aging modelling.

Chapter 4, “Experimental and simulation setup“, first provides basic characteristics of the experimental setup, represented by the electric scooter equipped with a custom measurement and telemetry system. Next, experimental procedures for offline identification of key ECM parameters are described. The identified parameters include OCV(SoC) characteristic, ohmic

resistance and polarization (i.e. diffusion) time constant. The chapter ends by description of simulation environments, namely GT-Autolion and SimulationX, which are used for simulation of battery physical models and ECMs, respectively.

Chapter 5, “Kalman filter”, provides theoretical background of estimation techniques used in the thesis. Basic Kalman filter (KF) equations are derived by applying the sequential Gaussian inference on a linear state-space model. Two different approaches to model linearization in a stochastic environment are then presented and mutually compared, which yield two of the most used nonlinear KF variants: extended KF (EKF) and sigma-point KF (SPKF). Furthermore, the concept and corresponding expressions of dual state and parameter estimation, i.e. the dual EKF (DEKF), are presented. Chapter ends with elaboration of an approach to nonlinear observability analysis, which is used in Chapter 6.

Chapter 6, “Simultaneous state and parameter estimation”, first proposes the approach to observability analysis of the ECM impedance parameters. The main findings of the conducted analysis are confirmed by testing the initial (baseline) DEKF, which simultaneously estimates the SoC and impedance parameters, while implying the exact knowledge of OCV(SoC) curve. DEKF is then parametrized with an error in OCV(SoC) curve, which is found to affect the estimation accuracy considerably, even in the case when the introduced OCV error is very small. This finding is used as a motivation for improving the overall estimation quality by extending the baseline DEKF with estimation of parameters of a simple OCV(SoC) regression model. Finally, the extended estimator is verified against experimentally recorded electric scooter battery data. The verification is based on the comparison of temperature correlations of the estimated parameters with the corresponding correlations from literature, as well as by comparing the estimated parameters to the identified parameters from Chapter 4.

Chapter 7, “Adaptive estimation of charge capacity”, proposes a novel framework for robust estimation of battery charge capacity, which is conducted simultaneously with the SoC and ECM impedance parameters' estimation. The nature of the charge capacity mathematical model, as well as its rather slow dynamics, motivates the execution of the capacity estimator on timescale much slower than the one of the DEKF. Because of the pronounced nonlinearity of capacity model, it is proposed to use the SPKF to estimate the charge capacity. Possible issues resulting from the coupled SoC and charge capacity estimation are discussed, and an adaptive coupling mechanism between the two estimators (i.e., DEKF and SPKF) is then proposed in an analytical form. The main goal of the proposed method is to establish a statistical coupling of the two estimators, in which they exchange not only their estimated

mean values, but the corresponding variances, as well. A part of the fast estimator covariance matrix is adapted by the estimated capacity variance, while the measurement noise variance of the slow estimator is adapted by the estimated SoC variance. Furthermore, the SoC variance is calculated by taking into the account the influence of DEKF parameter estimation errors. The adaptively coupled estimators are validated in detail within the simulation environment by employing both the ECM and DFN simulation models, and including the tracking of battery aging, as well. Finally, the overall estimator is validated against the experimental data, including comparison of the estimated capacity with respect to experimentally-identified one from Chapter 4.

Chapter 8, “Data-driven aging modelling”, proposes a data-driven modelling method of the most significant aging processes in graphite anode-based lithium-ion batteries: the SEI and LPL processes. The method is based on the experimentally recorded battery load data and physics-based battery aging simulation responses. First, the recorded battery load cycles (i.e., current, voltage and temperature time profiles) are described and then used to synthesize much greater load cycle dataset. This dataset is inputted into the SEI and LPL simulation models, thus resulting in a large set of simulated battery aging data for realistic driving conditions. For every simulated battery load cycle, a wide set of nominated aging-related statistical features is calculated. To reduce the model dimension, the statistically most significant features are selected based on the LASSO method. The model design takes into account the fundamentally different dynamics of the two aging processes. Namely, the SEI layer continually grows while its growth rate decreases as time progresses, while the LPL is a rather discrete process characterized by the autocatalytic nature which accelerates its reaction rate with every activation. While both processes are modelled by linear regression models fed by the individually selected features, the LPL model additionally contains a neural network-based classifier which models the discrete activation of LPL process.

Chapter 9, “Conclusion”, outlines the main results and the following major contributions of the doctoral thesis: 1) a robust algorithm of simultaneous estimation of the small electric vehicle battery SoC and remaining charge capacity, which maintains accuracy during the entire battery lifetime in the real driving conditions; 2) a method of selection of the statistically most significant battery load cycle features, which dominantly influence the battery aging in real driving conditions of the small electric vehicle; 3) a data-driven electric vehicle battery aging model based on the selected load cycle statistical features and estimated battery state variables.

Keywords: lithium-ion battery, modelling, estimation, simulation, dual extended Kalman filter (DEKF), sigma-point Kalman filter (SPKF), adaptive estimation, aging, linear regression, neural networks.

Sadržaj

1.	Uvod	1
1.1.	Motivacija	1
1.2.	Pregled dosadašnjih istraživanja.....	4
1.2.1.	Modeliranje baterija za potrebe estimacije varijabli stanja.....	4
1.2.2.	Estimacija stanja i parametara baterije	7
1.2.3.	Podacima vođeno modeliranje starenja baterija	9
1.3.	Hipoteza.....	12
1.4.	Pregled strukture rada.....	13
2.	Općenito o litij-ionskim baterijama	17
2.1.	Princip rada.....	17
2.2.	Osnovni pojmovi	19
2.3.	Odabir materijala elektrodi.....	20
2.3.1.	Materijali katode	20
2.3.2.	Materijali anode	22
2.1.	Projektiranje ćelije.....	23
3.	Modeliranje litij-ionskih baterija	26
3.1.	Napon otvorenog kruga	26
3.2.	Fizikalni modeli.....	28
3.2.1.	Jednočestični model	28
3.2.2.	Preciznija definicija SoC-a	31
3.2.3.	Doyle-Fuller-Newmanov model (DFN)	31
3.3.	Modeli u obliku nadomjesnih električnih krugova (ECM)	34
3.3.1.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	34
3.3.2.	Tipični nadomjesni krugovi	36
3.3.3.	Ovisnost impedancijskog odziva o SoC-u i temperaturi.....	39
3.4.	Modeliranje starenja	42
3.4.1.	Mehanizmi starenja	42
3.4.2.	Stvaranje SEI sloja.....	42
3.4.3.	Platiranje litija (LPL)	44
3.4.4.	Izolacija aktivnog materijala (AMI)	45
3.4.5.	Simulacijska usporedba procesa starenja.....	46

4.	Eksperimentalni i simulacijski postav	49
4.1.	Električni moped.....	49
4.1.1.	Opći podaci	49
4.1.2.	Mjerni i telemetrijski sustav.....	50
4.2.	Identifikacijski eksperimenti	52
4.2.1.	Nabojski kapacitet i OCV karakteristika	52
4.2.2.	Polarizacijska vremenska konstanta	54
4.3.	Simulacijski alati	56
4.3.1.	SimulationX	56
4.3.2.	GT-Autolion.....	57
5.	Kalmanov filter	62
5.1.	Linearni Kalmanov filter	62
5.1.1.	Sekvencijalno vjerojatnosno zaključivanje.....	62
5.1.2.	Koraci izvođenja filtra	66
5.2.	Prošireni Kalmanov filter (EKF)	68
5.2.1.	Analitička linearizacija razvojem u Taylorov red.....	68
5.2.2.	Koraci izvođenja filtra	69
5.3.	Kalmanov filter temeljen na sigma točkama (SPKF).....	70
5.3.1.	Statistička linearizacija sigma točkama	70
5.3.2.	Koraci izvođenja filtra	71
5.3.3.	Usporedba s analitičkom linearizacijom pomoću Taylorovog reda	73
5.4.	Istovremena estimacija stanja i parametara	76
5.5.	Analiza osmotrivosti sustava	79
6.	Istovremena estimacija stanja i parametara	81
6.1.	Analiza osmotrivosti impedancijskih parametara.....	81
6.1.1.	Apsolutna osmotrivost	81
6.1.2.	Indeksi osmotrivosti impedancijskih parametara.....	83
6.2.	Istovremena estimacija SoC-a i impedancijskih parametara zasnovana na DEKF-u..	85
6.2.1.	Matematički model	85
6.2.2.	Simulacijski rezultati	86
6.3.	Uključenje estimacije OCV(<i>SoC</i>) karakteristike	90
6.3.1.	Regresijski model OCV(<i>SoC</i>) karakteristike	90

6.3.2. Proširenje DEKF-a estimacijom regresijskih parametara OCV-a	92
6.3.3. Adaptivni mehanizam zbog histereze OCV(<i>SoC</i>) karakteristike.....	92
6.3.4. Simulacijski rezultati	94
6.4. Eksperimentalni rezultati	97
6.5. Zaključne napomene	99
7. Adaptivna estimacija nabojskog kapaciteta	101
7.1. Estimacija kapaciteta zasnovana na SPKF-u	101
7.2. Združeni estimator varijabli stanja i kapaciteta	103
7.3. Adaptivna sprega brzog i sporog estimatora	104
7.3.1. Adaptacija varijance mjernog šuma estimatora kapaciteta	104
7.3.2. Adaptacija varijance procesnog šuma estimatora <i>SoC</i> -a	108
7.4. Simulacijski rezultati	108
7.4.1. Isključena estimacija parametara OCV(<i>SoC</i>) karakteristike.....	109
7.4.2. Uključena estimacija parametara OCV(<i>SoC</i>) karakteristike.....	113
7.5. Praćenje pada nabojskog kapaciteta zbog starenja	115
7.6. Eksperimentalni rezultati	117
7.7. Zaključne napomene	120
8. Podacima vođeno modeliranje starenja	122
8.1. Simulacije starenja na temelju snimljenih opteretnih ciklusa	122
8.1.1. Snimljeni opteretni ciklusi	122
8.1.2. Sintetički opteretni ciklusi	123
8.1.3. Simulacije starenja	126
8.2. Izdvajanje statistički signifikantnih značajki opteretnih ciklusa	130
8.2.1. Kandidirane značajke opteretnih ciklusa	130
8.2.2. LASSO regresijska analiza	133
8.2.3. Statistički signifikantne značajke SEI procesa	134
8.2.4. Statistički signifikantne značajke LPL procesa	138
8.3. Modeliranje starenja	140
8.3.1. Starenje zbog stvaranja SEI sloja.....	141
8.3.2. Starenje zbog platiranja litija	146
8.3.3. Ukupan model starenja	149
8.4. Zaključne napomene	151

9. Zaključak.....	155
Literatura	161
Prilozi.....	168
Popis slika.....	187
Popis tablica	192
Popis oznaka	193
Popis kratica	195

1. Uvod

1.1. Motivacija

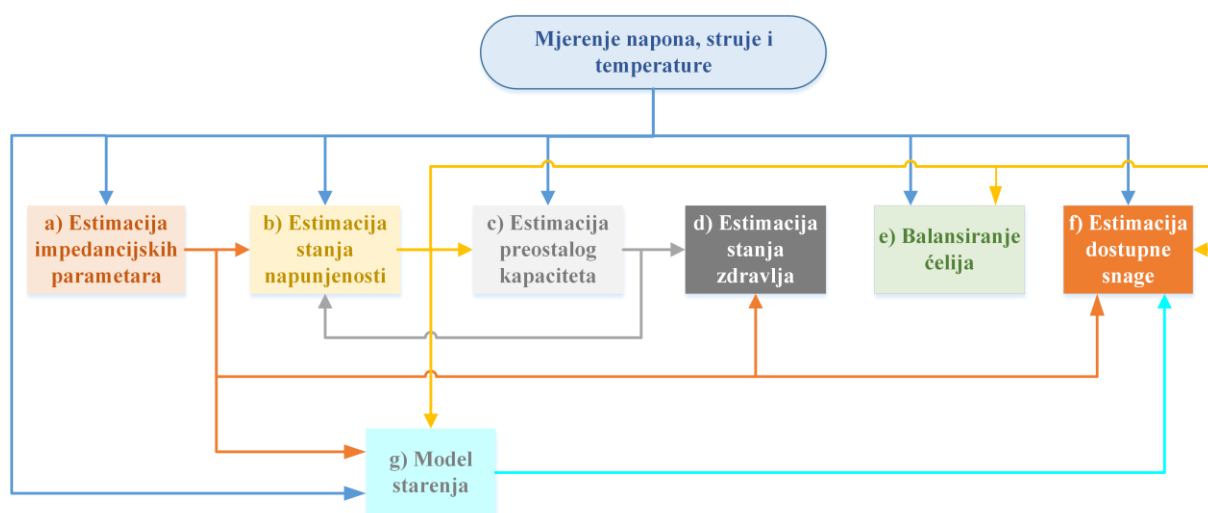
Iako elektromotorni pogoni imaju značajne prednosti u odnosu na motore s unutarnjim izgaranjem, poput nultih emisija, visoke korisnosti, nečujnog rada, brzog odziva momenta, dugog životnog vijeka i male potrebe za održavanjem, glavna prepreka njihovoj široj primjeni u vozilima bila je nedostupnost ekonomičnog skladištenja dostatne količine električne energije za postizanje uobičajenog dometa vozila. S druge strane, limitirane rezerve i geopolitička neizvjesnost dobave goriva te posebice negativni utjecaj njihovog izgaranja na okoliš, kao i šira potreba za skladištenjem električne energije u mobilnim elektroničkim uređajima, kontinuirano su motivirali istraživanje različitih oblika pohrane električne energije, od kojih su najviše obećavale elektrokemijske baterije temeljene na litiju [1]. Litij je, naime, najlakši metal u prirodi, te ima najviši potencijal redukcije (u apsolutnom iznosu), kao mjeru tendencije neke kemijske tvari da primi i oslobodi elektron. To pak omogućava visoke razlike potencijala između elektrodi, a time i visoke napone baterije, što otvara mogućnost vrlo visokim gravimetrijskim i volumetrijskim gustoćama energije u usporedbi s ostalim tipovima elektrokemijskih baterija. Problem su, međutim, predstavljali kratak životni vijek baterija s anodom od metala litija i nizak električni potencijal tada dostupnih materijala katodi [2]. Ipak, serijom znanstvenih otkrića tijekom 70-ih i 80-ih godina prošlog stoljeća, koja su 2019. godine okrunjena Nobelovom nagradom za kemiju [3], potaknut je razvoj tzv. litij-ionskih baterija, temeljenih na grafitnoj anodi, katodi od oksida litija te visoko reverzibilnom procesu interkalacije iona litija, čime je povećana gustoća energije baterije i značajno produljen njezin životni vijek [1].

Usavršavanje i omasovljenje proizvodnih procesa, u kombinaciji s poticajima državnih strategija smanjenja emisija stakleničkih plinova, potom su omogućili ubrzano smanjenje cijene litij-ionskih baterija, a time i električnih vozila (EV). U Europi je tako 2020. godine oko 10% novoregistriranih automobila bilo elektrificirano, od čega su preko polovice bila baterijska EV (eng. *Battery Electric Vehicle*, BEV) [3]. U relativno skoroj perspektivi očekuje se izjednačenje cijene konvencionalnih i BEV vozila, a neke analize taj trenutak predviđaju već oko 2025. godine [4]. Te analize se u predviđanjima oslanjaju na daljnje poboljšanje

karakteristika postojećih te razvoj novih tipova litij-ionskih baterija. Tako je Mercedes početkom 2022. godine predstavio model EQXX s baterijom temeljenom na silicijskoj anodi čiji je visoki specifični kapacitet, pored ostalih inovacija, omogućio proboj granice od 1.000 prijeđenih km s jednim punjenjem [5]. S druge strane, Toyota predvodi razvoj elektrolita u čvrstom stanju, manje zapaljive zamjene za trenutno korištene tekuće elektrolite, koja bi značajno unaprijedila sigurnost vozila, maksimalnu isporučivu snagu i životni vijek baterije [6].

Pored navedenih fundamentalnih istraživanja na tragu primjene novih materijala, značajan istraživački napor ka unaprjeđenju postojećih tipova baterija ulaže se na području razvoja sustava upravljanja baterijom (eng. *Battery Management System*, BMS). BMS je sastavni dio svakog većeg baterijskog paketa, s glavnom zadaćom osiguravanja optimalnog korištenja paketa u smislu postizanja većeg dometa i većih snaga uz minimizaciju utjecaja na životni vijek baterije. Primjerice, neke od najrizičnijih radnih točaka baterije nalaze se pri krajnjim stanjima napunjenosti (eng. *State-of-Charge*, SoC), gdje kristalne rešetke elektrodi trpe velika mehanička naprezanja i ekstremne električne potencijale koji ubrzavaju neke procese starenja. Stoga, kako bi se minimizirao rizik starenja a svejedno koristio maksimalan kapacitet baterije, potrebno je precizno i pouzdano poznavati varijable stanja baterije, poput SoC-a. Proces starenja su k tome mnogostruki, kompleksni i uzrokovani s mnogo parametara, što zadaće BMS-a čini još zahtjevnijima, a njegov razvoj izazovnijim.

Na slici 1.1 ilustrirani su glavni elementi modernog BMS-a. Snimljeni podaci o naponu, struji i temperaturi baterije koriste se prvo za estimaciju stanja i parametara njezinog nadomjesnog modela. Estimirani parametri najčešće su vezani uz nadomjesni model unutarnje impedancije ćelije, čije poznavanje se, uz mjerene veličine, potom koristi za preciznu estimaciju SoC-a, veličine koju u praksi nije moguće direktno mjeriti. Nabojski kapacitet baterije obično se estimira zasebnim estimatorom, zbog njegove značajno sporije dinamike u usporedbi s ostalim parametrima. Naime, promjena kapaciteta uzrokovana je samo procesima starenja dok se impedancijski parametri mijenjaju i sa SoC-em te temperaturom. Konačno, stanje zdravlja baterije (eng. *State-of-Health*, SoH) definira se kao normirana promjena nabojskog kapaciteta i/ili unutarnjeg otpora baterije (povezanog s procesima starenja), pa estimator SoH-a naprosto prati estimirane vrijednosti tih dvaju parametara [7].



Slika 1.1: Ilustracija glavnih elemenata BMS-a (prilagođeno na temelju ilustracije iz [8]).

Budući da se moderni baterijski paketi sastoje od mreže koju čini od nekoliko stotina pa do nekoliko tisuća ćelija (ovisno o kapacitetu ali i geometrijskom tipu ćelija), vrlo bitno je osiguravati njihov balans, odnosno jednaki SoC svih ćelija. Naime, kod nebalansiranog paketa, ćelija s najnižim kapacitetom određuje ukupni kapacitet baterije, jer se strujno opterećenje na izlaznim stezaljkama baterije jednoliko raspoređuje po ćelijama u slučaju jednakih unutarnjih otpora ćelija. U prisustvu velikih i dugotrajnijih temperaturnih gradijenata paketa, ili pak različitih stopa starenja pojedinih ćelija, situacija je još problematičnija jer se neravnoteža može progresivno povećavati tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja. Uzrok tomu su razlike u strujama samopražnjenja (struja naboja između elektrodi u uvjetima otvorenog kruga) i Coulombove korisnosti ćelija (različitog nabojskog kapaciteta fazi punjenja i pražnjenja) [9]. Sustav balansiranja, stoga, na aktivan ili pasivan način prenosi naboj iz ćelija s višim SoC-em u one s nižim.

Osim što prati starenje putem estimacije SoH-a, BMS može uključivati i implementaciju modela njegovog predviđanja u budućnosti (predikcije). Danas su poznati i relativno dobro istraženi glavni procesi starenja tipičnih litij-ionskih baterija, no fizikalni modeli tih procesa još uvijek su računalno prezahtjevni za izvođenje u stvarnom vremenu [10]. Modeliranje starenja za primjenu u stvarnom vremenu dijeli se stoga na dva istraživačka smjera: i) razvoj fizikalnih modela reduciranog reda [11] te ii) podacima vođeno (eng. *data-driven*) modeliranje temeljem regresijskih matematičkih modela i metoda strojnog učenja [12].

Konačno, estimator dostupne snage baterije koristi estimirane varijable stanja i predikciju SoH-a za procjenu iznosa snage koju je trenutno ili na nekom budućem vremenskom horizontu moguće dobiti iz baterije ili je pohraniti u nju. Ova procjena posebno je zanimljiva

kod hibridnih električnih vozila (HEV), čiji upravljački sustav raspolaže mogućnošću optimiranja tj. balansiranja eksploatacije konvencionalnog i električnog pogona. Kod BEV-ova, pak, balans performansi vozila i degradacije baterije još je bitniji s obzirom da je električni pogon jedini izvor snage, a baterije su u pravilu visokih kapaciteta, a time i cijene. Osim toga, većina modela BEV-a vozaču nudi mogućnost odabira načina vožnje u rasponu od ekonomičnog do sportskog, što se svodi na podešavanje spomenutog balansa [7], [9].

Ovaj rad fokusira se na razvoj estimatora istovremene estimacije stanja i parametara litij-ionske baterije BEV-a (elementi a), b) i c) sa slike 1.1) te podacima vođenog modela starenja te iste baterije (element g) sa slike 1.1). Balansiranje ćelija odnosi se više na projektiranje sustava energetske elektronike, te prelazi okvire ovog rada. S druge strane, estimacija preostale snage je dio svojevrsne nadređene upravljačke petlje koja veže algoritme razmatrane u ovom radu s upravljačkim strategijama vozila, pa je također van opsega ovog rada, ali može biti zanimljiva tema daljnjeg istraživanja.

1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Područje ovog istraživanja može se podijeliti u tri temeljne cjeline: i) modeliranje baterija, ii) estimacija stanja i parametara nadomjesnog modela baterije, te iii) podacima vođeno modeliranje starenja baterije. Pregled dosadašnjih spoznaja na predmetnom području dan je u narednim odjeljcima, zajedno s osvrtom na otvorena pitanja kao motivacije za istraživanja provedena u ovom radu.

1.2.1. Modeliranje baterija za potrebe estimacije varijabli stanja

Modeli baterije opisuju odziv izlaznog napona na ulaznu strujnu pobudu. S obzirom da su stope kemijskih reakcija ovisne o temperaturi putem tzv. Arrheniusove ovisnosti, temperatura se često uzima kao dodatna ulazna varijabla. Modeli baterija mogu se općenito podijeliti u tri klase: i) fizikalni (elektrokemijski) modeli, ii) modeli u obliku nadomjesnih električnih krugova te iii) podacima vođeni modeli. Fizikalni modeli temelje se na modeliranju dinamike kretanja naboja i mase te promjene potencijala u česticama elektrode, elektrolitu i na njihovoj granici [13]. Premda ovakve modele karakterizira visoka točnost, njihova računalna kompleksnost te puno slobodnih parametara za podešavanje ograničavaju im primjenu u upravljačkim sustavima vozila [14]. S druge strane, podacima vođeni modeli temelje se na apstraktnim regresijskim modelima, čiji se parametri podešavaju tehnikama strojnog učenja s obzirom na veliki broj unaprijed snimljenih vremenskih profila ulaznih i izlaznih varijabli

baterije. Iako su ovakvi modeli jednostavni za implementaciju i računalno učinkoviti, njihova točnost ovisi o količini unaprijed dostupnih eksperimentalnih podataka te nemaju mogućnost generalizacije van tipa baterije i radnog područja snimljenih podataka za koje su naučeni [15]. Modeli u obliku nadomjesnih električnih krugova (eng. *Equivalent-Circuit Model*, ECM) predstavljaju kompromis između prethodna dva pristupa, jer se temelje na računalno učinkovitim električnim krugovima čiji elementi ipak imaju određenu fizikalnu pozadinu, zadržavajući tako interpretabilnost modela. Zbog navedenih razloga, istraživanje je danas usredotočeno većinom na fizikalne modele i ECM-ove.

Temeljni fizikalni model litij-ionske ćelije je Doyle-Fuller-Newmanov (DFN) model [21], ponekad proširen i modeliranjem dinamike nabojnog dvosloja na granici čestice i elektrolita [16]. Premda visoko precizan i sveobuhvatan, ovaj model previše je složen za primjenu u stvarnom vremenu, zbog čega se istraživanja usredotočuju na reduciranje reda modela (eng. *Reduced Order Model*, ROM) [11]. Najjednostavniji ROM je tzv. jednočestični model (eng. *Single Particle Model*, SPM) koji cijelu elektrodu modelira kao jednu sfernu česticu, zanemarujući pritom dinamiku elektrolita [17], [18], iako postoje i verzije s uključenim elektrolitom (tzv. SPM_e) [19], [20]. Generalno govoreći, može se reći kako su SPM modeli, u usporedbi s DFN-om punog reda, zadovoljavajuće precizni samo pri nižim opterećenjima baterije [21]. Precizniji i obuhvatniji ROM-ovi dobivaju se tzv. impedancijskom metodom prijenosnih funkcija. DFN model punog reda prvo se linearizira, pa se temeljem lineariziranih jednadžbi izvode prijenosne funkcije za svaku elektrokemijsku varijablu od interesa. Prijenosne funkcije potom se pretvaraju u linearni, vremenski diskretni model u prostoru stanja [11], [21], [22]. Ovakvi modeli mogu postići visoku preciznost i generalizaciju uz ne odveć lošiju računalnu učinkovitost u odnosu na ECM-ove [17].

Svaki ECM sadrži tri temeljna elementa: i) zavisni naponski izvor, tzv. napon otvorenog kruga (eng. *Open-Circuit Voltage*, OCV), koji modelira ovisnost razlike potencijala elektrodi o SoC-u, odnosno OCV(SoC) karakteristiku; ii) serijski otpor; te iii) jedan ili više paralelnih RC članova. OCV(SoC) karakteristika vezana je dakle uz elektrokemijski potencijal materijala elektrodi, pa stoga predstavlja svojstvo tipa ćelije (njezine kemijske strukture), a ne nekog projektnog parametra. Primjerice, ćelija određenog tipa kemije može biti konstruirana na različite načine, postižući tako različite nazivne kapacitete, maksimalnu snagu, životni vijek i impedancijsku karakteristiku, ali imat će uvijek (približno) jednaku OCV(SoC) karakteristiku. Zato se ona često modelira kao unaprijed definirana i podešena tablica ili regresijski model, koji mogu uključivati i utjecaj temperature. Pregled različitih regresijskih

modela OCV(*SoC*) karakteristike za različite tipove ćelija može se pronaći u [10]. Neki modeli koriste dvije OCV(*SoC*) karakteristike, po jednu za svaku elektrodu. Kao takve, one bi se mogle nazvati i potencijali otvorenog kruga (eng. *Open Circuit Potential*, OCP), OCP(*SoC*), gdje se potencijal mjeri u odnosu na potencijal redukcije metala litija [23]. Njihovim kombiniranjem (točnije, oduzimanjem) dobiva se OCV(*SoC*) karakteristika.

Serijski otpor modelira omske padove napona uzduž ćelije, koji uključuju otpor elektrolita te strujnih kolektora. U najjednostavnijem ECM-u, onom prvog reda, serijski otpor dodatno obuhvaća i otpor prolasku naboja kroz tzv. dvosloj, tj. sloj razdvojenih naboja na kontaktu metalne čestice elektrode i elektrolita. Ovaj otpor karakterističan je po tome da se mijenja sa *SoC*-em baterije. U ECM-ovima višeg reda dvosloj se, zbog kapacitivnog djelovanja razdvojenih naboja koji ga tvore, modelira zasebnim RC članom brze dinamike [24]. Ostali RC članovi ECM-ova višeg reda modeliraju spori proces difuzije litija kroz čestice elektrodi te kroz elektrolit. Naime, impedancijski odziv elektrokemijske ćelije u kompleksnoj ravnini na vrlo niskim frekvencijama slični pravcu, odnosno impedancija u tom dijelu ima konstantnu fazu. Može se pokazati kako se takav odziv može modelirati s više (teorijski beskonačno) paralelnih RC članova, pa zbog toga ECM-ovi mogu biti visokog reda [23], [25]. Drugi način modeliranja ovakvog odziva su tzv. elementi konstantne faze (eng. *Constant Phase Element*, CPE). CPE-i nisu cijelog reda, odnosno potencija kompleksne frekvencije tih modela u Laplaceovoj (*s*)-domeni nije cijeli broj. Stoga, kako bi se takvi modeli moglo direktno koristiti, potrebno je primijeniti prilagođene tehnike modeliranja sustava razlomljenog reda [26].

Zaključno, može se reći kako svi parametri ECM-a imaju određenu fizikalnu interpretaciju. Međutim, veličine koje modeliraju ti parametri u stvarnosti ovise o *SoC*-u, temperaturi i *SoH*-u, a ECM inherentno ne uzima te ovisnosti u obzir (osim ovisnosti OCV-a o *SoC*-u) [11]. Zbog toga se generalizacija modela treba osigurati prethodnom identifikacijom te mapiranjem svih parametara s obzirom na utjecajne varijable. Međutim, takva identifikacija zahtijeva značajnu eksperimentalnu opremu, ali i dugačko vrijeme ispitivanja, pogotovo uzima li se u obzir starenje te ako se provodi u realističnim uvjetima vožnje. Alternativni način postizanja generalizacije modela jest kontinuirana ili povremena estimacija parametara u stvarnom vremenu i "automatska" adaptacija ECM-a.

1.2.2. Estimacija stanja i parametara baterije

Razni estimatori stanja i parametara baterije sa slike 1.1 izvode se općenito s različitim vremenima uzorkovanja. Naime, kapacitet baterije mijenja se znatno sporijom dinamikom od ostalih parametara, pa se njegov estimator izvodi na sporijoj vremenskoj skali od ostalih, brzih estimatora. Stoga je i ovaj odjeljak podijeljen na pregled metoda izvedbe brzih estimatora SoC-a i parametara ECM-a te sporog estimatora kapaciteta baterije.

Brzi estimator koristi se za estimaciju SoC-a te odabranih parametara baterije, najčešće onih vezanih uz njezin unutarnji otpor. Takvi estimatori općenito se mogu podijeliti u dvije skupine: i) rekurzivni algoritmi temeljeni na nadomjesnom modelu baterije, te ii) podacima vođeni estimatori. S obzirom na dostupnost velikog broja različitih nadomjesnih modela baterije i široko etablirano područje algoritama rekurzivnog filtriranja, potonji pristupi ipak su znatno manje istraživački zanimljivi, no ne i zanemareni [27]–[29]. Nadomjesni modeli u rekurzivnim algoritmima najčešće su ECM-ovi, zbog kompromisa koji nude između preciznosti i interpretabilnosti s jedne te računalne učinkovitosti s druge strane. No, kako je spomenuto u prethodnom odjeljku, ECM često nije moguće eksperimentalno parametrirati u svim radnim točkama SoC-a, temperature i stupnja starenja, pa estimator temeljen na ECM-u obično uključuje i istovremenu estimaciju nekih parametara modela. S obzirom da je najčešći izbor ECM prvog reda, ti parametri su serijski otpor te polarizacijski članovi RC člana difuzije. OCV(*SoC*) karakteristika i dalje je tablica [30], odzivna površina (trodimenzionalna tablica koja, osim SoC-a, uključuje i temperaturu [31]) ili pak regresijski model koji se podešava van [32] ili u stvarnom vremenu [33], [34]. U dostupnoj literaturi nije pronađen estimator koji OCV(*SoC*) karakteristiku estimira istovremeno s impedancijskim parametrima, kao integralni dio estimatora parametara ECM-a. Stoga se u ovom se radu upravo predlaže proširenje brzog estimatora impedancijskih parametara sa slike 1.1a s estimacijom parametara regresijskog modela OCV(*SoC*) karakteristike.

Od estimacijskih algoritama filtriranja, najčešće se koriste nelinearne verzije Kalmanovih filtara (KF), poput proširenog KF-a (eng. *Extended Kalman Filter*, EKF) [35] ili KF-a temeljenog na sigma točkama (eng. *Sigma-Point Kalman Filter*, SPKF) [36]. S druge strane, razmatraju se i primjene čestičnog filtra (eng. *Particle Filter*, PF) [37], no prevelika računalna kompleksnost takvog algoritma najčešće nije pogodna za primjenu u stvarnom vremenu. K tome, u slučaju dostupnosti više razine računalne snage, može biti prikladnije primijeniti neki standardniji filtar, a višak računalne snage iskoristiti za korištenje složenijeg i preciznijeg

modela (primjerice, fizikalnog modela) na kojemu će se temeljiti taj filtar. Fizikalni modeli imaju inherentno modelirane ovisnosti parametara o SoC-u i temperaturi, ali ne i o starenju baterije. Parametri se s obzirom na starenje mogu adaptirati ili proširenjem fizikalnim modelima posrednih reakcija starenja [38] ili pak njihovom istovremenom estimacijom sa SoC-em, kao u slučaju ECM-a. U potonjem pristupu najviše se koriste jednostavniji, SPM modeli [18], [20], no zanimljiv je i pristup iz [39] u kojem autori unaprijed podešavaju nekoliko preciznijih ROM-ova baterije za različite stupnjeve starosti, pa tijekom životnog vijeka baterije aktiviraju odgovarajuće modele. Modeli se aktiviraju procjenom sličnosti trenutno snimljenih naponskih odziva i naponskih odziva kandidiranih modela, a procjena se provodi koristeći tzv. interakcijski višemodelski KF (eng. *interacting multi-model Kalman filter*).

Problem kod estimacije kapaciteta predstavlja definicija matematičkog modela kapaciteta putem SoC-a. Naime, nabojski kapacitet baterije računa se kao omjer naboja baterije povučenog do određene razine pražnjenja (SoC-a) i posljedične promjene SoC-a tijekom istog vremena. Nadalje, s obzirom da SoC nije mjerljiva veličina, nego se estimira s određenom nesigurnošću, dolazi do potencijalno problematične pozitivne povratne veze estimacije (vidi povratnu vezu između estimatora na slikama 1.1b i 1.1c). Tako su rezultati estimacije kapaciteta u literaturi vrlo dobri kada se SoC pretpostavi točnim [40], no kada se kapacitet estimira istovremeno sa SoC-em, mogu se primijetiti spora konvergencija ili relativno velike oscilacije u ustaljenom stanju [41]–[45]. Problem je još izraženiji kada se uz SoC uključi i estimacija ostalih parametara ECM-a, jer nepouzdanost estimiranih parametara smanjuje pouzdanost estimacije SoC-a.

U ovom radu predlaže se stoga metoda adaptivne sprege estimatora kapaciteta na sporijoj te estimatora SoC-a i parametara ECM-a na bržoj vremenskoj skali. Metoda je podijeljena u dva međusobno spregnuta dijela: i) procjena doprinosa nesigurnosti estimacije pojedinih parametara ECM-a ukupnoj nesigurnosti estimacije SoC-a i uzimanje te nesigurnosti u obzir adaptacijom mjernog šuma estimatora kapaciteta; te ii) adaptacija procesnog šuma SoC-a temeljem estimirane nesigurnosti kapaciteta. Na ovaj način estimatori su statistički spregnuti putem estimiranih nesigurnosti, a ne samo srednjih vrijednosti kao u ostalim pristupima u dostupnoj literaturi.

1.2.3. Podacima vođeno modeliranje starenja baterija

Starenje baterije podrazumijeva neželjene elektrokemijske procese, tzv. popratne reakcije (eng. *side reactions*) koje konzumiraju litij, ali ne sudjeluju u korisnoj, reverzibilnoj pohrani naboja u smislu da se pohranjeni naboj može ponovno iskoristiti, tj. *isprazniti*. Pojava i kumulativni učinak tih reakcija očituju se u promjeni parametara modela baterije, a najčešći parametri čija promjena se prati u svrhu praćenja starenja jesu nabojski kapacitet i unutarnji otpor baterije (serijski otpor kada se radi o ECM-ovima). Model starenja može se koristiti za estimaciju trenutnog kapaciteta, umjesto filtra temeljenog na nadomjesnom modelu. No, može se koristiti i za predviđanje starenja, kao kratkoročnu procjenu utjecaja trenutnog zahtjeva za snagom na starenje baterije (vidi diskusiju oko estimatora preostale snage sa slike 1.1g) ili pak dugoročnu procjenu preostalog životnog vijeka baterije (eng. *Remaining Useful Life*, RuL).

Podacima vođeni pristup modeliranju temelji se na apstraktnim matematičkim modelima s većim brojem ulaznih značajki (prediktora), koje se proračunavaju temeljem velikog broja dostupnih podataka. Točnost tih modela uvjetovana je u prvom redu opsegom i bogatstvom dostupnih podataka, odnosno širinom područja radnih točki koje pokriva. Sam model čine linearne ili nelinearne kombinacije značajki, gdje se potonji modeli podešavaju tehnikama strojnog učenja poput umjetnih neuronskih mreža ili pak neparametarskih metoda poput Gaussovih procesa.

Autori u [46] i [47] koriste neuronske mreže tzv. dugačke kratkotrajne memorije (eng. *Long Short-Term Memory*, LSTM), koje spadaju u kategoriju povratnih neuronskih mreža (eng. *Recurrent Neural Network*, RNN) optimiranih za modeliranje i predikciju vremenskih profila. U navedenim referencama radi se o profilima kapaciteta dobivenih laboratorijskim terećenjem 48 nezavisnih ćelija konstantnim profilima struje pražnjenja i punjenja, pri čemu je kapacitet u [46] estimiran nakon svakog opterećenog ciklusa. Problem je što s obzirom na vrlo malu promjenu kapaciteta između uzastopnih ciklusa pražnjenja, pogreške estimacije mogu biti relativno visoke, što neizbježno utječe na kvalitetu modela starenja. U [47] je, stoga, kapacitet identificiran preciznijim eksperimentima sporog pražnjenja (tj. pražnjenja vrlo niskom strujom opterećenja) baterije po cijelom rasponu SoC-a. No, ti eksperimenti su vremenski zahtjevni, pa su provedeni rijetko (svakih 160 ciklusa), a vrijednost kapaciteta u ostalim ciklusima dobivena je interpolacijom točaka mjerenog kapaciteta. Pritom interpolacija može ponovno unijeti relativno velike pogreške predviđanja kapaciteta. Također, konstantni profili

terećenja ne mogu pokriti stvarne radne uvjete baterije električnog vozila, što može utjecati na točnost predviđanja kapaciteta za stvarne primjene.

S druge strane, u radu [48] stvarna eksploatacija baterije imitirana je profilima kreiranim nasumičnim odabirom odsječaka konstantne struje, dok je kapacitet dobiven eksperimentalnom karakterizacijom svakih 50 opterećnih ciklusa. Dio od ukupno 26 ispitnih ćelija terećen je na sobnoj temperaturi, a ostatak na temperaturi od 40 °C. Cijeli skup pritom korištenih podataka dostupan je na poveznici [49]. Razvijeni model starenja temeljen je na Gaussovim procesima, a modelira promjenu kapaciteta između dvije karakterizacije (svakih 50 opterećnih ciklusa) temeljem sljedećih značajki tog perioda: ispražnjenog naboja, proteklog vremena, vremena provedenog pod različitim strujnim razinama te pod određenim temperaturama. Precizna karakterizacija eliminira pogrešku estimacije kapaciteta, ali relativno dugački periodi između dvije karakterizacije mogu filtrirati neke značajke ciklusa koje utječu na ubrzano starenje, smanjujući tako osjetljivost modela i raznolikost značajki.

Eksperimenti s identičnim profilima struje pražnjenja (4C, tj. 4 puta više od nabojskog kapaciteta svedenog na Ampere, na 30 °C), ali različitih snaga punjenja, na 169 ćelija i tijekom 96.000 ciklusa korišten je kao podatkovni skup u [50] (podaci su javno dostupni na poveznici [51]). Umjesto promjene kapaciteta, model starenja predviđa ukupan broj ciklusa koji će baterija isporučiti do kraja životnog vijeka. U tu svrhu analizira se promjena karakteristike $Q(U_b)$ u 100-tom u odnosu na 10-i ciklus, gdje $Q(U_b)$ predstavlja inverznu funkciju snimljenog napona pražnjenja u odnosu na ispražnjeni naboj. Drugim riječima, značajke modela temelje se na statističkim pokazateljima funkcije $\Delta Q(U_b) = Q_{100}(U_b) - Q_{10}(U_b)$. Kao i u radu [48], horizont na kojem se računa promjena, odnosno utjecaj starenja, je velik (ovdje 90 ciklusa) što može filtrirati neke značajke. Dodatno, karakteristike $Q(U_b)$ moguće je konzistentno uspoređivati samo u ovako regularnim, pojednostavljenim pražnjenjima, koja ne odražavaju stvarnu primjenu u vozilima.

Sličan pristup korišten je u radu [52] u kojem autori analiziraju profile punjenja za koje se očekuje da su većinski provedeni u jednakim uvjetima. Analizira se 11.000 profila punjenja stvarnih vozila, voženih u stvarnim vožnjama a značajke regresijskog modela čine statistički pokazatelji krivulja tzv. inkrementalnog kapaciteta (eng. *Incremental Capacity*, IC), dQ/dt . Kao pokazatelj starenja, odnosno izlaz modela, koristi se kapacitet estimiran u BMS-u vozila što ponovno unosi inherentnu pogrešku estimacije u točnost treniranog modela starenja, kao i u slučaju radova [46] i [47]. Naime, u tim radovima radi se o laboratorijskim terećenjima,

nasuprot stvarnim vožnjama iz [52], no vrijednost kapaciteta svakog ciklusa također je dobivena estimacijom (točnije, interpolacijom snimljenih vrijednosti).

Podaci sa stvarnih vozila koriste se i u [53]. Zbog velikog skupa vremenskih profila, podatkovni skup flote od 7.300 utičnih HEV (PHEV) pohranjen je u obliku sljedećih histograma: 2D histograma ispražnjenog naboja na različitim temperaturama i SoC-evima, 1D histograma dubine pražnjenja (eng. *Depth-of-Discharge*, DoD) i trominutnog RMS-a struje (eng. *Root Mean Square*), te 2D histograma napunjenog naboja i struje punjenja. Ostali podaci uključuju vremena trajanja parkiranja na različitim temperaturama i SoC-evima, te ukupno vrijeme korištenja baterije. Kao izlaz modela koristi se estimirani SoH s BMS-a, što, kao i u prošlom slučaju, unosi pogrešku estimacije u model starenja.

Valjda dodati kako, pored navedenih poveznica, postoji još nekoliko javno dostupnih baza podataka eksperimentalnog starenja litij-ionskih ćelija, čiji pregled se može pronaći na poveznici [54].

Temeljem izloženog pregleda istraživanja može se reći kako se podacima vođeno modeliranje starenja eksperimentalno terećenih baterija svodi na kompromis između preciznosti određivanja dinamike starenja (tj. promjene kapaciteta) i rezolucije ciklusa na temelju kojih se proračunavaju prediktori starenja. Naime, kapacitet nije praktično mjeriti nakon svakog ciklusa, ali je i promjena kapaciteta nakon svakog ciklusa jako mala, utječući tako na omjer signala i šuma mjerenja kapaciteta. Zato se pouzdana promjena kapaciteta dobiva mjerenjem sa širim uzorkovanjem u smislu broja ciklusa između svake karakterizacije. S druge strane, značajke koje se računaju temeljem većeg broja ciklusa imaju problem inherentnog usrednjavanja koje filtrira proračunate značajke u odnosu na značajke koje se izračunaju nakon svakog ciklusa.

U ovom je radu stoga primijenjen fundamentalno drugačiji pristup koji se temelji na snimljenim ulaznim podacima stvarne vožnje (struji i temperaturi baterije) te simulaciji starenja baterije temeljem njenog fizikalnog modela. Time se dobiva detektabilna promjena kapaciteta nakon svakog ciklusa, a pritom se koriste stvarni, tj. snimljeni operetni profili baterije EV-a. Preciznije, temeljem snimljenih podataka stvarne gradske vožnje električnog mopeda tijekom skoro 10.000 prijeđenih km, generira se još širi skup opterećenih ciklusa kojima se pobuđuje fizikalni DFN simulacijski model punog reda. Model je implementiran u programskom alatu GT-Autolion [55], koji, pored fizikalnog DFN modela, uključuje i fizikalne modele dva najznačajnija procesa starenja litij-ionskih ćelija s grafitnom anodom:

stvaranja tzv. sloja na sučelju čvrste tvari i elektrolita (eng. *Solid-Electrolyte Interface*, SEI) te platiniranja litija (eng. *lithium plating*, LPL) [56]. S obzirom na različitu prirodu ovih dvaju procesa, predložena su dva odvojena podatkovna modela starenja, odnosno promjene kapaciteta nakon *svakog* ciklusa. Ovi modeli se temelje na različitim podskupovima značajki, koje su statistički izdvojene iz šireg skupa od preko 50 kandidiranih značajki opteretnih ciklusa. Iako predložena metodologija ne uzima u obzir ostale procese starenja, uključujući i mehanička naprezanja baterije, ipak omogućava konzistentan pristup modeliranju odabranih procesa starenja te izdvajanja značajki koje utječu na ubrzanje dinamike tih procesa. Naravno, točnost podacima vođenog modela starenja razvijenog predloženom metodologijom u konačnici je ograničena kvalitetom referentnog fizikalnog modela kojim se generiraju simulirani profili starenja baterije, slično kao što je točnost podacima vođenih modela u izdvojenim radovima iz literature ograničena pogreškom estimacije kapaciteta baterije. No, modeli punog reda za SEI i LPL procese detaljno su istraženi u literaturi i mogu se smatrati vrlo točnima [9], [10], [56], u najmanju ruku za pouzdano određivanje skupa relevantnih ulaznih značajki i strukture modela. Time se predložena metodologija može jednostavno prilagoditi i primijeniti na svaki proces starenja za koji postoji pouzdani računalni simulacijski model. Iako snimljene vožnje električnog mopeda od 10.000 km nisu bile dovoljne za mjerljivu promjenu nabojnog kapaciteta (zbog konzervativnih limita maksimalne snage mopeda, snage i maksimalnog napona punjenja), vrijedi spomenuti kako korišteni modeli starenja, simulirani preko snimljenih 10.000 km vožnje mopeda, također nisu pokazali znatniji pad kapaciteta. Time se može zaključiti kako postoje naznake validacije korištenih modela starenja.

1.3. Hipoteza

Temeljna hipoteza rada je da se na temelju modela u obliku nadomjesnog električnog kruga može projektirati precizan i stabilan algoritam estimacije stanja napunjenosti i preostalog kapaciteta za rad u stvarnom vremenu i da se parametri tog modela mogu automatski adaptirati prema stanju napunjenosti, temperaturi i stupnju starenja baterije, te da se na temelju prikladno odabranog skupa statističkih značajki opteretnih ciklusa stvarne vožnje može izvesti podacima vođen model starenja baterije.

Cilj predloženog istraživanja je projektiranje algoritma estimacije ključnih stanja i parametara baterijskog paketa malog električnog vozila za rad u stvarnom vremenu, te tvorba modela

starenja baterije na temelju procijenjenih pokazatelja starenja za potrebe predviđanja preostalog životnog vijeka baterije u stvarnom vremenu.

1.4. Pregled strukture rada

Kroz devet poglavlja, uključujući uvod i zaključak, rad prikazuje opće karakteristike, postupak projektiranja i pristupe modeliranju litij-ionskih ćelija, eksperimentalni i simulacijski postav korišten u istraživanju, matematički prikaz dvije nelinearne inačice Kalmanovog filtra, estimator stanja i parametara ECM-a prvog reda uključujući i nabojski kapacitet, te podacima vođen model starenja baterije. U nastavku je dan kratak pregled sadržaja svakog poglavlja.

Drugo poglavlje: *Općenito o litij-ionskim baterijama.* Dan je kratak opis principa rada i najčešćih tipova litij-ionskih baterijskih ćelija s obzirom na kemijsku strukturu elektrodi. Potom su definirani osnovni, karakteristični pojmovi iz predmetnog područja. Konačno, opisan je postupak projektiranja ćelije i dani rezultati numeričkog projektiranja tri tipa komercijalno najkorištenijih ćelija (C-NMC, C-LFP i LTO-NMC).

Treće poglavlje: *Modeliranje litij-ionskih baterija.* Osnovne razlike i fizikalna ograničenja projektiranih tipova ćelija iz drugog poglavlja ilustrirane su odzivima potencijala otvorenog kruga svake elektrode, dobivenim iz baze podataka programskog alata GT-Autolion, a potom i odzivima njihove razlike u vidu OCV(*SoC*) karakteristike. Potom su predstavljeni fizikalni modeli baterija u dvije oprečne varijante: SPM i DFN. C-NMC ćelija, koja po kemijskom sastavu odgovara ćelijama iz korištenog vozila, implementirana je nadalje u GT-Autolionu kao detaljni fizikalni DFN model. Potom je simuliran identifikacijski eksperiment elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), a dobiveni frekvencijski odziv impedancije korišten je za ilustraciju kvalitete modeliranja različitih ECM-ova, te za odabir ECM-a koji će biti korišten za razvoj estimacijskog algoritma iz šestog poglavlja. Na kraju poglavlja opisani su fizikalni modeli SEI i LPL procesa starenja, kao i empirijski model mehaničkog starenja, tzv. izolacije aktivnog materijala. Ovi modeli koriste se u osmom poglavlju kao referentni modeli za simulaciju starenja i generiranje podataka za učenje podacima vođenog modela starenja.

Četvrto poglavlje: *Eksperimentalni i simulacijski postav.* Prvo su dane osnovne karakteristike eksperimentalnog postava ovog rada, kojeg predstavlja električni moped opremljen namjenskim mjernim i telemetrijskim sustavom. Potom su opisana dva

karakteristična eksperimenta kojima su van realnog vremena identificirani neki od ključnih parametara nadomjesnog modela baterije mopeda: OCV(*SoC*) karakteristike, omskog otpora i polarizacijske vremenske konstante difuzije iona litija u čestice aktivnog materijala. Ovi parametri koriste se u svrhu eksperimentalne validacije estimatora razvijenih u sedmom i osmom poglavlju. Konačno, predstavljena su simulacijska okruženja korištena u ostatku rada, koja uključuju GT-Autolion primijenjen za simulaciju fizikalnih modela baterije te SimulationX korišten za simulaciju ECM-a prvog reda.

Peto poglavlje: *Kalmanov filter*. Izvedeni su osnovni koraci sekvencijalnog Gaussovog zaključivanja te primijenjeni na linearni model u prostoru stanja kako bi se dobila izvorna verzija Kalmanovog filtra (KF). Potom su predstavljena i međusobno uspoređena dva načina pristupa linearizaciji modela u stohastičkom okruženju, koji rezultiraju dvjema najčešće korištenim verzijama nelinearnog KF-a: proširenim KF-om (EKF) i KF-om temeljenim na sigma točkama (SPKF). Nadalje, predstavljeni su koncept i odgovarajući izrazi vezani uz dualnu estimaciju stanja i parametara modela, tj. dualni EKF. Na kraju poglavlja opisan je pristup analizi osmotrivosti parametara nelinearnih sustava, koji je korišten u ovom radu.

Šesto poglavlje: *Istovremena estimacija stanja i parametara*. Prvo je predložen pristup analizi osmotrivosti pojedinih impedancijskih parametara ECM-a. Glavni nalazi analize osmotrivosti potvrđeni su ispitivanjem inicijalnog DEKF-a koji objedinjuje estimaciju *SoC*-a i impedancijskih parametara te podrazumijeva poznavanje točne OCV(*SoC*) karakteristike. Estimator se parametrira s pogreškom u OCV karakteristici te se ukazuje na posljedično osjetan pad kvalitete estimacije, čak i u slučaju kada je unesena OCV pogreška vrlo niska. Ovaj je nalaz poslužio kao motivacija za proširenje parametarskog dijela DEKF-a estimacijom parametara regresijskog modela OCV(*SoC*) karakteristike, s ciljem povećanja ukupne točnosti estimatora. Konačno, tako prošireni estimator provjeren je s obzirom na eksperimentalno snimljene odzive baterije električnog mopeda. Provjera je provedena temeljem usporedbe temperaturnih korelacija estimiranih parametara s korelacijama izvučenim iz laboratorijskih rezultata iz literature, kao i usporedbom s identificiranim parametrima iz četvrtog poglavlja.

Sedmo poglavlje: *Adaptivna estimacija nabojskog kapaciteta*. Opisan je model kapaciteta kao omjer isporučenog ili primljenog naboja baterije i razlike *SoC*-a na krajevima intervala na kojem je taj naboj izračunat. Priroda modela, kao i vrlo spora dinamika promjene kapaciteta baterije, motivira izvršavanje estimatora kapaciteta na sporijoj vremenskoj skali od one

vezane uz estimator ostalih parametara ECM-a. Zbog izrazitije nelinearnosti modela kapaciteta u usporedbi s ECM-om, u svrhu estimacije kapaciteta predloženo je korištenje SPKF-a. Potom su diskutirani problemi koji mogu nastati zbog spregnute estimacije kapaciteta i SoC-a. Temeljem zaključaka diskusije, predložen je i matematički izveden mehanizam adaptivne sprege estimatora na različitim vremenskim skalama. Cilj predložene metode jest uspostavljanje statističke sprege dvaju estimatora, u kojoj oni, pored očekivanih vrijednosti estimiranih parametara u klasičnom pristupu, razmjenjuju i estimirane varijance. Tako se dio matrice kovarijanci procesnog šuma brzog estimatora (tj. DEKF-a) adaptira estimiranom varijancom kapaciteta, dok se varijanca mjernog šuma sporog SPKF estimatora kapaciteta adaptira estimiranom varijancom SoC-a. Pritom je varijanca SoC-a proračunata uzevši u obzir i utjecaj pogrešaka estimacije parametara estimiranih brzim DEKF-om. Adaptivno spregnuti estimatori detaljno su simulacijski ispitani uz primjenu ECM-a kao i fizikalnog DFN modela, uključujući i slučaj provjere praćenja simuliranog starenja baterije. Konačno, sveukupni estimator provjeren je i s obzirom na eksperimentalne podatke baterije električnog mopeda, a estimirani kapacitet uspoređen je s onim eksperimentalno identificiranim u četvrtom poglavlju.

Osmo poglavlje: *Podacima vođeno modeliranje starenja.* U ovom poglavlju predložen je postupak tvorbe podacima vođenih modela dva najznačajnija procesa starenja litij-ionskih baterija s grafitnom anodom, koji se odnose na stvaranje SEI sloja i platiranje litija (LPL). Postupak se temelji na eksperimentalno snimljenim ulaznim podacima modela i fizikalno-simuliranom procesu starenja baterije. Prvo su opisani snimljeni opteretni ciklusi baterije električnog mopeda, temeljem kojih je sintetiziran širi skup ciklusa korištenih za simulaciju SEI i LPL procesa starenja u stvarnim uvjetima vožnje mopeda i punjenja baterije. Potom su iz širokog skupa kandidiranih značajki simuliranih opteretnih ciklusa izdvojene one najsignifikantnije s obzirom na kvalitetu opisa pada kapaciteta pod utjecajem razmatranih procesa starenja. Razmatrani procesi starenja temeljno se razlikuju po dinamici djelovanja tijekom životnog vijeka baterije. Naime, SEI sloj kontinuirano raste, a stopa rasta smanjuje se tijekom cijelog životnog vijeka, dok se, s druge strane, LPL javlja u kasnijim fazama životnog vijeka, a karakterizira ga autokatalitična priroda, odnosno ubrzavanje stope procesa nakon svake aktivacije. Opisana priroda oba procesa uzeta je u obzir kod dizajna strukture modela, ali i kandidiranja značajki opteretnih ciklusa. Konačno, postavljeni su modeli oba procesa starenja, temeljeni na izdvojenim značajkama, te njihovo objedinjavanje u ukupni model

starenja, koji u konačnici uključuje i empirijski model AMI procesa starenja, opisan u trećem poglavlju.

2. Općenito o litij-ionskim baterijama

U ovom poglavlju dane su osnovne informacije o litij-ionskim baterijama. Prvo su kratko opisani princip rada i sastavni dijelovi ćelije. Potom su definirani osnovni pojmovi koji se koriste u ostatku rada, te je dan pregled i usporedba najčešćih tipova litij-ionskih ćelija. Konačno, opisan je postupak projektiranja ćelije u svrhu tvorbe njezinog fizikalnog simulacijskog modela.

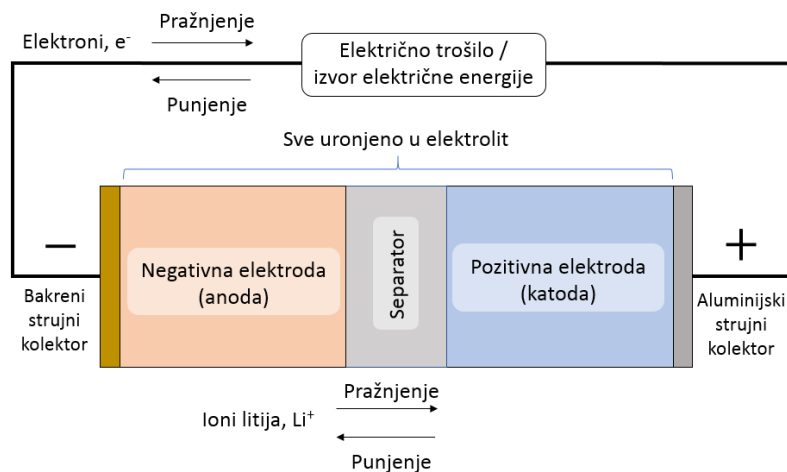
2.1. Princip rada

Litij-ionske ćelije koriste tzv. interkalacijske (eng. *intercalation*) materijale koji litij pohranjuju unutar kristalne rešetke, bez klasične elektrokemijske reakcije karakteristične za većinu ostalih elektrokemijskih ćelija. Štoviše, klasična reakcija je nepoželjna jer dovodi do trajnog (ili barem dugotrajnijeg) gubitka litija koji više nije raspoloživ za korisnu pohranu naboja. Drugim riječima, takve reakcije klasificiraju se pod procese starenja baterije. Mehanizam interkalacije dovodi do manje i uniformnije promjene volumena elektrodi (nema tzv. dendrita koji mogu uzrokovati unutarnji kratki spoj), što omogućava veće gustoće energije i dulji životni vijek baterije [11].

Kada se materijal s litijem interkaliranim u kristalnu strukturu uroni u otopinu koja je električki vodljiva za pozitivne naboje (tzv. elektrolit), dio litija se ionizira: otpušteni elektron postaje slobodan, a preostali ion litija otapa se u elektrolitu. S obzirom da time elektrolit postaje pozitivno nabijen, a elektroda negativno nabijena, nakon uspostave ravnoteže stvara se tanak sloj razdvojenih naboja na kontaktu elektrode i elektrolita, tzv. dvosloj (eng. *double layer*) [57]. Napon između slojeva dvosloja teško je mjeriti, pa se on izražava kao potencijal u odnosu na neki referentni potencijal. U slučaju litij-ionskih ćelija, referenca je tzv. redukcijski potencijal metala litija, odnosno potencijal pri kojemu spontano dolazi do reakcije $Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$ (ili, skraćeno, potencijal u odnosu na Li/Li^{+}) [11]. Taj potencijal mjeri se tako da se fizički konstruira ćelija u kojoj je pozitivna elektroda materijal čiji potencijal se želi izmjeriti, dok negativnu elektrodu čini metal litija.

Materijali elektrodi stoga se biraju tako da njihova razlika potencijala u odnosu na Li/Li^{+} bude što veća. Općenita struktura litij-ionske ćelije skicirana je na slici 2.1. Materijal s višim

potencijalom naziva se katodom, odnosno pozitivnom elektrodom, a materijal s nižim potencijalom anodom, odnosno negativnom elektrodom¹. Kako ne bi došlo do kontakta dviju elektrodi (tj. do unutarnjeg kratkog spoja), one su unutar ćelije razdvojene separatorom, poroznim materijalom dovoljno sitnih pora da ne propušta čestice materijala elektrodi, a dovoljno širokih da dopusti slobodno kretanje iona litija. Obje elektrode zajedno su sa separatorom uronjene su u elektrolit koji omogućava provođenje iona. Obično se radi o otopini na bazi litija (npr. litij heksafluorofosfat, LiPF_6) otopljenoj u organskom otapalu (npr. etilen karbonat, EC), ali može biti i u čvrstom stanju (tzv. litij-polimerska ili Li-Po ćelija).



Slika 2.1: Opća ilustracija strukture litij-ionske ćelije.

Elektrode su na vanjski električni krug spojene strujnim kolektorima. Prilikom zatvaranja vanjskog kruga električnim trošilom, započinje pražnjenje ćelije. Pod utjecajem električnog polja, atomi na površini anode otpuštaju elektrone u električni krug, a anoda nakratko postaje električki pozitivno nabijena. Kako bi se vratila električna neutralnost, ioni litija, interkalirani u kristalnu rešetku anode, prolaze kroz dvosloj i otapaju se u elektrolitu:



Katoda ima veći potencijal od anode, pa privlači elektrone iz vanjskog kruga i time nakratko postaje električki negativno nabijena. Ponovno, kako bi se neutralizirao negativni naboj nastao dospijećem elektrona, ioni litija najbliži površini katode iz elektrolita prolaze kroz dvosloj i interkaliraju u kristalnu strukturu katode:



¹ Preciznije govoreći, pozitivna elektroda je katoda prilikom pražnjenja ćelije, a anoda prilikom punjenja, a isto vrijedi i za negativnu elektrodu: ona je anoda prilikom pražnjenja, a katoda prilikom punjenja. No, u literaturi je uvažena nomenklatura iz glavnog teksta, odnosno ona referentna za pražnjenje ćelije.

Opisanim kretanjem iona litija iz anode i u katodu, nastaje razlika u prostornoj koncentraciji litija u elektrolitu: bliže anodi koncentracije raste, a pada u blizini katode. Nastojeći izjednačiti koncentraciju, ioni litija se procesom difuzije kroz elektrolit kreću u smjeru katode. Na sličan način se interkalirani ioni litija kreću i unutar čestice, što se ilustrira SPM modelom u poglavlju 3.

Obrnuti mehanizam vrijedi za proces punjenja ćelije, odnosno zatvaranja vanjskog električnog kruga izvorom električnog polja. Pod utjecajem tog polja, katoda otpušta elektrone u vanjski krug i ione litija u elektrolit, a anoda privlači elektrone i interkalira ione litija iz elektrolita. Ioni se unutar elektrolita ponovno difuzijom kreću vođeni gradijentom koncentracije.

2.2. Osnovni pojmovi

Osnovni pojmovi koji se učestalo koriste u ostatku rada definirani su kako slijedi.

- Ćelija (članak) je temeljna jedinica baterije (slika 2.1).
- Nabojski kapacitet je količina naboja (iona litija) koju ćelija može kontinuirano pohraniti u procesu punjenja i pružiti je vanjskom krugu u procesu pražnjenja.
- Energetski kapacitet je energija koju ćelija može pohraniti u elektrokemijskom obliku. Nabojski kapacitet materijala definiran je fizičkim mjestima za ione litija u kristalnoj rešetki, dok je energetski kapacitet dodatno definiran i njegovim Li/Li^+ potencijalom.
- Baterija (ili baterijski paket) je skup ćelija međusobno električki povezanih u svrhu povećanja ukupnog nabojskog i/ili energetskog kapaciteta.
- Specifična energija i specifični kapacitet su količina energije ili naboja koja se može pohraniti po jedinici mase ćelije (precizniji, ali rjeđe korišteni naziv je gravimetrijska gustoća energije, odnosno kapaciteta).
- Volumetrijska gustoća (često se naziva samo „gustoćom“) energije ili kapaciteta je količina energije, odnosno naboja, koja se može pohraniti po jedinici volumena ćelije.
- C razina (eng. *C-rate*) je mjera relativne struje baterije. To je struja kojom se baterija dovodi od potpuno napunjenog do potpuno ispražnjenog stanja tijekom točno jednog sata. Primjerice, za bateriju nabojskog kapaciteta 50 Ah, 1C struja iznosi 50 A.
- Stehiometrijski omjer x je relativna popunjenost kristalne rešetke materijala elektrode. $x = 100\%$ znači da je rešetka potpuno popunjena, a $x = 0\%$ označava da u njoj nema pohranjenog niti jednog iona litija. Stehiometrijski omjeri su različiti za svaku

elektrodu ćelije u određenom trenutku, tako da je uvriježeno sa x označavati stehiometrijski omjer katode, a sa y anode.

- Stanje napunjenosti (eng. *State-of-Charge*, SoC) je također relativna popunjenost kristalne rešetke, ali unutar dopuštenih stehiometrijskih granica. Naime, prepunjene ili previše ispražnjene kristalne rešetke uzrokuju velika mehanička naprezanja i ekstremne električne potencijale, pa su, zbog očuvanja zdravlja baterije, dopušteni stehiometrijski omjeri elektrodi često manji od 100%, odnosno veći od 0%. Stoga vrijednosti $SoC = 0\%$ i $SoC = 100\%$ odgovaraju stehiometrijskim omjerima $x = x_{min}$, odnosno $x = x_{max}$, gdje vrijedi $x_{min} > 0\%$ i $x_{max} < 100\%$. Više o definiciji SoC-a daje se u poglavlju 3.

Nabojski kapacitet u praksi se definira po rasponu SoC-a, a ne na cijelom stehiometrijskom području. Naime, ako bi se definirao potonjim načinom, tada u stvarnom korištenju baterija nikada ne bi isporučila nazivni kapacitet jer najniži i najviši stehiometrijski omjeri nisu dopušteni. Ako bi se pak izbjegla ograničenja stehiometrijskih omjera, tada bi baterija mogla isporučiti deklarirani kapacitet, ali pod cijenom smanjenja njezinog životnog vijeka. Valja dodati kako x_{min} i x_{max} svake elektrode moraju biti podešeni tako da su rezultatni nabojski kapaciteti obje elektrode jednaki.

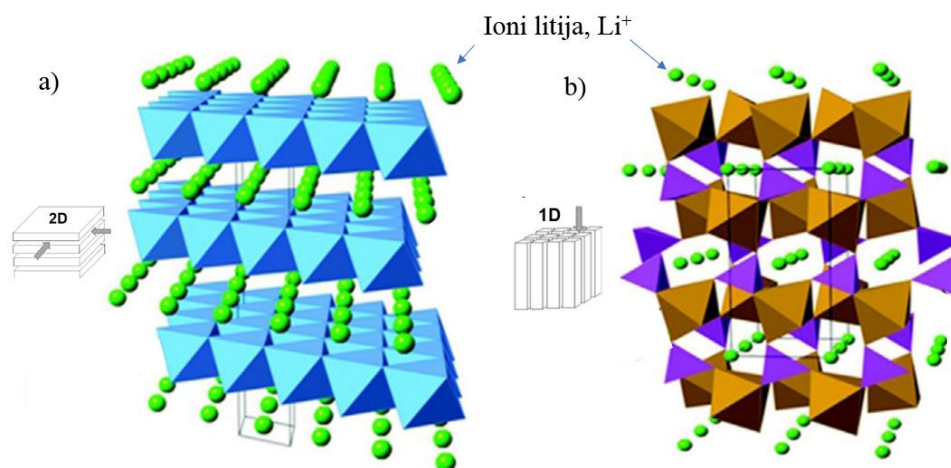
2.3. Odabir materijala elektrodi

Na pogodnost materijala za gradnju elektroda utječu njihova elektrokemijska i mehanička svojstva. Elektrokemijska svojstva uglavnom se očituju u visini električnog potencijala kojeg elektroda razvija (u odnosu na Li/Li^+), dok se mehanička svojstva odnose na mehaniku interkalacije litija u kristalnu rešetku materijala.

2.3.1. Materijali katode

Materijali koji se danas najčešće koriste kao katode, prema strukturi kristalne rešetke dijele se u dvije skupine: i) materijali slojevite i ii) materijali olivinske strukture, kako je ilustrirano na slici 2.2. Može se primijetiti kako u slojevitu strukturu katode ioni litija mogu interkalirati s dvije strane, dok je olivinska struktura otvorena samo u jednoj osi. Zbog toga se prva naziva i dvodimenzionalnom, a potonja jednodimenzionalnom kristalnom strukturom. U usporedbi s 1D elektrodom, 2D elektroda omogućava lakšu interkalaciju litija, dakle niži unutarnji otpor, ali je mehanički krhkija jer može doći do urušavanja slojeva ako u prostoru između njih nema dovoljno iona, odnosno ako je elektroda previše ispražnjena (ćelija je u tom slučaju previše

napunjena) [11]. Urušavanjem slojeva nepovratno se gube mjesta za pohranu litija, a posljedično i nabojski kapacitet ćelije. Također, 2D elektrode imaju više mjesta za pohranu litija po jedinici mase, dakle veći specifični kapacitet.



Slika 2.2: Ilustracija kristalne rešetke dva tipa materijala katode: a) slojevita, dvodimenzionalna (2D) i b) jednodimenzionalna (1D) kristalna struktura (slike su preuzete iz [58]).

Najčešći primjer 2D elektrode je oksid nikla, mangana i kobalta, $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$, (skraćeno NMC). Indeks x označava kako se udio litija u elektrodi mijenja s punjenjem i pražnjenjem, odnosno x predstavlja stehiometrijski omjer elektrode. Sva tri elementa imaju prednosti i nedostatke zbog kojih se kombiniraju zajedno: kobalt je rijedak materijal (time i skup) te toksičan, ali omogućava veće snage i jednostavan je za sintezu [59]; nikal ima veći potencijal od kobalta, ali je termički nestabilniji [11]; dok je mangan jeftiniji i manje toksičan od nikla i kobalta, uz visok potencijal, ali je nestabilan pri visokim stanjima napunjenosti [11]. NMC elektrode izvode se, stoga, s različitim udjelima pojedinih elemenata, s tendencijom povećanja udjela nikla, a smanjivanja udjela kobalta, pa su tako najčešće komercijalne izvedbe: $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ (NMC111), $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC622), te $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ (NMC811) [59], pri čemu indeksi u simbolima označavaju udio pojedinog materijala.

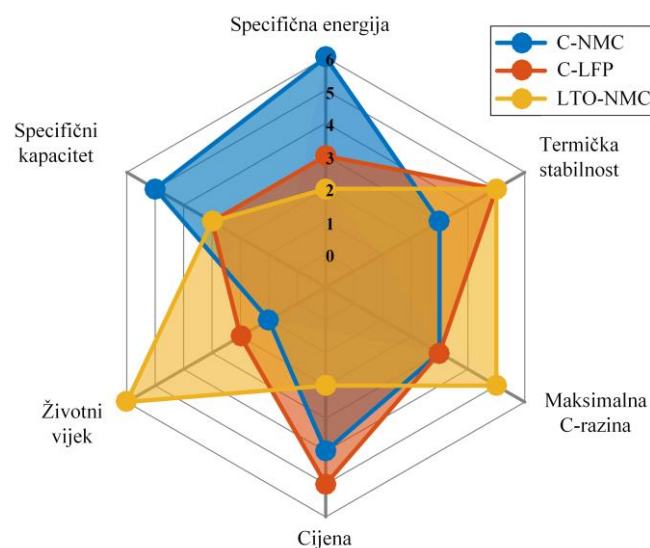
Primjer 1D elektrode je željezo-fosfat oksid (LiFePO_4 , kraće LFP). Željezo je široko dostupno, pa su ove ćelije cjenovno najpovoljniji izbor. Osim toga, željeznu katodu odlikuje termička stabilnost, što ćelije temeljene na LFP-u čini općenito sigurnijima od onih s NMC katodom. Naime, povećanjem ambijentalne temperature povećavaju se i stope kemijskih reakcija unutar ćelije. U jednom trenutku toplina koju generiraju reakcije postaje veća od topline koju je moguće odvesti, pa se u pozitivnoj povratnoj vezi eksponencijalno povećava temperatura ćelije i dolazi do njenog trajnog uništenja. Ta pojava naziva se toplinski pobjeg

ćelije (eng. *thermal runaway*). S druge strane, LFP ima niži potencijal od NMC-a, dakle nižu specifičnu energiju [58].

2.3.2. Materijali anode

Danas se u velikoj većini komercijalnih ćelija kao anoda koristi grafit (C_6), 2D kristalna struktura koja se sastoji od tankih slojeva grafena. Radi se o široko dostupnom materijalu niske cijene, dobrih mehaničkih svojstava (mala promjena volumena prilikom interkalacije) te niskog potencijala (kod anode je poželjan što niži potencijal) [58]. Međutim, potencijal grafita u nekim uvjetima je čak i prenizak, odnosno može pasti ispod Li/Li^+ potencijala što aktivira ili pojačava neke procese starenja (vidi poglavlje 3). Stoga se kao alternativa grafitu ponekad koristi litij-titan-oksid ($Li_4Ti_5O_{12}$, kraće LTO). LTO je 3D materijal, dakle vrlo niskog unutarnjeg otpora, ima odlična interkalacijska mehanička svojstva (zanemarive promjene volumena), ali relativno visok potencijal. Ćelije s LTO anodom praktički su u potpunosti otporne na starenje, omogućavaju vrlo visoke snage, ali imaju vrlo nisku gustoću energije zbog visokog potencijala LTO-a [58].

Na slici 2.3 dan je komparativni prikaz tri komercijalno najčešće izvedbe litij-ionskih ćelija: C-NMC (grafitna anoda i NMC katoda), C-LFP (grafitna anoda i LFP katoda) i LTO-NMC (LTO anoda i NMC katoda). Tipični odabiri su, dakle, C-NMC za primjene u kojima je prioritet gustoća energije, C-LFP kad je prioritet sigurnost, a LTO-NMC kad su životni vijek, sigurnost i/ili snaga vrlo istaknuti zahtjevi. Cjenovno je najpovoljniji C-LFP tip zbog dostupnosti željeza, dok cijena titana C-LTO ćeliju čini osjetno skupljom od konkurencije.

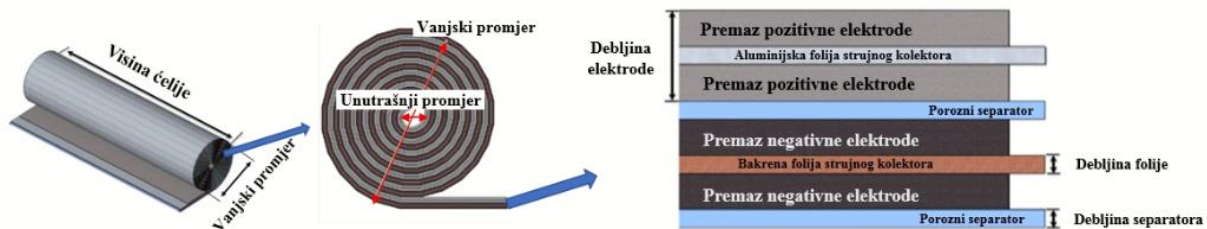


Slika 2.3: Usporedni radarski prikaz karakteristika ćelija triju najčešćih tipova litij-ionskih ćelija (priređen temeljem podataka iz [60]).

2.1. Projektiranje ćelije

Osim prema vrsti materijala koji sudjeluju u pohrani energije, opisanih u potpoglavlju 2.3, ćelije se dijele i prema obliku konačnog dizajna na: i) cilindrične, ii) vrećaste (eng. *pouch*) te iii) prizmatične ćelije. Cilindrične ćelije predstavljaju klasičan i još uvijek najčešće korišten dizajn, iako je trend u automobilske industriji ka prizmatičnim ćelijama zbog bolje iskoristivosti prostora, odnosno veće gustoće energije konačnog baterijskog paketa, ali i veće razine sigurnosti od propagacije toplinskog bijega [61]. Ipak, u ovom radu razmatrane su cilindrične ćelije jer se takve nalaze u eksperimentalnom vozilu, tj. električnom mopedu (poglavlje 4).

Građa tipične cilindrične ćelije (bez kućišta) ilustrirana je slikom 2.4. Ćeliju čini traka na kojoj se nalaze tzv. premazi (eng. *coating*) materijala koji čine sve dijelove ćelije (usp. sa slikom 2.1). Ta traka je potom namotana u tzv. žele namot (eng. *jelly roll*) koji se postavlja u kućište ćelije napunjeno elektrolitom. Osim aktivnih materijala (AM) opisanih u potpoglavlju 2.3, premazi elektrodi sadrže i dodatne primjese koje ne sudjeluju u pohrani naboja, ali pospješuju prijanjanje čestica AM-a (tzv. vezivo, eng. *binder*) ili električnu vodljivost od strujnog kolektora do svih čestica AM-a (tzv. vodljivi agens, eng. *conductive agent*).



Slika 2.4: Ilustracija građe cilindrične ćelije (preuzeto iz [55] i adaptirano).

Osim unutarnjeg i vanjskog promjera koji su parametri cijele ćelije (slika 2.4), potrebni su još sljedeći projektni parametri koji se zadaju za svaku elektrodu zasebno:

- debljine elektrode (d_{elek}), folije (d_{fol}) i separatora (d_{sep});
- tzv. punjenje nabojem (eng. *capacity loading*) C_{load} , izraženo u mAh/cm^2 ;
- stehiometrijski omjeri x , odnosno y na $SoC = 0\%$ i $SoC = 100\%$;
- specifični nabojski kapacitet prvog punjenja ćelije (C_{1ch}) koji predstavlja teoretski kapacitet AM-a elektrode pomnožen s razlikom stehiometrijskih omjera, odnosno dopuštenog popunjavanja raspoloživog kapaciteta kristalne rešetke;
- specifični nabojski kapacitet prvog pražnjenja ćelije (C_{1dch}) koji je niži od C_{1ch} i kvantificira stvaranje početnog SEI sloja (vidi poglavlje 3);

- gustoća AM-a (ρ_{AM}) i ostalih primjesa (ρ_{bind} i ρ_{agent}); te
- udio AM-a (ϵ_{AM}) i ostalih primjesa (ϵ_{bind} i ϵ_{agent}) u premazu svake od elektroda.

Navedeni projektni parametri, zajedno s fizikalnim svojstvima odabranih materijala, koriste se za proračun karakteristika ćelije. U prilogu A dan je detaljniji proračun, a ovdje su izdvojeni izrazi za dvije ključne veličine ćelije: poroznosti i reverzibilnog kapaciteta. Poroznost odražava mjeru u kojoj je premaz elektrode popunjen AM-om i primjesama, a računa se kao

$$\epsilon = 1 - \frac{V_{AM} + V_{bind} + V_{agent}}{V_{coat}} = 1 - \frac{C_{load}}{C_{1ch} d_{coat} \epsilon_{AM}} \left(\frac{\epsilon_{AM}}{\rho_{AM}} + \frac{\epsilon_{bind}}{\rho_{bind}} + \frac{\epsilon_{agent}}{\rho_{agent}} \right), \quad (2.3)$$

gdje su V_{AM} , V_{bind} i V_{agent} volumeni AM-a, veziva i vodljivog agenta, V_{coat} je volumen cijelog premaza, a d_{coat} je debljina premaza.

Što je premaz gušće popunjen, odnosno što je poroznost niža, to će biti manje prostora za elektrolit unutar poroznog premaza elektrode. S obzirom da je elektrolit vodič iona litija, efektivna ionska vodljivost pada sa padom poroznosti, odnosno unutarnji otpor elektrode raste.

Reverzibilni kapacitet je iskoristivi nabojski kapacitet konačne ćelije i računa se kao

$$C_{rev} = C_{1ch} \frac{C_{load}}{C_{1ch}} A_{coat}. \quad (2.4)$$

Analizirajući izraze (2.3) i (2.4) može se uočiti kako se visokim punjenjem nabojem povećava iskoristivi kapacitet ćelije, ali smanjuje poroznost, odnosno povećava njezin unutarnji otpor. Ujedno se i smanjuje maksimalna snaga koju baterija može isporučiti jer veći otpor znači i veće zagrijavanje baterije za istu struju, a time i ubrzano starenje te opasnost od toplinskog pobjega. S druge strane, povećanjem debljine premaza elektrode povećava se poroznost (smanjuje otpor), ali smanjuje kapacitet. Naime, kako se može zaključiti iz geometrije ćelije prikazane na slici 2.4, deblja elektroda znači i manje „namotaja“ trake u žele namotu, a time i manju ukupnu površinu premaza elektrode. Dakle, ukupna površina premaza A_{coat} obrnuto je proporcionalna njegovoj debljini d_{coat} . Drugim riječima, projektiranje ćelije je kompromis između gustoće energije i gustoće snage.

Opisanim postupkom projektirane su tri karakteristične ćelije sa slike 2.3, a najvažniji parametri ćelija izlistani su u tablici 2.1. Ćelije su projektirane koristeći parametre i dimenzije iz GT-Autolion baze podataka (unaprijed postavljeni parametri za svaku elektrodu) te dostupne literature, pri čemu je fino podešavanje nekih parametara kako bi se dobile očekivane vrijednosti konačnog kapaciteta i/ili poroznosti [10], [56], [62]. C-NMC očekivano

ima najveći nabojski i energetski kapacitet. Zanimljivo je primijetiti da, iako C-NMC tip ima najveći teorijski specifični kapacitet (vidi sliku 2.3), specifični nabojski kapacitet stvarne ćelije (vidi redak C_{1ch} u tablici 2.1) približno je jednak za sve tri ćelije. To je zato jer je donji stehiometrijski omjer x_{min} za NMC postavljen na konzervativnih 0,39 zbog rizika od urušavanja slojeva u 2D kristalnoj strukturi kada je ona slabo popunjena s litijem. Međutim, kod grafita, iako je također slojevite strukture, to nije slučaj jer su slojevi grafena tanji i manji je rizik od urušavanja te se x_{min} praktički može postaviti na nulu [58]. Također, može se uočiti kako LTO-NMC ćelija ima viši reverzibilni (konačni) nabojski kapacitet od C-LFP ćelije, ali niži energetski kapacitet i gustoću energije konačne ćelije. Razlog tomu je niži OCV LTO-NMC ćelije, uzrokovan višim potencijalom LTO anode, što je detaljnije analizirano u poglavlju 3.

Tablica 2.1: Popis parametara projektiranih ćelija.

	C-NMC		C-LFP		LTO-NMC	
	NMC111	C	LFP	C	NMC111	LTO
Debljina premaza, d_{coat} [μm]	77,5	81	59	46	30	45
Debljina folije strujnog kolektora, d_{fol} [μm]	15	8	19	10	19	10
Debljina separatora, d_{sep} [μm]	20		20		20	
Stehiometrijski omjer na SoC = 100%, x_{max} [-]	0,390	0,800	0,061	0,738	0,385	0,656
Stehiometrijski omjer na SoC = 0%, x_{min} [-]	0,946	0,017	0,931	0	0,889	0
Udio aktivnog materijala, ϵ_{AM} [%]	94,0	95,5	94,0	95,5	94,0	95,5
Radijus čestice AM-a, R [μm]	10	15	0,1	15	10	0,2
Punjenje nabojem, C_{load} [mAh/cm ²]	3,9	4,5	1,5	1,875	1,5	1,875
Površina premaza, A_{coat} [cm ²]	610,5	640,8	851,3	883,6	1099	1134
Nabojski kapacitet prvog punjenja, C_{1ch} [mAh/g]	171	372	160	372	171	175
Nabojski kapacitet prvog pražnjenja, C_{1dch} [mAh/g]	156	350	150	350	156	150
Poroznost, ϵ [%]	28,6	29,5	50,4	48,2	29,0	26,1
Reverzibilni nabojski kapacitet, C_{rev} [Ah]	2,17215		1,18283		1,35304	
Energetski kapacitet [Wh]	8,06		3,88		3,07	
Gravimetrijska gustoća energije [Wh/kg]	96,48		49,35		34,85	

3. Modeliranje litij-ionskih baterija

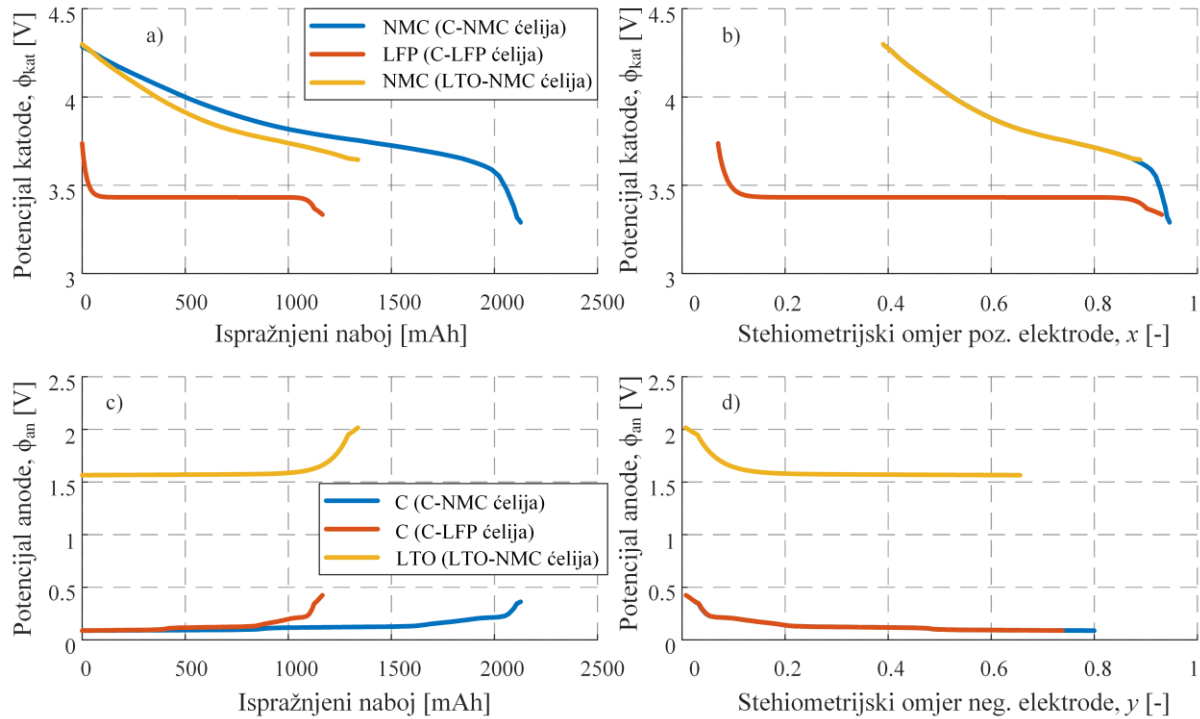
U ovom poglavlju opisani su temeljni pristupi modeliranju ćelija. U prvom potpoglavlju definiran je napon otvorenog kruga kao razlika potencijala elektrodi ćelije, a ti potencijali prikazani su za sva tri najčešća tipa ćelija. U sljedećem potpoglavlju opisana su dva pristupa fizikalnom modeliranju, dok su u trećem potpoglavlju detaljno analizirani modeli u obliku nadomjesnih električnih krugova. Konačno, u posljednjem potpoglavlju predstavljeni su modeli tri dominantna procesa starenja grafitne anode. U svrhu ilustracije modela korišteni su simulacijski modeli ćelija projektiranih u poglavlju 2, simulirani u programskom okruženju GT-Autolion prikazanom u poglavlju 4.

3.1. Napon otvorenog kruga

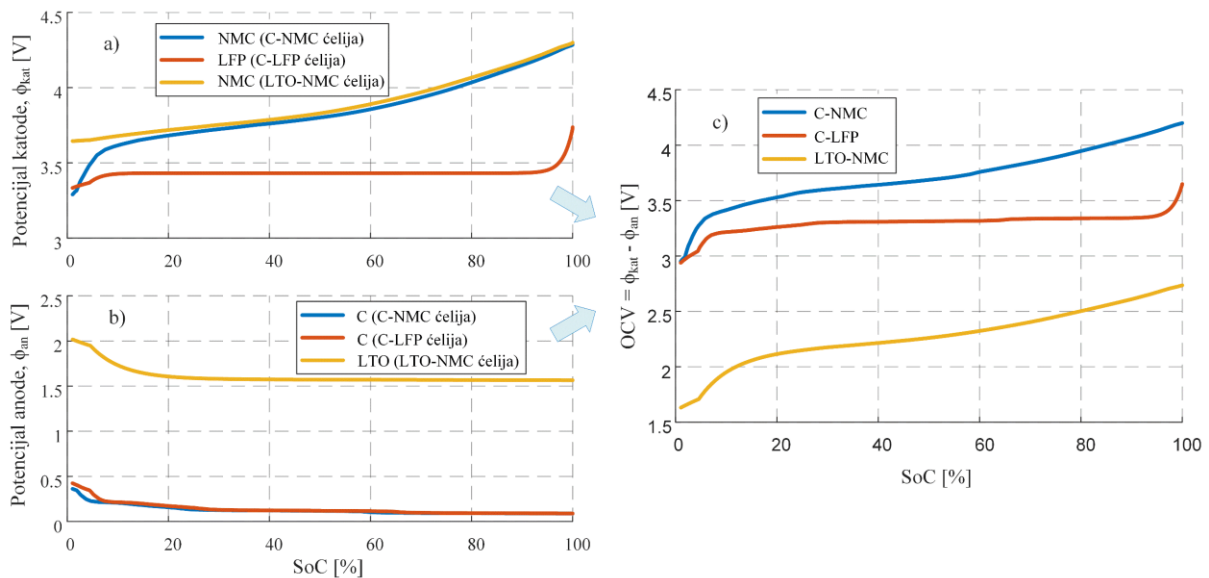
Na slici 3.1 prikazani su potencijali elektrodi sve tri ćelije iz tablice 2.1, dobiveni simulacijom sporog pražnjenja (razina C/20) na rasponu SoC-a od 100% do 1%. U prvom stupcu, odnosno na slikama 3.1a i 3.1c, potencijali su prikazani u funkciji ispražnjenog naboja, dok su u drugom stupcu, tj. na slikama 3.1b i 3.1d, oni prikazani s obzirom na stehiometrijske omjere elektrodi. Količina ispražnjenog naboja različita je za sve tri ćelije zbog različitog nabojskog kapaciteta s kojim su projektirane, dok je minimalni stehiometrijski omjer konzervativnije postavljen za pražnjenje NMC elektrode zbog krhkije 2D kristalne rešetke (vidi također tablicu 2.1). Kako je opisano u poglavlju 2, prilikom pražnjenja ćelije litij prelazi s negativne na pozitivnu elektrodu, što znači da stehiometrijski omjer anode pada, a katode raste. Nadalje, povećanjem koncentracije litija u materijalu, dakle rastom stehiometrijskog omjera, pada potencijal tog materijala u odnosu na Li/Li^+ , pa zato tijekom pražnjenja potencijal katode pada, a anode raste. Uspoređujući različite materijale elektrodi, može se primijetiti kako je u slučaju katode potencijal NMC-a veći od onog LFP-a, dok je kod anode potencijal LTO-a znatno viši od potencijala grafita, što su očekivani rezultati s obzirom na prezentirano u poglavlju 2.

Na slikama 3.2a i 3.2b prikazani su isti profili potencijala katode i anode, ali ovog puta u funkciji SoC-a koji je u punom rasponu $[0, 1]$ definiran između minimalnih i maksimalnih dopuštenih stehiometrijskih omjera svake elektrode. Razlika tih potencijala naziva se naponom otvorenog kruga ćelije (*open-circuit voltage*, OCV, slika 3.2c) i predstavlja jedan od

temeljnih parametara svih modela ćelije. Može se vidjeti kako je OCV najviši kod C-NMC ćelije, a najniži kod one s LTO anodom, što je uzrok različitim gravimetrijskim gustoćama energije iz tablice 2.1.



Slika 3.1: Simulirani potencijali pozitivne (a i b) i negativne (c i d) elektrode za slučaj sporog pražnjenja tri tipa ćelija iz tablice 2.1, prikazani u funkciji ispražnjenog naboja (a i c) te stehiometrijskih omjera elektrodi (b i d).



Slika 3.2: Potencijali a) pozitivne i b) negativne elektrode u funkciji SoC-a, te c) napon otvorenog kruga (OCV) kao razlika ta dva potencijala također u funkciji SoC-a.

S obzirom na to da je iznos OCV-a vezan samo uz kemijsku strukturu ćelije, ali ne i njezin dizajn (projektirani kapacitet, oblik i sl.), OCV(*SoC*) karakteristika lako se generalizira, pa se često koristi kao ogledna tablica (eng. *look-up table*) ili unaprijed podešeni regresijski model. Doduše, OCV (pozitivno) korelira sa temperaturom i u manjoj mjeri sa starenjem (negativno), tako da se u zahtjevnijim primjenama i te ovisnosti trebaju modelirati, što otežava parametrizaciju, posebno za primjenu u stvarnom vremenu.

3.2. Fizikalni modeli

Fizikalni modeli nastoje opisati glavne fizikalne procese unutar ćelije, tj. procese koji upravljaju glavnom dinamikom (pohranjivanjem naboja) te procese koji su odgovorni za starenje ćelije, odnosno djelomični gubitak mogućnosti pohrane naboja. U ovom potpoglavlju opisana su dva fizikalna modela glavne dinamike, dok su modeli procesa starenja opisani u potpoglavlju 3.4. U prvom odjeljku opisan je najjednostavniji fizikalni model reduciranog reda, koji je koristan za dublje razumijevanje temeljnih principa rada ćelije, ali i za primjene u stvarnom vremenu. Potom je u drugom odjeljku u glavnim crtama predstavljen najpoznatiji fizikalni model punog reda.

3.2.1. Jednočestični model

Jednočestični model (eng. *Single Particle Model*, SPM) modelira svaku elektrodu kao jednu česticu idealiziranog sfernog oblika, dok je u osnovnom obliku SPM-a elektrolit zanemaren (postoje i SPM modeli s uključenim elektrolitom, vidi pregled područja iz poglavlja 1). Zbog svoje jednostavnosti, SPM je dobar primjer za razumijevanje glavnih fizikalnih procesa koji određuju dinamiku naponskog odziva ćelije, pa je stoga u nastavku predstavljena implementacija i simulacija osnovnog SPM-a (preuzetog i adaptiranog temeljem [11]). Model proračunava promjene prostorne koncentracije litija unutar elektrode prikazane česticom:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c), \quad (3.1)$$

gdje je c [mol/m³] koncentracija litija u čestici, a D [m²/s] koeficijent difuzije (ili difuzivnost) fizikalnog svojstva materijala čestice. Dakle, vremenska promjena koncentracije litija u čestici uzrokovana je difuzijom zbog prostornog gradijenta koncentracije unutar čestice.

Model se u razmatranom slučaju sastoji od samo jedne čestice radijusa 10 μm, koja predstavlja pozitivnu elektrodu C-NMC ćelije iz tablice 2.1. Model je implementiran u programskom okruženju Matlab, diskretizacijom čestice metodom konačnih volumena u 20

ljuski jednako razmaknutih u radijalnom smjeru, a postupak je detaljnije opisan u prilogu B.1. Koncentracija je inicijalizirana uniformno unutar čestice, a poremećaj su skokovite strujne pobude koje trenutno mijenjaju koncentraciju na površini čestice, dok se prostorna koncentracija mijenja po difuzijskoj jednadžbi (3.1). Na slici 3.1 dani su rezultati simulacije. Slika 3.1b prikazuje prvih 1800 s simulacije, a slika 3.1c sljedećih 3600 s. Na apscisi obje slike je radijus čestice, a na ordinati koncentracija litija. Za svaku sekundu simulacije prikazana je po jedna linija koja spaja točke koncentracije na svakoj diskretnoj vrijednosti radijusa (ljuske), a linije su obojane prema vremenu simulacije tako da toplija boja označava više proteklog vremena.

Čestica je inicijalno prilično puna litijem, kako se vidi na slici 3.1b. Maksimalna koncentracija litija iznosi $c_{max} = 12.000 \text{ mol/m}^3$, iz čega se može izračunati maksimalni nabojski kapacitet čestice, odnosno količina naboja kada je koncentracija jednaka c_{max} po cijelom volumenu čestice:

$$C_{SPM} = \frac{4}{3}\pi R^3 c_{max} \frac{F}{3600} = 1,35 \cdot 10^{-9} \text{ Ah}, \quad (3.2)$$

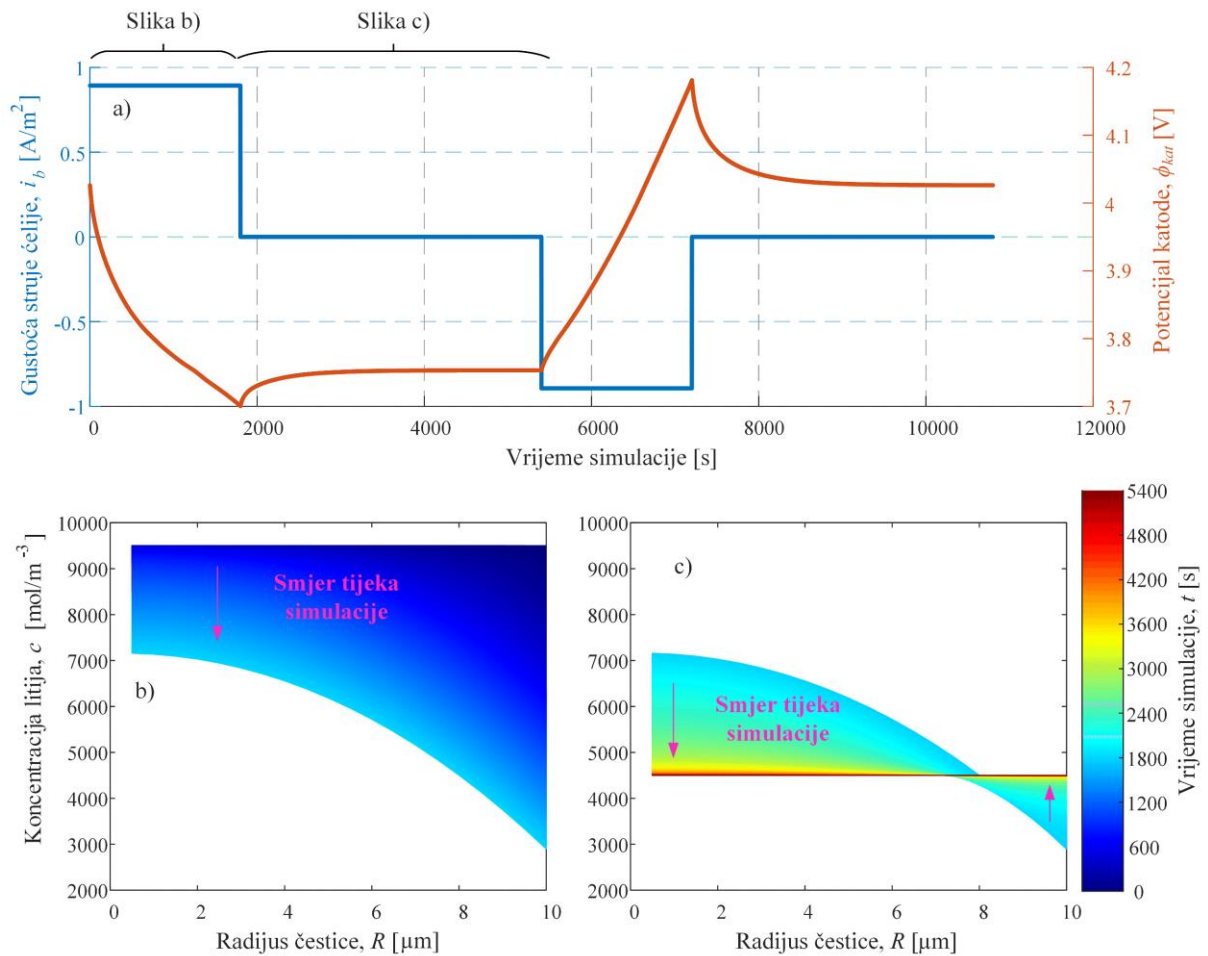
gdje je $F = 96.485 \text{ As/mol}$ Faradeyeva konstanta, a R je radijus čestice. U trenutku $t = 0 \text{ s}$ počinje skokovita strujna pobuda pražnjenja (deinterkalacije) čestice s gustoćom struje od $0,89 \text{ A/m}^2$ ($0,8 \text{ C}$), prikazana plavom bojom na slici 3.1a. Litij bliže površini elektrode najbrže napušta česticu, pa i koncentracija najbrže opada na najvećim udaljenostima od središta čestice. Kako odmiče vrijeme strujne pobude, povećava se gradijent koncentracije u radijalnom smjeru čestice. Potom, u trenutku $t = 1.800 \text{ s}$ pobuda prestaje, a koncentracija se difuzijom izjednačava (slika 3.1c) te nakon određenog vremena, tzv. vremena relaksacije, ona ponovno postaje uniformna kao na početku simulacije, samo ovaj put nižeg iznosa.

Potencijal ćelije ovisi o koncentraciji litija na površini čestice², $c_{s,e}$. U ovom primjeru radi se o iznosu koncentracije na radijusu od $10 \text{ }\mu\text{m}$, odnosno vrijedi $c_{s,e} = c(R = 10 \text{ }\mu\text{m})$. U slučaju relaksirane ćelije, kada se koncentracija difuzijom izjednačila uniformno po čestici, vrijedi $c_{s,e} = c_{avg}$, gdje je c_{avg} srednja vrijednost koncentracije u radijalnom smjeru čestice. S druge strane, tijekom i neposredno nakon prestanka strujne pobude te vrijednosti su različite zbog prethodno opisanog procesa difuzije litija. Na slici 3.1a crvenom bojom prikazan je potencijal simulirane ćelije, $\phi_{poz}(c_{s,e}/c_{max})$, gdje je $\phi_{poz}()$ ogledna tablica dobivena na temelju

² Koncentracija na površini elektrode označava se sa indeksom 's,e', koji označava da se radi o granici između čvrste tvari i elektrolita (eng. *solid-electrolyte*).

potencijala NMC elektrode, prikazanog plavom bojom na slici 3.2a. Vidi se kako u trenutku prestanka strujne pobude ($t = 1.800$ s) vrijedi $c_{s,e} < c_{avg}$, dok se daljnjim tijekom simulacije $c_{s,e}$ povećava, pa se time i povećava potencijal ϕ_{poz} sve dok se koncentracija ne relaksira na $c_{s,e} = c_{avg}$. S obzirom da velike gustoće energije zahtijevaju visoke maksimalne koncentracije litija, vremena relaksacije napona mogu biti dugačka tj. radi se o sporij prijelaznoj pojavi. U trenutku $t = 5.400$ s potom počinje novi opteretni strujni profil, koji je po obliku i trajanju jednak prethodnom, ali sa suprotnim predznakom struje jer se radi o punjenju čestice. Naponski odziv, kao i promjene prostorne koncentracije (koje ovdje nisu prikazane), jednaki su kao u prethodno diskutiranoj fazi pražnjenja.

Opisani SPM model modelira samo jednu česticu jedne elektrode, u ovom slučaju katode. SPM model cijele ćelije ćelije dobio bi se postavljanjem jednakog modela, ali s drugačijim vrijednostima parametara poput c_{max} , R ili D te obrnutog predznaka strujnog opterećenja. Naime, struja pražnjenja katode predstavlja struju punjenja anode i obratno.



Slika 3.3: Rezultati simulacije SPM-a: a) strujna pobuda (plavo) i potencijal elektrode (crveno) te koncentracija litija po radijalnoj osi čestice za b) prvih 1.800 s i c) sljedećih 3.600 s simulacije.

3.2.2. Preciznija definicija SoC-a

S obzirom na prikazani primjer, može se postaviti preciznija definicija SoC-a ćelije od one dane u poglavlju 2. Naime, SoC ćelije opisane SPM modelom, omjer je srednje koncentracije litija u čestici i njegove maksimalne koncentracije:

$$SoC = \frac{c_{avg}}{c_{max}}. \quad (3.3)$$

Uzme li se u obzir činjenica da se u praksi, kako je pojašnjeno u poglavlju 2, ne dopušta potpuno puna ili potpuno prazna ćelija, SoC se može zapisati kao:

$$SoC = \frac{\frac{c_{avg}}{c_{max}} - x_{min}}{x_{max} - x_{min}}, \quad (3.4)$$

gdje su x_{min} i x_{max} minimalni i maksimalni stehiometrijski omjeri za koje u praksi vrijedi $x_{min} > 0$ i $x_{max} < 1$ (vidi tablicu 2.1 za vrijednosti iz prakse).

S obzirom da u praksi ipak nije moguće mjeriti koncentracije iona u česticama elektrode, SoC se definira s obzirom na naboj koji je ćelija isporučila ili prihvatila:

$$\dot{SoC} = -\frac{i_b}{C_n}, \quad (3.5)$$

gdje je C_n nazivni nabojski kapacitet ćelije, a negativan predznak odražava uobičajenu konvenciju da pozitivna struja označava struju pražnjenja ćelije [9] (vidi također smjer struje na modelima sa slike 3.6).

3.2.3. Doyle-Fuller-Newmanov model (DFN)

Doyle-Fuller-Newmanov (DFN) model je fizikalni model baterije punog reda, a sastoji se od pet temeljnih jednadžbi koje modeliraju kretanje iona litija te dinamiku naboja i električnog potencijala u elektrodama i elektrolitu [11], [63]. U ovom se radu DFN model, kakav je implementiran u okviru programskog alata GT-Autolion (vidi poglavlje 4), koristi u najvećoj mjeri za kreiranje profila starenja baterije, temeljem kojih se potom tvori podacima vođen model starenja iz poglavlja 8. U ovom odjeljku navedene su i kratko opisane jednadžbe DFN modela, kako bi se dobio uvid u njegovu strukturu.

Prve dvije jednadžbe DFN modela modeliraju kretanje naboja unutar čestice aktivnog materijala elektrode, tj. elektrona pod utjecajem električnog polja i atoma litija pod utjecajem difuzije. Sljedeće dvije jednadžbe modeliraju kretanje iona litija i dinamiku potencijala u elektrolitu, dok posljednja, tzv. Butler-Volmerova jednadžba spreže prethodno predstavljene

modele elektrode i elektrolita, odnosno opisuje kretanje litija između čestice elektrode i elektrolita.

1. Jednadžba očuvanja naboja u homogenoj čestici AM-a:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi_s) = 0, \quad (3.6)$$

gdje je $\mathbf{i}_s$ [A/m²] vektor gustoće električne struje kroz česticu AM-a, ϕ_s [V] je električni potencijal čestice, a σ [S/m] je koeficijent električne vodljivosti AM-a. Prva dva izraza s lijeve strane jednadžbe (3.6) dobivaju se primjenom operatora divergencije ∇ na jednadžbu vektorskog oblika Ohmovog zakona: $\mathbf{i}_s = \sigma \mathbf{E} = -\sigma \nabla \phi_s$, gdje je $\mathbf{E}$ [V/m] vektor električnog polja. Jednadžba očuvanja naboja implicira kako divergencija vektorskih polja $\mathbf{i}_s$ i $\nabla \phi_s$ unutar čestice AM-a mora biti jednaka nuli, odnosno da polje ne izvire niti ponire u čestici. Drugim riječima, električni naboj se ne stvara, uništava, niti pohranjuje unutar čestice AM-a [11].

2. Jednadžba očuvanja mase u homogenoj čestici AM-a (analogno SPM-u, vidi (3.1)):

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla c_s), \quad (3.7)$$

gdje je c_s [mol/m³] funkcija prostorne koncentracije litija unutar volumena čestice AM-a, a D_s [m²/s] koeficijent difuzije AM-a. Uspoređujući izraz za očuvanje naboja (3.6) i onaj očuvanja mase (3.7), može se primijetiti sličnost između vektorskih polja električnog potencijala ϕ_s i prostorne koncentracije c_s . Interpretacija te sličnosti jest u sljedećem: razlike u električnom potencijalu uzrokuju kretanje električnog naboja, dok razlike u prostornoj koncentraciji uzrokuju difuziju, odnosno kretanje mase. Ovog puta, međutim, divergencija gradijenta vektorskog polja c_s nije jednaka nuli kao u jednadžbi (3.6), što znači kako se poniranje ili izviranje polja iz čestice kompenzira vremenskom promjenom koncentracije litija unutar čestice. Drugim riječima, atom litija može se, za razliku od električnog naboja, pohraniti u čestici AM-a.

3. Jednadžba očuvanja mase u homogenom elektrolitu:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e \nabla c_e) - \frac{\mathbf{i}_e \cdot \nabla t_+^0}{F} - \nabla \cdot (c_e \mathbf{v}_0), \quad (3.8)$$

gdje indeks 'e' označava da pripadne vrijednosti označavaju veličine u elektrolitu. Jednadžba opisuje kako se ioni litija duž elektrolita gibaju zbog i) difuzije prema gradijentu koncentracije (prvi član desnog dijela jednadžbe), ii) konvekcije zbog električnog polja (drugi član) te iii) migracije zbog kretanja otapala elektrolitske otopine (treći član) [11].

4. Jednadžba čuvanja naboja u homogenom elektrolitu:

$$\nabla \cdot i_e = \nabla \cdot \left(-\kappa \nabla \phi_e - \frac{2\kappa RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_e} \right) (t_+^0 - 1) \nabla \ln c_e \right) = 0, \quad (3.9)$$

koja izražava činjenicu da je elektrolit električki neutralan, slično jednačbi (3.6).

5. Gustoća struje interkalacije naboja u česticu elektrode je

$$j_{int} = \frac{i_0}{F} \left\{ \exp \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta \right) \right\}, \quad (3.10)$$

gdje je i_0 tzv. gustoća struje izmjene (eng. *exchange current density*) kada nema opterećenja ćelije, a η je tzv. prepotencijal (eng. *overpotential*):

$$\eta = \phi_s - \phi_e - \phi_{ocv} - i_b R_{SEI}, \quad (3.11)$$

gdje su ϕ_s i ϕ_e potencijali čestice, odnosno elektrolita, a ϕ_{ocv} je ravnotežni potencijal elektrode (slike 3.2a i 3.2b). Gustoća struje označena s j [mol/m²/s] predstavlja gustoću toka iona litija, a pretvorba u gustoću struje i [A/m²] vrši se pomoću Faradeyve konstante F , odnosno izrazom $j = i/F$. Daljnja pretvorba u jakost struje i [A] pokazana je u prilogu B.1 izrazom (B.9). Član $i_b R_{SEI}$ modelira pad napona zbog tankog filma na površini čestica elektrode, tzv. SEI sloja (vidi odjeljak 3.4.2).

Eksponencijalni članovi u jednačbi (3.10) opisuju reakcije interkalacije (2.2) i deinterkalacije (2.1) u svakoj elektrodi. Kada nema opterećenja, na elektrodama se te reakcije razvijaju u omjeru određenom koeficijentom balansa α (obično se modelira podjednaka stopa obje reakcije, odnosno $\alpha = 0,5$ [10]). S druge strane, kada se ćelija optereti, na svakoj elektrodi prevladava jedna reakcija s obzirom na predznak prepotencijala η [63]. Primjerice, prilikom pražnjenja ćelije, anoda se prazni, dakle litij deinterkalira uz negativan η_a , dok se katoda puni litijem u procesu interkalacije, zbog čega je η_c pozitivan. Iz toga slijedi kako će gustoće struja anode i katode biti:

$$j_{int,an} = \frac{i_{0,a}}{F} \left\{ \exp \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_a \right) - \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta_a \right) \right\} \approx -\frac{i_{0,a}}{F} \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta_a \right), \quad (3.12)$$

$$j_{int,kat} = \frac{i_{0,c}}{F} \left\{ \exp \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_c \right) - \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta_c \right) \right\} \approx \frac{i_{0,c}}{F} \exp \left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_c \right), \quad (3.13)$$

Valja istaknuti kako u općenitom slučaju struja interkalacije j_{int} nije jednaka ukupnoj struji ćelije j_b zbog procesa starenja na koje odlazi jedan dio struje, $j_b = j_{int} + j_{starenje}$ (vidi potpoglavlje 3.4).

3.3. Modeli u obliku nadomjesnih električnih krugova (ECM)

ECM-ovi se temelje na direktnom modeliranju impedancije ćelije elementima strujnog kruga. U prvom odjeljku opisan je standardan postupak identifikacije impedancijskog odziva elektrokemijskih ćelija u kompleksnoj ravnini, te su diskutirani karakteristični dijelovi tog odziva i način na koji se oni modeliraju elementima strujnog kruga. Potom su prikazana četiri ECM-a različite kompleksnosti te je ilustriran način na koji oni modeliraju referentni impedancijski odziv. Na kraju je prikazana ovisnost otpora ćelije o radnim točkama SoC-a i temperature, dobivena simulacijom opisanog postupka identifikacije impedancije.

3.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Jedan od standardnih elektrokemijskih postupaka karakterizacije impedancije ćelije jest elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). U EIS postupku ćelija se pobuđuje strujnim sinusnim signalom frekvencije f , te niske amplitude kako bi radna točka ćelije (definirana SoC-em i temperaturom) ostala nepromijenjena, a odziv napona bio također sinusoidaln [24], [64]:

$$i(t) = |I|e^{j(2\pi ft)}, \quad (3.14)$$

$$u(t) = |U|e^{j(2\pi ft + \phi)}. \quad (3.15)$$

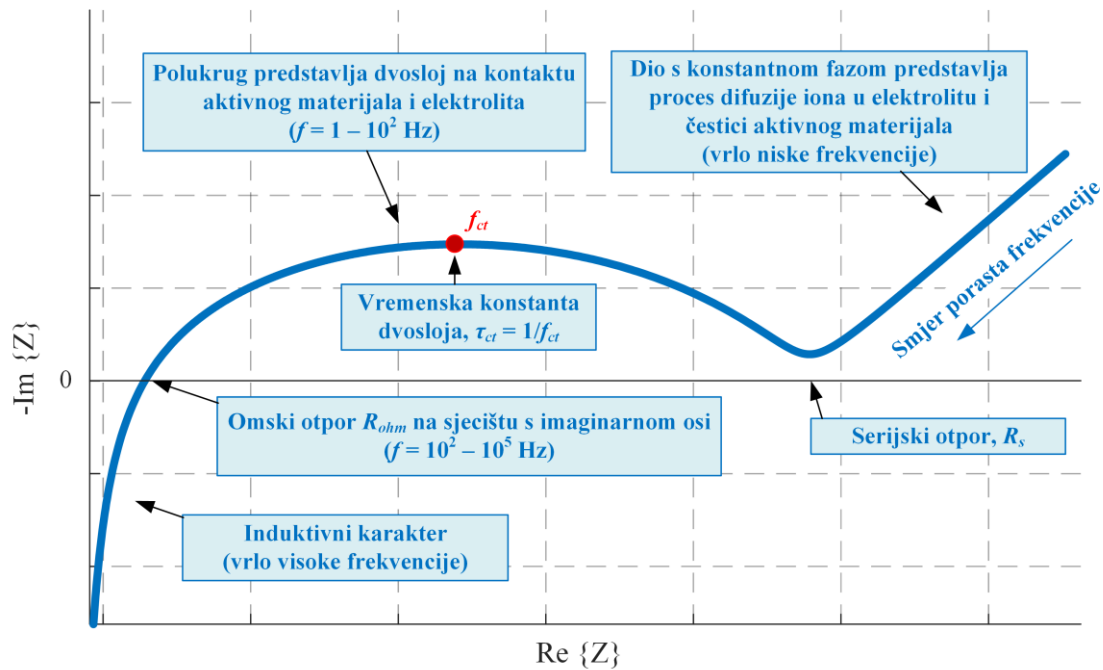
Omjer signala odziva i pobude tada predstavlja kompleksnu impedanciju ćelije na frekvenciji signala pobude:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{|U|e^{j(2\pi ft)}}{|I|e^{j(2\pi ft + \phi)}} = \frac{|U|}{|I|}e^{-j\phi} = |Z|e^{-j\phi} = |Z|\cos(\phi) - j|Z|\sin(\phi). \quad (3.16)$$

EIS se provodi na cijelom spektru frekvencija od interesa, a dobivene točke impedancije $Z(f)$ prikazuju se Nyquistovim dijagramom, kako je ilustrirano na slici 3.4. Valjda naglasiti kako je uobičajeno da se imaginarna os invertira jer je impedancija ćelije pretežito kapacitivna (na frekvencijskom području od interesa).

Pri najvišim frekvencijama impedancija je induktivnog karaktera, što se očituje u padu impedancijske karakteristike ispod realne osi. Taj dio impedancijskog spektra može se, stoga, modelirati induktivitetom, ali se u većini slučajeva zanemaruje jer tako visoke frekvencije nisu od značaja u automobilskim BMS-ovima [24]. Na sjecištu dijagrama s realnom osi nalazi se omski otpor R_{ohm} , a on se modelira običnim otpornikom. Pri srednje visokim frekvencijama dominira prolazak iona litija kroz dvosloj, a impedancijska karakteristika sličí polukružnici. To je očekivano s obzirom da dvosloj, kako je diskutirano u poglavlju 2, čini

sloj razdvojenih naboja na granici čvrste tvari i elektrolita. Ta struktura sugerira kapacitivno djelovanje, a impedancijski odziv kondenzatora s paralelno spojenim otpornikom (paralelnog RC člana) zaista jest polukružnica u kompleksnoj ravnini. Dvosloj se stoga obično modelira paralelnim RC članom čiji otpor se postavlja na vrijednost širine po x-osi spomenute „polukružnice“, a predstavlja otpor koji ioni litija savladavaju pri prolasku kroz dvosloj i naziva se otporom prijelazu naboja (eng. *charge transfer resistance*, R_{ct}). Vrijednost kapaciteta kondenzatora postavlja se tako da vremenska konstanta odgovara točki s najvišim iznosom kompleksnog dijela, odnosno frekvenciji f_{ct} sa slike 3.4.



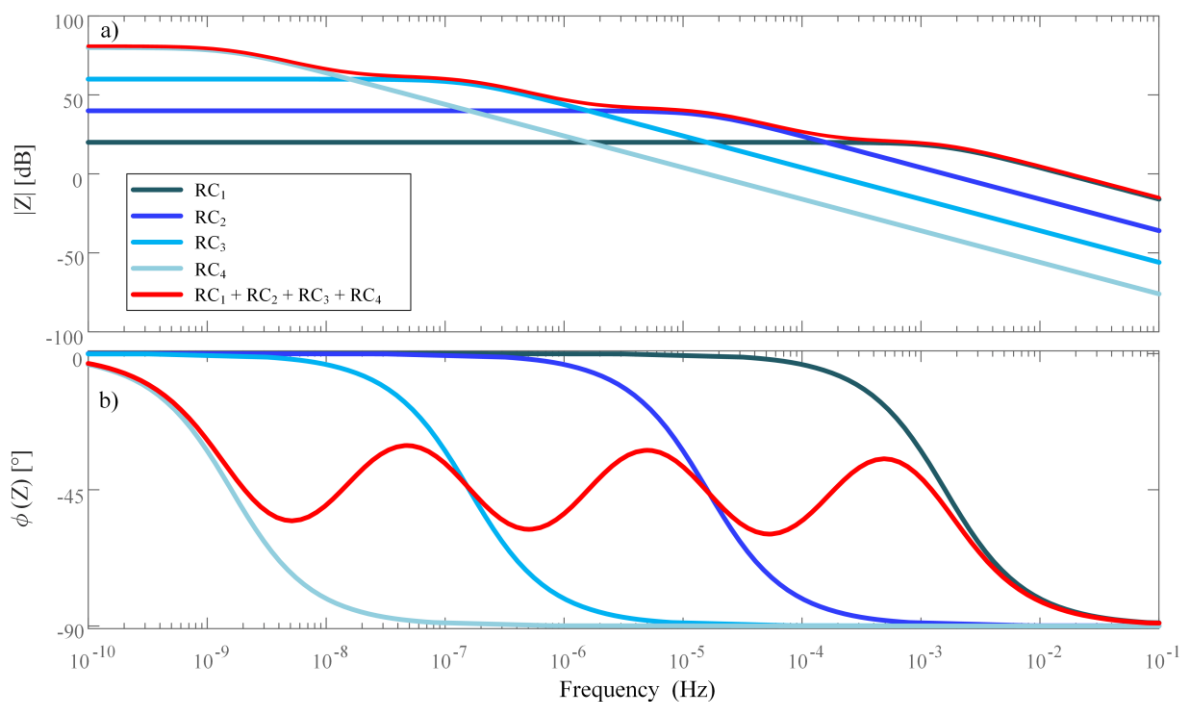
Slika 3.4: Ilustracija odziva impedancije ćelije, dobivenog elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i prikazanog Nyquistovim dijagramom [64], [65].

Konačno, pri jako niskim frekvencijama u ćeliji dominiraju procesi difuzije iona unutar čestice AM-a i kroz elektrolit, a impedancijski odziv na ovim frekvencijama karakterizira konstantna faza (pravac na desnom dijelu slike 3.4). Taj niskofrekvencijski difuzijski dio može se modelirati tzv. elementom konstantne faze (eng. *Constant Phase Element*, CPE) [25]:

$$CPE = \frac{1}{D_{CPE}(j\omega)^n}, \quad (3.17)$$

gdje konstante D_{CPE} i $n \in (0, 1)$ predstavljaju koeficijente CPE-a neovisne o frekvenciji, pri čemu se može primijetiti kako za koeficijente $n = 0$ i $n = 1$ CPE prelazi u otpornik, odnosno kondenzator. S obzirom na to da n nije cijeli broj, modeli s CPE-ima bit će razlomljenog reda (eng. *fractional-order model*). Takve modele čine tzv. razlomljene diferencijalne jednadžbe (eng. *fractional differential equations*) koje se ne mogu se direktno implementirati u

simulacijsko okruženje poput Matlab/Simulinka. Zbog toga, CPE se često aproksimira serijskim spajanjem paralelnih RC članova. U teoriji, potrebno ih je beskonačno mnogo, no u praksi se može odabrati konačan broj, ovisno o širini frekvencijskog područja kojeg se želi pokriti modelom, te točnosti aproksimacije koja se želi postići. Na slici 3.5 prikazani su frekvencijski odzivi amplitude i faze četiri RC člana te njihove sume. RC članovi ručno su parametrirani tako da njihova suma pokazuje približno konstantnu fazu u rasponu frekvencija $10^{-9} - 10^{-3}$ Hz. Uključenjem dodatnih RC članova može se postići pokrivanje šireg frekvencijskog područja ili pak konstantnije faze (točnije aproksimacije) u već odabranom frekvencijskom spektru.



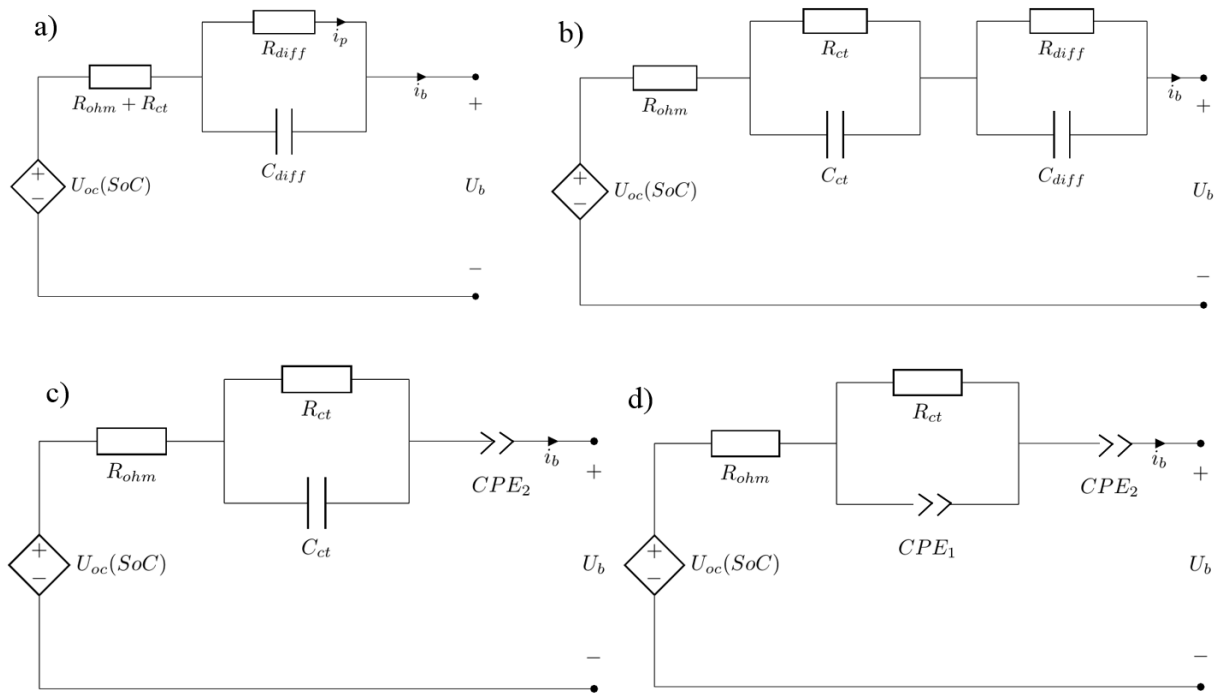
Slika 3.5: Ilustracija modeliranja CPE-a pomoću četiri serijski spojena paralelna RC člana.

Osim za modeliranje difuzijskog dijela karakteristike, CPE-i su korisni i za točnije modeliranje dvosloja. Naime, pažljivijim promatranjem dijela impedancijske karakteristike sa slike 3.4 koji odgovara dvosloju, može se primijetiti kako se ipak ne radi o polukružnici, kao kod općeg RC člana, već je ona pognuta u svojevrsnu poluelipsu. „Spuštanje“ odziva RC člana može se postići zamjenom kondenzatora sa CPE članom, gdje koeficijent n modelira spomenutu „visinu“ poluelipse na imaginarnoj osi.

3.3.2. Tipični nadomjesni krugovi

U prethodnom odjeljku opisani pristup izravnom modeliranju impedancije ćelije naziva se modeliranje nadomjesnim električnim krugom (eng. *Equivalent-Circuit Model*, ECM). Na

slici 3.6 prikazane su četiri moguće varijante: a) ECM prvog reda, b) ECM drugog reda, c) ECM prvog reda proširen jednim CPE članom, te d) ECM prvog reda proširen s dva CPE člana. Modeli na slikama 3.6c i 3.6d izravno odražavaju prethodno spomenut pristup modeliranju: omski otpornik, RC ili R-CPE član modela dvosloja (jer, kako je diskutirano na kraju odjeljka 3.3.1, visina odziva RC člana može se spustiti zamjenom kondenzatora sa CPE-om) i CPE model difuzije. S druge strane, modeli na slikama 3.6a i 3.6b predstavljaju pojednostavljene modele cjelobrojnog reda, odnosno bez CPE-ova.



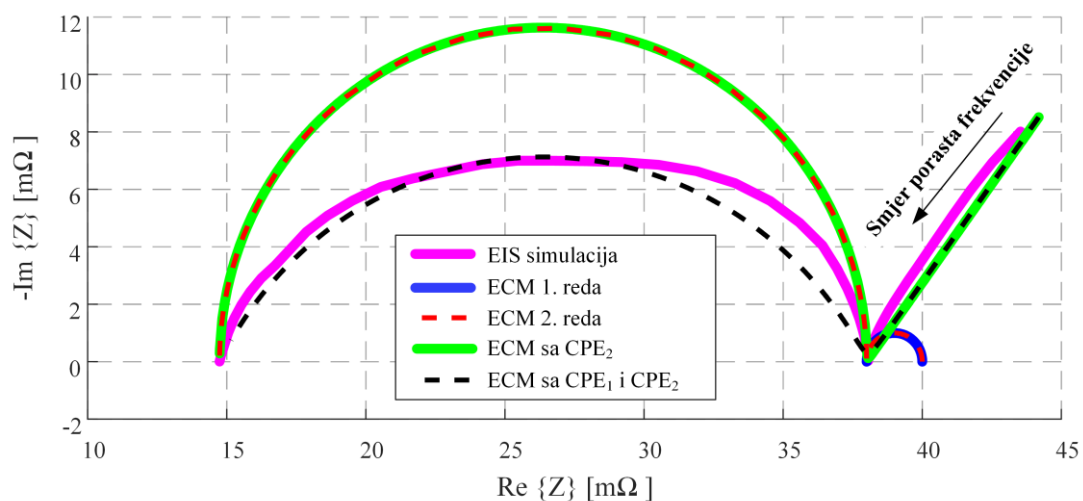
Slika 3.6: Četiri razmatrana ECM-a: a) ECM prvog reda, b) ECM drugog reda, te ECM-ovi prvog reda prošireni s c) jednim, odnosno d) dva CPE-a.

U nastavku je dan prikaz impedancijskih odziva u obliku Nyquistovog dijagrama (slika 3.7) i frekvencijskog odziva (slika 3.8) za sva četiri ECM-a sa slike 3.6. Modeli su numerički (ručno) parametrirani (parametri su dani u prilogu B.2) tako da modeliraju referentnu impedanciju dobivenu simulacijom EIS postupka na DFN modelu C-NMC ćelije iz tablice 2.1, u radnoj točki 20 °C i $SoC = 50\%$. Simulacija je provedena u programskom okruženju GT-Autolion (vidi poglavlje 4) koristeći ugrađeni EIS simulacijski mod.

Plavom i crvenom bojom na obje slike prikazani su impedancijski odzivi ECM-a prvog, odnosno drugog reda, a magentom referentni odziv. Svaki RC član predstavlja jedan polukrug u kompleksnoj ravnini na slici 3.7, a odzivi dvaju modela preklapaju se u desnom, manjem polukrugu (onome na nižim frekvencijama) jer je RC član ECM-a prvog reda podešen tako da modelira sporu difuziju (vidi slike 3.6a i 3.6b). Slično se može uočiti i na frekvencijskom

odzivu slici 3.8 gdje se odzivi modela prvog i drugog reda poklapaju na niskim frekvencijama, a oba modela poklapaju se s referentnim odzivom na prijelazu između prijenosa naboja kroz dvosloj i difuzije, dakle u okolici $38 \text{ m}\Omega$ na realnoj osi slike 3.7, odnosno na srednjim frekvencijama (0,1–100 Hz) na slici 3.8. Na visokim frekvencijama, koje odgovaraju prijenosu naboja kroz dvosloj ($15\text{--}38 \text{ m}\Omega$, $>100 \text{ Hz}$), stvarna impedancija u kompleksnoj ravnini ipak nije polukružnica, nego poluelipsa, pa ECM drugog reda inherentno sadrži pogrešku modeliranja, dok ECM prvog reda uopće ne modelira impedanciju na tim frekvencijama, nego impedancijski odziv „ponire“ u točki serijskog otpora R_s .

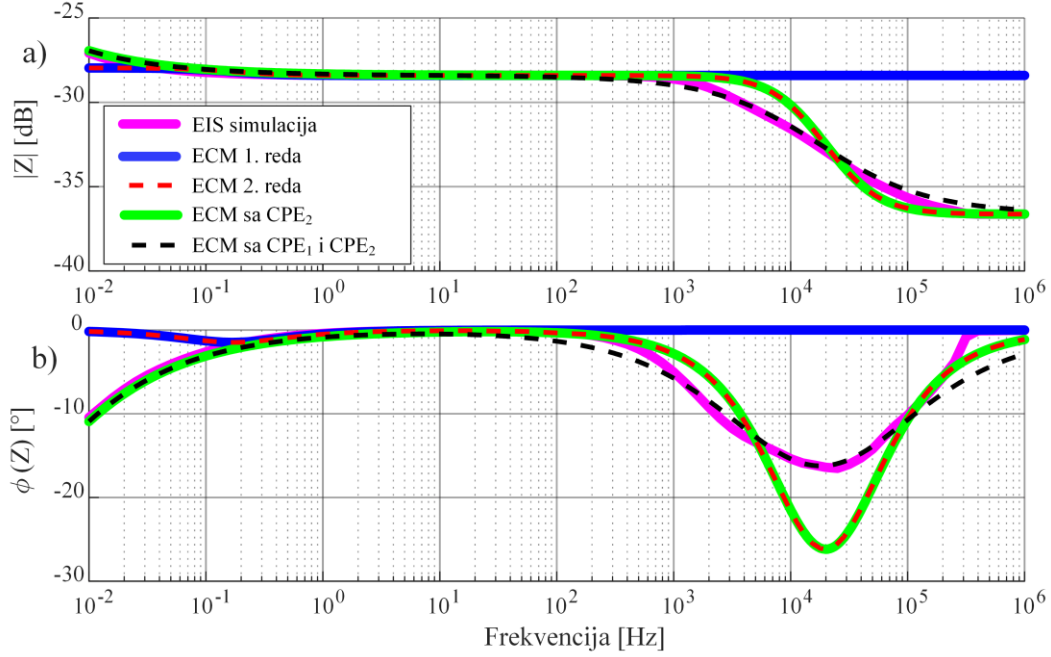
Zelenom bojom prikazan je impedancijski odziv ECM-a prvog reda s CPE_2 elementom (slika 3.6c). Odzivi na slikama 3.7 i 3.8 pokazuju kako takav ECM bolje modelira referentni odziv pri niskim frekvencijama, no pri višim frekvencijama još uvijek postoji pogreška modeliranja zbog pojednostavljenog, RC modela dvosloja. Uključivanjem elementa CPE_1 umjesto kondenzatora (slika 3.6d), moguće je reducirati polukružnicu u poluelipsu (crni odzivi), čime se postiže da odzivi dobro prate referentni EIS odziv na cijelom razmatranom frekvencijskom spektru (slike 3.7 i 3.8).



Slika 3.7: Impedancijski odziv ćelije dobiven simulacijom EIS-a (magenta) te odzivi ECM-a prvog (plavo) i drugog reda (crveno) te modificiranih ECM-ova s jednim (zeleno) i dva (crno) CPE-a.

Međutim, u estimaciji orijentiranim primjenama, korištenje CPE-ova izbjegava se zbog problema s modelom razlomljenog reda, odnosno visokog reda nadomjesnih RC članova kojim se može približno opisati. Nadalje, dinamika prijenosa naboja kroz dvosloj je vrlo brza i dovoljno ju je opisati jednim otpornikom R_{ct} koji zajedno sa R_{ohm} čini otpor R_s u formulaciji ECM-a prvog reda. Za potrebe projektiranja estimacijskog algoritma iz poglavlja 6 odabran je stoga model sa slike 3.6a, gdje član $R_p || C_p$ modelira sporu difuzijsku dinamiku. Po potrebi,

red modela može se povećati dodavanjem dodatnih RC članova u seriju s R_pC_p . Međutim, za razliku od modela 2. reda sa slike 3.6b, koji je namijenjen modeliranju dvosloja, ti dodatni RC članovi bili bi podešeni tako da povećavaju širinu nisko-frekvencijskog područja na kojem ECM modelira difuziju i to u smjeru niskih frekvencija (niže od 0,1 Hz na slici 3.8), slično kao na slici 3.5. Pritom ostaje opravdano pitanje u kojoj je mjeri povećanje točnosti niskofrekvencijskog odziva relevantno da može opravdati povećanje složenosti estimatora, uvjetovano povećanjem reda modela.



Slika 3.8: a) Amplituno- i b) fazno-frekvencijski odziv impedancije ćelije: referentni fizikalni model ćelije (magenta), odzivi ECM-a prvog (plavo) i drugog reda (crveno) te proširenih ECM-ova s jednim (zeleno) i dva CPE-a (crno).

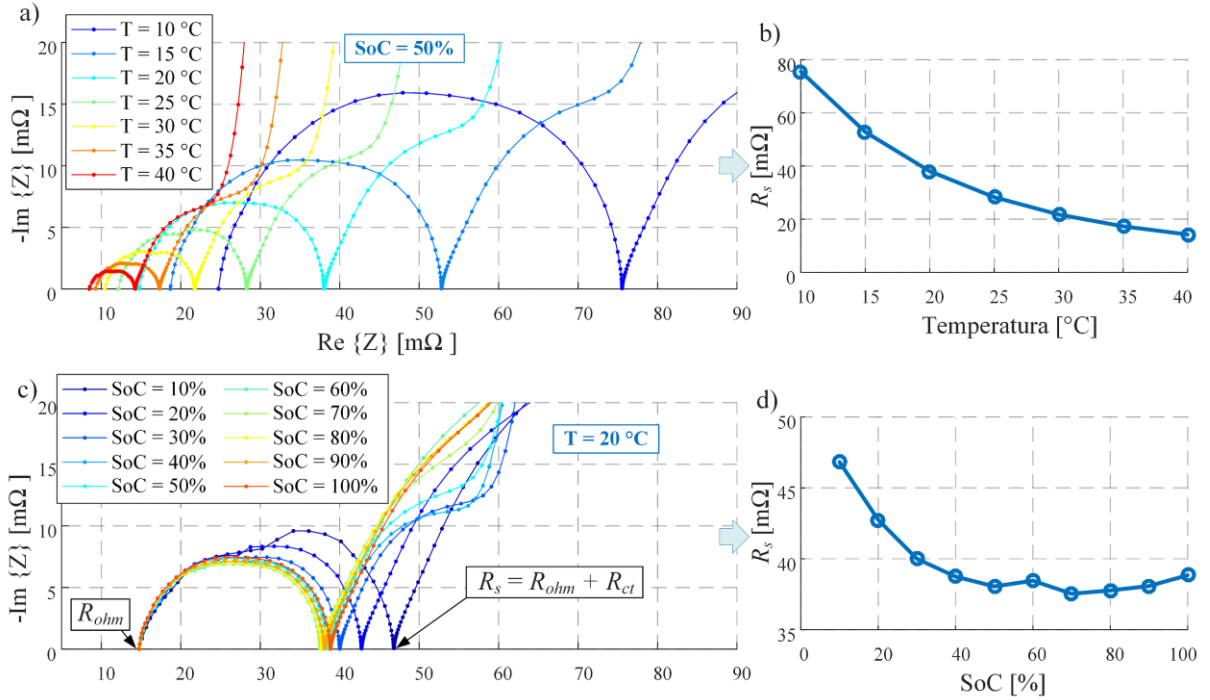
3.3.3. Ovisnost impedancijskog odziva o SoC-u i temperaturi

Na slici 3.9 prikazani su rezultati simulacije EIS eksperimenta uz primjenu DFN modela referentne C-NMC ćelije (postavljenog u Autolion programskom alatu) za različite vrijednosti SoC-a i različite temperature ćelije. Na slikama 3.9a i 3.9c prikazani su Nyquistovi dijagrami, dok je na slikama 3.9b i 3.9d dan serijski otpor $R_s = R_{ohm} + R_{ct}$ u ovisnosti o temperaturi, odnosno SoC-u.

Na slici 3.9a može se vidjeti kako oba otpora rastu s padom temperature, a na slici 3.9b vidi se kako je ta ovisnost eksponencijalna. To je tipično za elektrokemijske ćelije, jer stopa kemijske reakcije eksponencijalno ubrzava s povećanjem temperature (a otpor je efektivno niži kod brže reakcije) prema Arrheniusovoj jednadžbi [24]:

$$R_s = R_{s,ref} \exp\left(\frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (3.18)$$

gdje su R_s i $R_{s,ref}$ serijski otpori na temperaturama T , odnosno T_{ref} , E_{act} je tzv. aktivacijska energija koja predstavlja minimalnu energiju reaktanata potrebnu za nastupanje kemijske reakcije (ona je, dakle, svojstvo materijala i određuje se eksperimentalnim putem), a R je plinska konstanta.



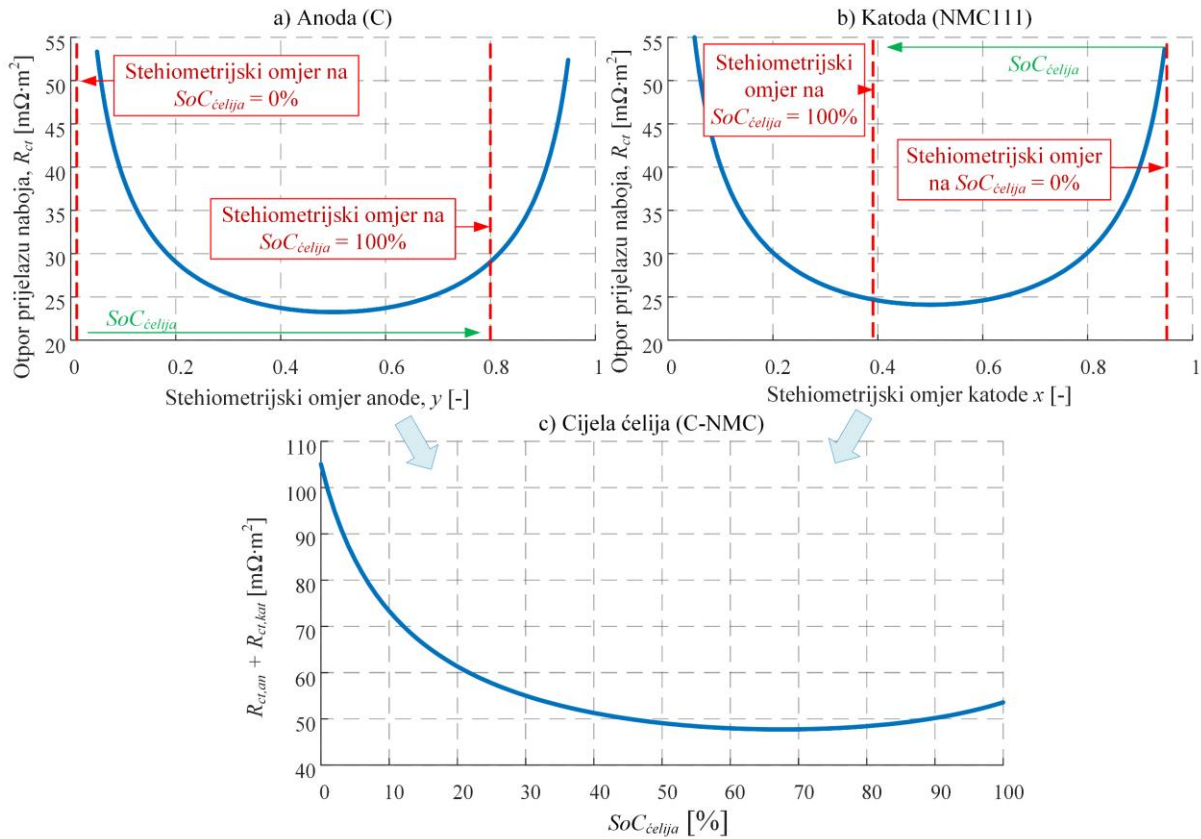
Slika 3.9: Rezultati EIS simulacije nad DFN modelom C-NMC ćelije za različite vrijednosti a) temperature i c) SoC-a ćelije te serijski otpor R_s u funkciji b) temperature i d) SoC-a.

Na slici 3.9c može se uočiti kako se ohmski otpor R_{ohm} ne mijenja sa SoC-em, što sugerira kako je uzrok ovisnosti serijskog otpora R_s o SoC-u, prikazane slikom 3.9d, jest otpor prijelazu naboja kroz dvosloj, R_{ct} . Dobivena relacija $R_{ct}(SoC)$ može se objasniti izvodom aproksimativnog izraza za računanje otpora R_{ct} . Naime, razvojem u Taylorov red izraza za gustoću struje kroz dvosloj (3.10), omjer razlike potencijala čestice i elektrolita (dakle, napona dvosloja) i gustoće struje kroz dvosloj može se zapisati kao [11]:

$$R_{ct} = \frac{\phi_s - \phi_e}{j_{int}} \approx \frac{RT}{i_0 F} [\Omega m^2]. \quad (3.19)$$

Ovisnost $R_{ct}(SoC)$ tada proizlazi iz činjenice da gustoća struje izmjene i_0 [A/m²] ovisi o stehiometrijskom omjeru čestice prema izrazu koji se može pronaći u [11]. Izraz (3.19), u kojem se i_0 parametrira prema podacima iz primjera u [11], proračunat je za obje elektrode i prikazan po cijelom rasponu stehiometrijskih omjera na slikama 3.10a i 3.10b. Na slici su

također ucrtani minimalni i maksimalni stehiometrijski omjeri koji definiraju 0 % i 100 % SoC-a projektirane C-NMC ćelije iz tablice 2.1. Može se primijetiti kako su stehiometrijski omjeri na 0 % SoC-a postavljeni vrlo nisko za anodu, odnosno visoko za katodu, dok su, s druge strane, na 100 % SoC-a oni ipak konzervativnije postavljeni, posebno za NMC katodu (razlozi su diskutirani u poglavljima 2 i 3). Zbog te nesimetrije u odabiru minimalnih i maksimalnih stehiometrijskih omjera, ukupni R_{ct} ćelije, koji se računa kao zbroj R_{ct} otpora obje elektrode (slika 3.10c), bit će veći na nižim SoC-evima ćelije, nego na onim višim, bez obzira što je R_{ct} elektrode simetričan s obzirom na stehiometrijski omjer. Upravo takva ovisnost može se vidjeti na slici 3.9d. Valja naglasiti kako je u primjeru sa slike 3.10 otpor R_{ct} računat za jednu česticu (SPM model) te je dan u $[\text{m}\Omega \cdot \text{m}^2]$, a apsolutna vrijednost otpora dobila bi se dijeljenjem s površinom čestice. No, prikazani primjer ionako služi za fizikalno objašnjenje oblika ovisnosti $R_{ct}(\text{SoC})$, a ne izračun apsolutnog iznosa otpora R_{ct} .



Slika 3.10: Simulirani odziv otpora prijelazu naboja kroz dvosloj za a) grafitnu anodu i b) NMC katodu, sa ucrtanim minimalnim i maksimalnim stehiometrijskim omjerima za primjer referentne C-NMC ćelije.

3.4. Modeliranje starenja

3.4.1. Mehanizmi starenja

S obzirom da je velika većina današnjih komercijalnih litij-ionskih ćelija izvedena s grafitnom anodom, glavni uzrok starenja je nizak potencijal grafita u odnosu na Li/Li^+ . Naime, nizak potencijal povećava vjerojatnost neželjene posredne reakcije (eng. *side reaction*) umjesto poželjne interkalacije litija u elektrodu (vidi poglavlje 1). Ioni litija koji sudjeluju u posrednoj reakciji gube se nepovratno³ te više nisu dostupni za pohranu energije, pa ćelija gubi kapacitet. Osim toga, produkt posredne reakcije taloži se na površini čestice grafita i predstavlja dodatni otpor kretanju (difuziji) iona do čestice, što povećava unutarnji otpor elektrode. Povećani otpor uzrokuje veće gubitke i zagrijavanje za istu struju, što rezultira nižom korisnošću i povećanim rizikom od toplinskog pobjega. U ovom radu razmatrana su tri dominantna procesa starenja: formacija tzv. sloja na sučelju čvrste tvari i elektrolita (eng. *Solid-Electrolyte Interface*, SEI), platiranje litija (*Lithium plating*, LPL), te izolacija aktivnog materijala (eng. *Active Material Isolation*, AMI). Širi pregled ostalih procesa starenja može se pronaći u [66].

Ukupna gustoća struje ćelije, j_b , može se rastaviti na većinsku struju naboja koji sudjeluju u interkalaciji, gustoće j_{int} (opisanu jednadžbom (3.10)), i struje naboja gustoće j_{SEI} i j_{LPL} koje se odnose na posredne reakcije stvaranja SEI sloja i platiranja litija (vidi odjeljke 3.4.2 i 3.4.3):

$$j_b = j_{int} + j_{SEI} + j_{LPL}. \quad (3.20)$$

U odjeljku 3.4.4 se potom opisuje empirijski model smanjenja udjela grafita u anodi zbog strujnog napreznja.

3.4.2. Stvaranje SEI sloja

Stvaranje SEI sloja najznačajniji je proces starenja litij-ionskih ćelija s grafitnom anodom. SEI sloj nastaje zbog reaktivnosti grafita s etilen karbonatom (EC) iz elektrolita, a njegovo taloženje najbrže je na početku životnog vijeka, kada se grafitna elektroda nalazi u izravnom kontaktu s elektrolitom te se stvara početni SEI sloj po cijeloj površini čestice grafita.

³ Reakcije mogu biti i rezeveribilne, odnosno u određenim uvjetima izgubljeni litij može se vratiti [10], ali modeli starenja korišteni u ovom radu modeliraju ireverzibilno starenje.

Stvoreni SEI sloj potom smanjuje površinu kontakta grafita i elektrolita, što usporava daljnju SEI reakciju.

Gustoća struje j_{SEI} može se modelirati kao [10]:

$$j_{SEI} = -\frac{i_{0,SEI}}{F} \exp\left(\frac{-\alpha_{c,SEI}F}{RT} \left(\phi_s - \phi_e - U_{SEI} - \frac{j_b}{a_s} R_{SEI}\right)\right), \quad (3.21)$$

gdje je $\alpha_{c,SEI}$ koeficijent balansiranja reakcije (obično jednak 0,5), U_{SEI} je ravnotežni potencijal SEI reakcije (tj. potencijal pri kojemu spontano dolazi do SEI reakcije, ekvivalentno Li/Li^+ potencijalu opisanom u poglavlju 2), j_b je gustoća ukupne struje ćelije, $\phi_s - \phi_e$ je potencijal na površini čestice (usporedi s jednačbom (3.11)), R_{SEI} je električni otpor SEI sloja (vidi jednačbzu (3.27)), a $i_{0,SEI}$ je gustoća struje izmjene SEI reakcije, koja se računa izrazom

$$i_{0,SEI} = F k_{0,SEI}(T) c_{EC}, \quad (3.22)$$

gdje je $k_{0,SEI}(T)$ konstanta stope SEI reakcije, a c_{EC} je koncentracija EC-a na površini čestice grafita. Konstanta $k_{0,SEI}(T)$ predstavlja slobodan parametar podešenja modela u ovisnosti o temperaturi, koja se modelira Arrheniusovom jednačbom (3.18). Dakle, osim o podešenju konstantne $k_{0,SEI}$, dinamika SEI reakcije ovisi o:

- potencijalu na površini grafita, $\phi_s - \phi_e$, koji, primjerice uslijed opterećenja ili promjene SoC-a, mora pasti ispod $U_{SEI} + j_b R_{SEI} / a_s$ da bi struja j_{SEI} bila nezanemariva;
- temperaturi ćelije zbog i) uključenosti u nazivnik u eksponentu izraza (3.21) (negativna korelacija), te ii) Arrheniusove ovisnosti parametra $k_{0,SEI}$, koja je pozitivno korelirana s temperaturom (vidi izraz (3.18), s razlikom što varijablu otpora mijenja varijabla $k_{0,SEI}$);
- koncentraciji EC-a na površini čestice grafita, koja se mijenja zbog difuzije EC-a kroz SEI sloj:

$$\frac{\partial c_{EC}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{EC}^{ef} \nabla c_{EC}), \quad (3.23)$$

gdje je D_{EC}^{ef} efektivna difuzivnost EC-a unutar SEI sloja:

$$D_{EC}^{ef} = D_{EC}(T) (\epsilon_{SEI})^{1,5}, \quad (3.24)$$

gdje je pak D_{EC} difuzivnost EC-a u elektrolitu, a $\epsilon_{SEI} \in [0,1]$ je poroznost SEI sloja. Naime, čestice EC-a ne mogu se kretati kroz sam SEI materijal, ali SEI sloj je porozan, pa čestice put

do grafita pronalaze kroz te pore. Međutim, efektivna difuzivnost EC-a tada je manja od difuzivnosti EC-a u elektrolitu, što se uzima u obzir izrazom (3.24).

Diskretizacijom izraza (3.23) na način opisan kod SPM modela u prilogu B.1, dobiva se sljedeći izraz:

$$-D_{EC}^{ef} \frac{c_{EC} - c_{EC,0}}{\delta_{SEI}} = -\frac{j_{SEI}}{F}, \quad (3.25)$$

gdje je $c_{EC,0}$ (konstantna) koncentracija EC-a u elektrolitu, a δ_{SEI} debljina SEI sloja:

$$\delta_{SEI} = \frac{c_{SEI} M_{SEI}}{\rho_{SEI}} = -\frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI}} \int_0^t j_{SEI} dt, \quad (3.26)$$

gdje su M_{SEI} i ρ_{SEI} molarna masa, odnosno gustoća SEI-a.

Dakle, u kontaktu EC-a iz elektrolita s grafitom, dolazi do njihove međusobne reakcije s litijem i stvaranja SEI sloja, a gustoća struje reakcije računa se izrazom (3.21). SEI reakcija konzumira određene količine naboja (iona litija) i EC-a s površine grafitnih čestica, koje se računaju pomoću izraza (3.21), odnosno (3.25). S vremenom se povećava debljina SEI sloja (3.26), koja usporava daljnju reakciju prema izrazima (3.25) i (3.21), jer EC sve sporije difuzijom dolazi do površine grafita.

Konačno, električni otpor SEI sloja proporcionalan je njegovoj debljini i računa se kao:

$$R_{SEI} = \frac{\delta_{SEI}}{\kappa_{SEI}}, \quad (3.27)$$

gdje je κ_{SEI} električna vodljivost SEI-a.

3.4.3. Platiranje litija (LPL)

Kada potencijal anode padne ispod 0 V u odnosu na Li/Li⁺ potencijal, dio naboja, umjesto interkalacije u kristalnu strukturu čestice grafita, počinje spontanom reakcijom $Li^+ + e^- \rightarrow Li$ stvarati metal litija, koji se taloži na površini čestica. Ta pojava naziva se platiranjem litija (LPL).

Gustoća struje LPL posredne reakcije iz jednadžbe (3.20) može se modelirati kao [56]:

$$j_{LPL} = -\frac{i_{0,LPL}(T)}{F} \exp\left(\frac{-\alpha_{c,LPL} F}{RT} \left(\phi_s - \phi_e - U_{LPL} - \frac{j_b}{a_s} R_{SEI}\right)\right), \quad (3.28)$$

gdje je $U_{LPL} = 0$ V s obzirom da se, kako je rečeno, reakcija aktivira tek kada potencijal elektrode, $\phi_s - \phi_e - R_{SEI} j_b / a_s$, padne ispod 0 V. Gustoća struje izmjene $i_{0,LPL}(T)$ je slobodan parametar podešenja modela, slično konstanti $k_{0,SEI}$ iz jednadžbe (3.22), a njena ovisnost o

temperaturi također se modelira Arrheniusovom jednadžbom (vidi izraz (3.18), s razlikom što varijablu otpora mijenja varijabla $i_{0,LPL}$).

Debljina sloja metala litija platiranog na površini čestice grafitu računa se slično kao i debljina SEI-a (3.26):

$$\delta_{LPL} = -\frac{M_{Li}}{\rho_{Li}} \int_0^t j_{LPL} dt, \quad (3.29)$$

gdje su M_{Li} i ρ_{Li} molarna masa, odnosno gustoća litija.

Povećanjem debljine SEI sloja (3.26) i platiranog litija (3.29) smanjuje se poroznost elektrode:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = -a_s \frac{d(\delta_{SEI} + \delta_{LPL})}{dt}. \quad (3.30)$$

Smanjenjem poroznosti smanjuje se efektivna difuzivnost čestice i elektrolita, analogno izrazu (3.24). Također, smanjenjem poroznosti elektrode smanjuje se ionska vodljivost, odnosno povećava električna otpornost elektrolita. Zbog većeg otpora, prema Ohmovom zakonu raste potencijal elektrolita ϕ_e , što prema (3.28) nadalje povećava gustoću struje j_{LPL} . Zbog ove pozitivne povratne veze LPL proces je autokatalitičan i može uzrokovati ubrzano, nelinearno starenje ćelije. S druge strane, moglo bi se slično argumentirati i za SEI proces, jer povećanje debljine SEI sloja također smanjuje poroznost. No, ubrzanje SEI procesa po mehanizmu opisanom za LPL sprječava difuzija EC-a do površine grafitu, koja usporava s rastom SEI sloja, odnosno smanjuje koncentraciju c_{EC} u izrazu (3.22). SEI stoga nije autokatalitičan proces; štoviše, proces sam sebe usporava, kako se diskutirano na kraju odjeljka 3.4.2.

Konačno, ukupni gubitak kapaciteta svih čestica u elektrodi s volumenom premaza V_{coat} zbog SEI i LPL posrednih reakcija može se zapisati kao

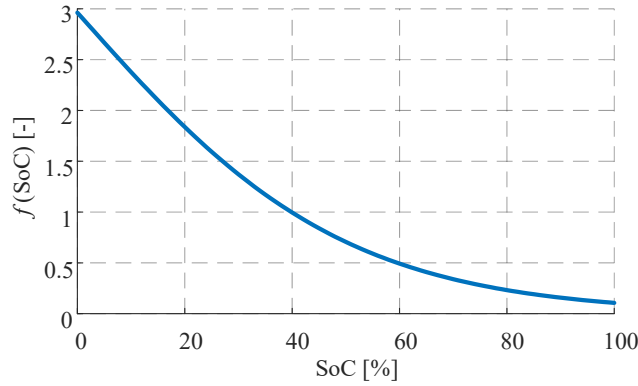
$$\frac{dC_{loss}}{dt} = a_s V_{coat} F (j_{SEI} + j_{LPL}). \quad (3.31)$$

3.4.4. Izolacija aktivnog materijala (AMI)

Zbog mehaničkih opterećenja uslijed strujnog opterećenja (interkalacije i deinterkalacije iona u kristalnu rešetku elektrode) može doći do gubitka raspoloživih mjesta za pohranu litija u elektrodi, a taj proces naziva se izolacijom aktivnog materijala. U ovom radu AMI se, za razliku od SEI-a i LPL-a, modelira empirijskim modelom smanjenja poroznosti grafitne anode [67]:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = -k_1(T)|j_b| - k_2(T)\sqrt{|j_b|}f(\text{SoC}), \quad (3.32)$$

gdje su $k_1(T)$ i $k_2(T)$ parametri podešenja modela, koji ovise o temperaturi prema Arrheniusovoj jednadžbi (3.18). Nelinearni dio modela sadržan je u funkciji $f(\text{SoC})$ koja modelira činjenicu da je naprezanje izraženije pri nižim SoC-evima ćelije, kako je prikazano slikom 3.11 (slično kao i unutarnji otpor ćelije; vidi diskusiju vezanu uz sliku 3.10).



Slika 3.11: Funkcija $f(\text{SoC})$ iz jednadžbe (3.32).

3.4.5. Simulacijska usporedba procesa starenja

Tri modela starenja predstavljena u prethodna tri odjeljka, s vrijednostima parametara danima u tablici B.1, simulirana su u GT-Autolion programskom alatu za referentnu C-NMC ćeliju iz tablice 2.1. Vrijedi naglasiti kako je model SEI procesa podešen nešto brže od unaprijed postavljenih parametara iz programskog alata (radi se o otprilike dvostruko većem nagibu ako se profil kapaciteta u funkciji opterećenih ciklusa aproksimira pravcem). To je napravljeno kako bi simulacije starenja vremenski kraće trajale.

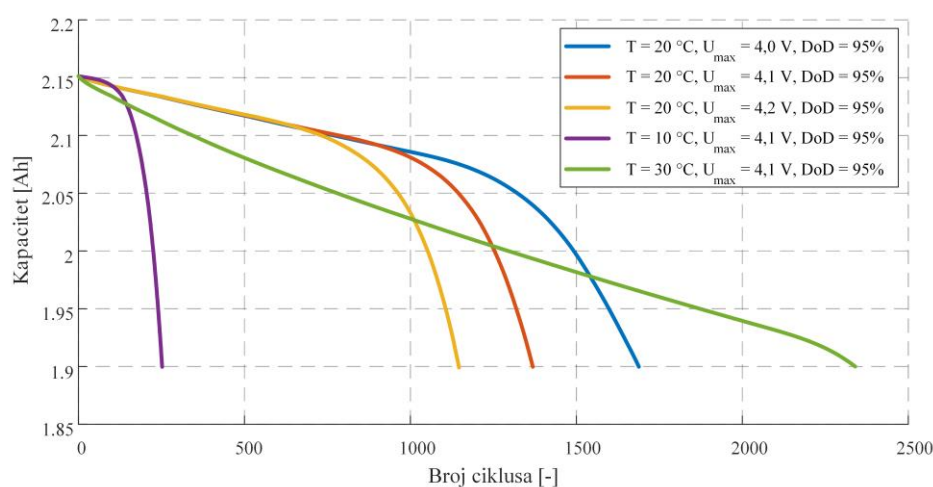
Starenje je simulirano uzastopnim ciklusima pražnjenja ćelije strujom razine 1C do 5% SoC-a, a potom punjenjem konstantnom strujom i konstantnim naponom (eng. *Constant-Current, Constant-Voltage*, CCCV; vidi poglavlje 4). Radi se o jednom od najčešćih algoritama punjenja baterije, koji se sastoji od dvije temeljne faze: i) punjenja konstantnom strujom (CC) do zadane naponske razine, te potom ii) punjenja konstantnim naponom (CV) sve dok struja ne padne ispod neke niske, unaprijed zadane vrijednosti. CCCV algoritam je praktičan iz razloga što sprječava prepunjavanje, a to je bitan zahtjev kod litij-ionskih baterija zbog izbjegavanja platiniranja litija. U ovom odjeljku, baterija se puni 1C strujom u CC fazi. Razmatrano je pet scenarija starenja s različitim temperaturama i maksimalnim naponima u CV fazi punjenja ćelije:

- temperatura ćelije 20 °C, CV napon 4,0 V ($\text{SoC} = 85\%$);

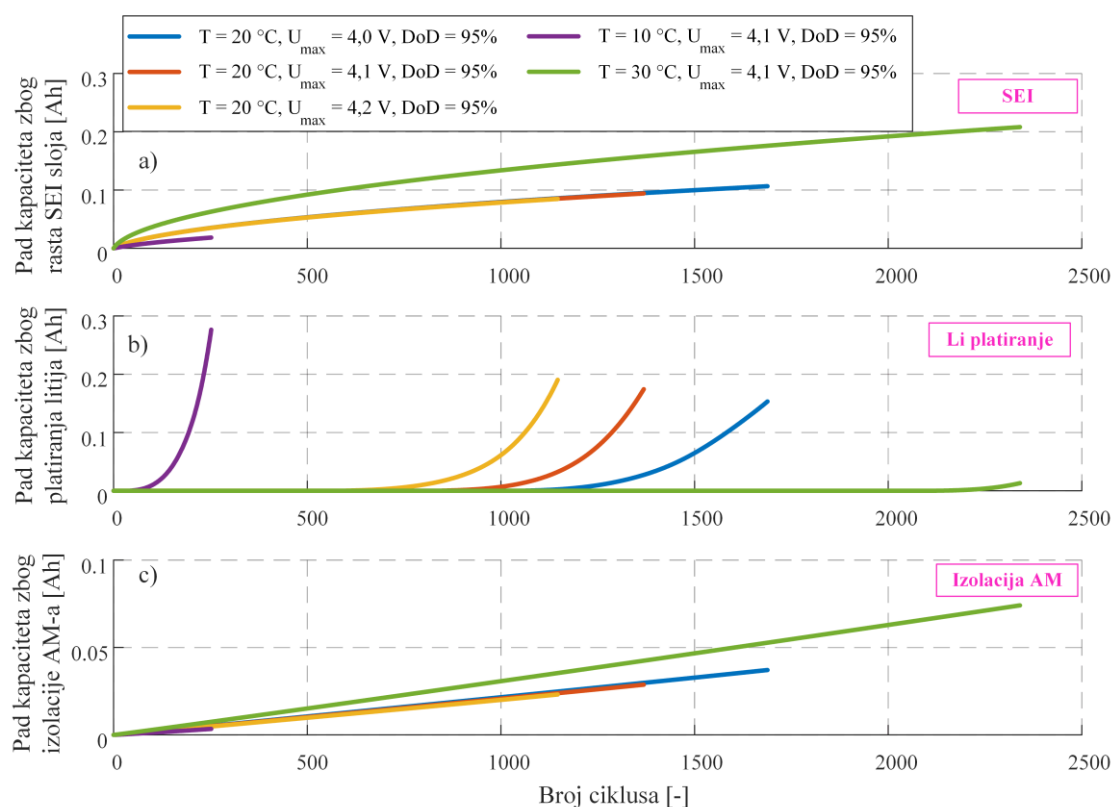
- temperatura ćelije 20 °C, CV napon 4,1 V ($SoC = 93\%$);
- temperatura ćelije 20 °C, CV napon 4,2 V ($SoC = 100\%$);
- temperatura ćelije 10 °C, CV napon 4,1 V ($SoC = 93\%$);
- temperatura ćelije 30 °C, CV napon 4,1 V ($SoC = 93\%$);

Na slikama 3.12 i Slika 3.13 prikazani su profili nabojskog kapaciteta u funkciji broja ciklusa, odnosno profili gubitaka nabojskog kapaciteta zbog svakog od tri modela starenja. U početku životnog vijeka pad kapaciteta približno je linearan (slika 3.12), a uzrokovan je stvaranjem SEI sloja (slika 3.13a) i AMI-em (slika 3.13c). U određenim trenutcima potencijal anode dosegne 0 V i aktivira se platiranje litija (LPL). S obzirom na autokatalitičnu prirodu LPL procesa, starenje ubrzava eksponencijalno, tj. ćelija ubrzano degradira. Zeleni odziv sa slike 3.12 pokazuje osjetno snažnije linearno starenje, što je uzrokovano ubrzanjem SEI procesa pri povišenim temperaturama (vidi eksponent u izrazu (3.21) i Arrheniusovu ovisnost izraza (3.22)). Zaključno, slika 3.12 pokazuje kako je životni vijek duži kod viših temperatura i manjih iznosa maksimalnog napona punjenja.

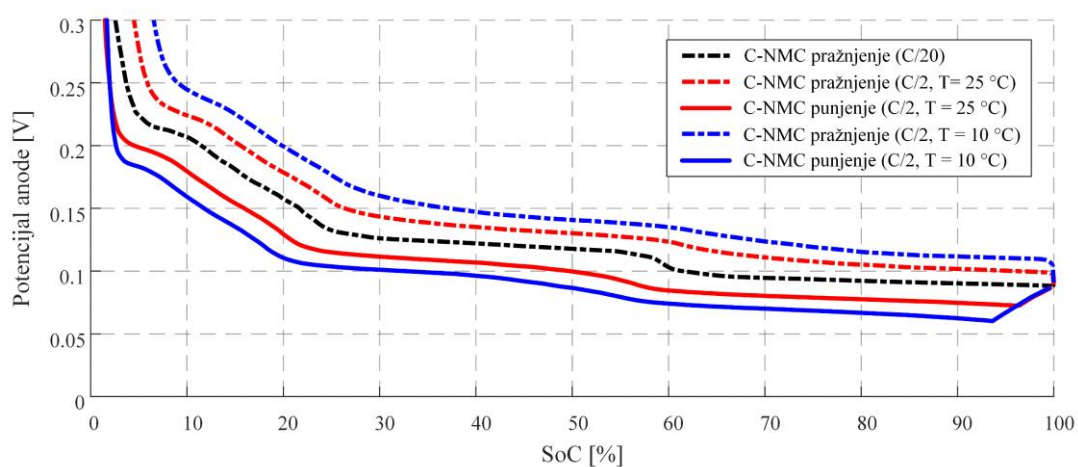
Na slici 3.14 ilustriran je razlog ubrzanja starenja kod visokih potencijala i niskih temperatura. Crnom crtkanom linijom prikazan je potencijal grafita prilikom sporog pražnjenja na temperaturi 25 °C (isti odziv kao plavi odziv sa slike 3.2b). Crvenim linijama potom su prikazani odzivi grafitne elektrode za pražnjenje i punjenje većom snagom na temperaturama 25 °C, odnosno 10 °C. Vidi se da, za slučaj punjenja, pri visokim vrijednostima SoC -a, a pogotovo pri niskim temperaturama, potencijal grafita pada bliže potencijalu aktivacije platiranja litija te ujedno i početka nelinearnog starenja. S obzirom na to, u praksi se LPL proces aktivno suzbija izbjegavanjem punjenja do visokih vrijednosti SoC -a, predgrijavanjem baterije prije punjenja te izbjegavanjem visokih snaga punjenja (brzog punjenja).



Slika 3.12: Simulacija starenja L-NMC ćelije za različite maksimalne napone punjenja (plava, crvena i zlatna) i različite ambijentalne temperature (ljubičasta, crvena i zelena).



Slika 3.13: Pojedinačni gubici kapaciteta zbog: a) stvaranja SEI sloja, b) platiranja litija (LPL) i c) izolacije aktivnog materijala (AMI).



Slika 3.14: Potencijal anode C-NMC ćelije za slučaj sporog pražnjenja (crna isprekidana linija) te brzog (C/2) pražnjenja i punjenja na temperaturi iznosa $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (crvene linije) i $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (plave linije).

4. Eksperimentalni i simulacijski postav

U prvom potpoglavlju opisan je komercijalni električni moped opremljen namjenskim mjernim i telemetrijskim sustavom. Potom su u drugom potpoglavlju opisani posebno dizajnirani identifikacijski eksperimenti za izvođenje van stvarnog vremena, kojima su identificirani parametri nadomjesnog modela baterije relevantni za provjeru estimatora razvijenih u narednim poglavljima. Konačno, u trećem potpoglavlju opisan je simulacijski postav koji se sastoji od dva simulacijska alata za simulaciju nadomjesnog modela u obliku električnog kruga (SimulationX), odnosno fizikalnog Doyle-Fuller-Newmanovog modela koji uključuje i fizikalne modele starenja (GT-Autolion).

4.1. Električni moped

4.1.1. Opći podaci

Eksperimentalni postav korišten u ovom istraživanju jest komercijalni električni moped Govecs S2.6+, čiji su osnovni podaci dani u tablici 4.1. Moped je pogonjen električnim motorom nazivne snage 3,5 kW što okvirno odgovara snazi konvencionalnih mopeda zapremine motora 50 cm³. Baterijski paket čini 460 cilindričnih NMC111 ćelija ukupnog nabojskog kapaciteta od oko 50 Ah, a opremljen je punjačem maksimalne snage 1 kW i vlastitim BMS-om koji omogućava mjerenje i procjenu ključnih veličina baterije te njihovu dostupnost na CAN sabirnici.

Tablica 4.1: Osnovni parametri električnog mopeda Govecs S2.6+.

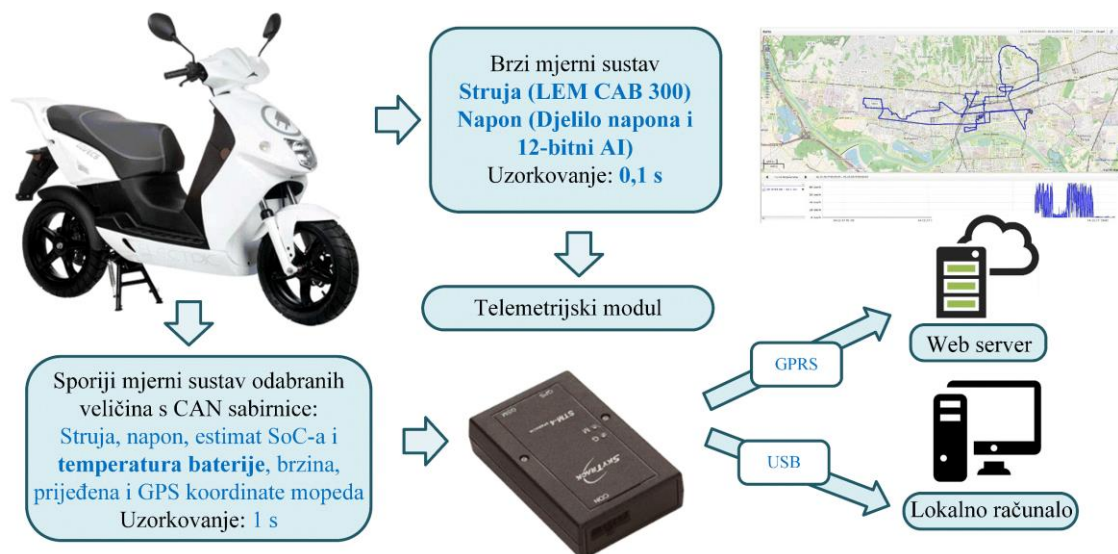
Motor		Baterija	
Tip	IPM	Tip ćelije	NMC111
Nazivni napon	72 V	Nazivni energetska kapacitet	3,8 kWh
Nazivna snaga	3,5 kW	Nazivni nabojski kapacitet*	50 Ah
Nazivni moment	12 Nm	Nazivni napon	72 V
Maksimalna snaga	10 kW	Spoj ćelija**	20s23p
Maksimalni moment	54 Nm	Punjač	1 kW
Prijenosni omjer	6,23	Maksimalna brzina	50 km/h
Masa	130 kg	Autonomija	~80 km

* Nabojski kapacitet izmjeren je eksperimentom opisanim u odjeljku 4.2.1

** 20s23p je standardan način označivanja spoja ćelija: u ovom slučaju, 20 ćelija spojeno je u serijskom, a 23 u paralelnom spoju.

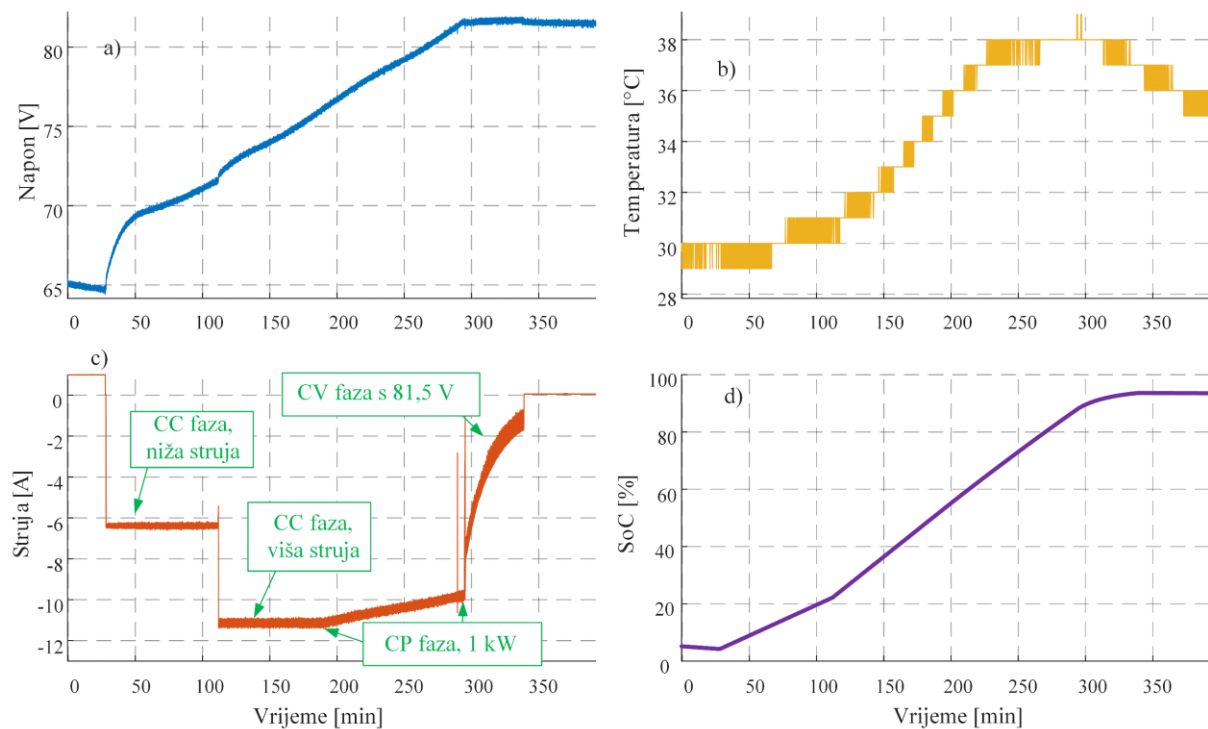
4.1.2. Mjerni i telemetrijski sustav

Za potrebe istraživanja moped je opremljen namjenskim mjernim i telemetrijskim sustavom ilustriranim na slici 4.1. Središnji dio sustava čini *SkyTrack* telemetrijski modul tvrtke *Artronic* d.o.o., koji je programiran za prikupljanje GPS i CAN mjernih podataka te njihovu pohranu na integriranu memorijsku karticu, ali i na server putem GPRS veze u stvarnom vremenu. Namjenski mjerni sustav čita podatke o naponu i struji na izlaznim stezaljkama baterije. Struja se mjeri preciznim strujnim pretvornikom LEM CAB 300, dok se napon mjeri putem djelila napona i 12-bitnog analognog ulaza telemetrijskog modula. Korišteni strujni pretvornik poništava strujni posmak mjerenja na temelju povratne veze mjerene vrijednosti magnetskog polja induciranog prolaskom struje (tzv. *fluxgate* tehnologija [68]). Tako ovaj pretvornik ima deklarirani preostali strujni posmak unutar ± 10 mA na temperaturnom rasponu od -40 °C do 85 °C [69]. Postizanje niskog strujnog pomaka ključno je kod primjene u BMS-ovima, jer se estimacija SoC-a uobičajeno temelji na integraciji mjerene struje (vidi izraz (3.5) i pripadnu diskusiju). Struja i napon uzorkuju se svakih 0,1 s, pohranjuju se u memorijskoj kartici modula te povremeno preuzimaju na lokalno računalo putem USB veze. CAN podaci mopeda, poput napona, struje, stanja napunjenosti i temperature baterije, ukupne prijeđene udaljenosti, zastavice uključenosti motora i sl., kao i trenutnih GPS koordinata i longitudinalne brzine vozila, pohranjuju se s periodom uzorkovanja od 1 s. Ovi se podaci šalju putem GPRS veze na server i dostupni su putem weba.



Slika 4.1: Namjenski mjerni i telemetrijski sustav mopeda.

Na slici 4.2 prikazani su profili napona, struje, temperature i SoC-a baterije tijekom jednog tipičnog punjenja baterije mopeda. Radi se o CCCV strategiji s dvije razine CC struje. Pri niskim vrijednostima SoC-a CC struja iznosi 6 A (0,12C), a nakon $SoC = 30\%$ povećava se na 12 A (0,24C). S obzirom da napon baterije raste punjenjem (vidi sliku Slika 3.2c), povećava se i električna snaga punjenja, iako je struja konstantna. U trenutku kada snaga punjenja dosegne 0,9 kW (90 % maksimalne snage punjenja prema tablici 4.1), a to se događa na vrijednosti od oko 85 % SoC-a, punjenje prelazi u režim konstantne snage (eng. *Constant Power*, CP), što znači da struja punjenja postepeno pada u obrnuto proporcionalnom odnosu s naponom. CV režim započinje kada napon baterije dosegne 82 V (4,1 V po ćeliji) i traje sve dok struja punjenja ne padne na 1 A (C/50). Temperatura baterije tijekom prikazanog punjenja porasla je s 30 °C na 39 °C s očekivano najizraženijim zagrijavanjem tijekom CC faze s višom strujom. Ukupno vrijeme punjenja potpuno ispražnjene baterije iznosi oko 5,5 sati, s tim da trajanje CC (uključujući i CP) faze iznosi 4,5 sata tijekom kojih baterija dosegne vrijednost SoC-a od približno 85 %.



Slika 4.2: a) Napon, b) temperatura, c) struja i d) SoC baterije mopeda tijekom punjenja.

4.2. Identifikacijski eksperimenti

4.2.1. Nabojski kapacitet i OCV karakteristika

Nabojski kapacitet baterije mjeri se pražnjenjem baterije od potpuno napunjenog do potpuno ispražnjenog stanja. Te granice najčešće se određuju naponski, pa se potpuno puna C-NMC baterija smatra ona s naponom koji odgovara naponu od 4,2 V po ćeliji, a potpuno prazna ona s 3 V po ćeliji [70]. Kod ovog naponskog pristupa, identifikacijsko pražnjenje mora biti provedeno s vrlo niskim strujama kako bi pad napona unutar baterije bio zanemariv.

U slučaju mopeda, sporo pražnjenje izvedeno je ostavljanjem mirujućeg mopeda u uključenom stanju u kojem jedini električni teret predstavljaju svijetla i elektronika telemetrijske oprema, što iznosi manje od 1 A (C/50 razina). Granice pražnjenja određene su naponski, ali posredno, koristeći estimat SoC-a dobiven sa BMS-a mopeda (vidi sliku 4.1). Naime, pretpostavlja se kako je proizvođač BMS-a kalibrirao točnu OCV(SoC) karakteristiku koja, u uvjetima sporog pražnjenja u kojima nema velikih padova napona niti difuzijske dinamike (dakle, bez vožnje i relaksacijskih perioda), pruža točan estimat SoC-a [71].

Na slici 4.3 prikazani su rezultati sporog pražnjenja. Integracijom snimljene struje te uzimanjem maksimalne i minimalne SoC vrijednosti snimljene s CAN sabirnice ($\Delta SoC = SoC_{start} - SoC_{end}$), može se izračunati procjena nabojskog kapaciteta baterije:

$$C = \frac{T_u}{\Delta SoC} \sum i_b = 49,56 \text{ Ah.} \quad (4.1)$$

Međutim, rezolucija SoC-a dostupnog na CAN-u iznosi 1 %, što znači kako se varijanca SoC-a dobivenog tim putem može procijeniti na vrijednost

$$\text{Var}[SoC_{CAN}] = \text{Var}[(\widetilde{SoC}_{CAN})^2] = \mathbb{E}[(SoC_{CAN} - \mathbb{E}[SoC_{CAN}])^2] = \mathbb{E}[0,5^2] = 0,5^2 = 0,25, \quad (4.2)$$

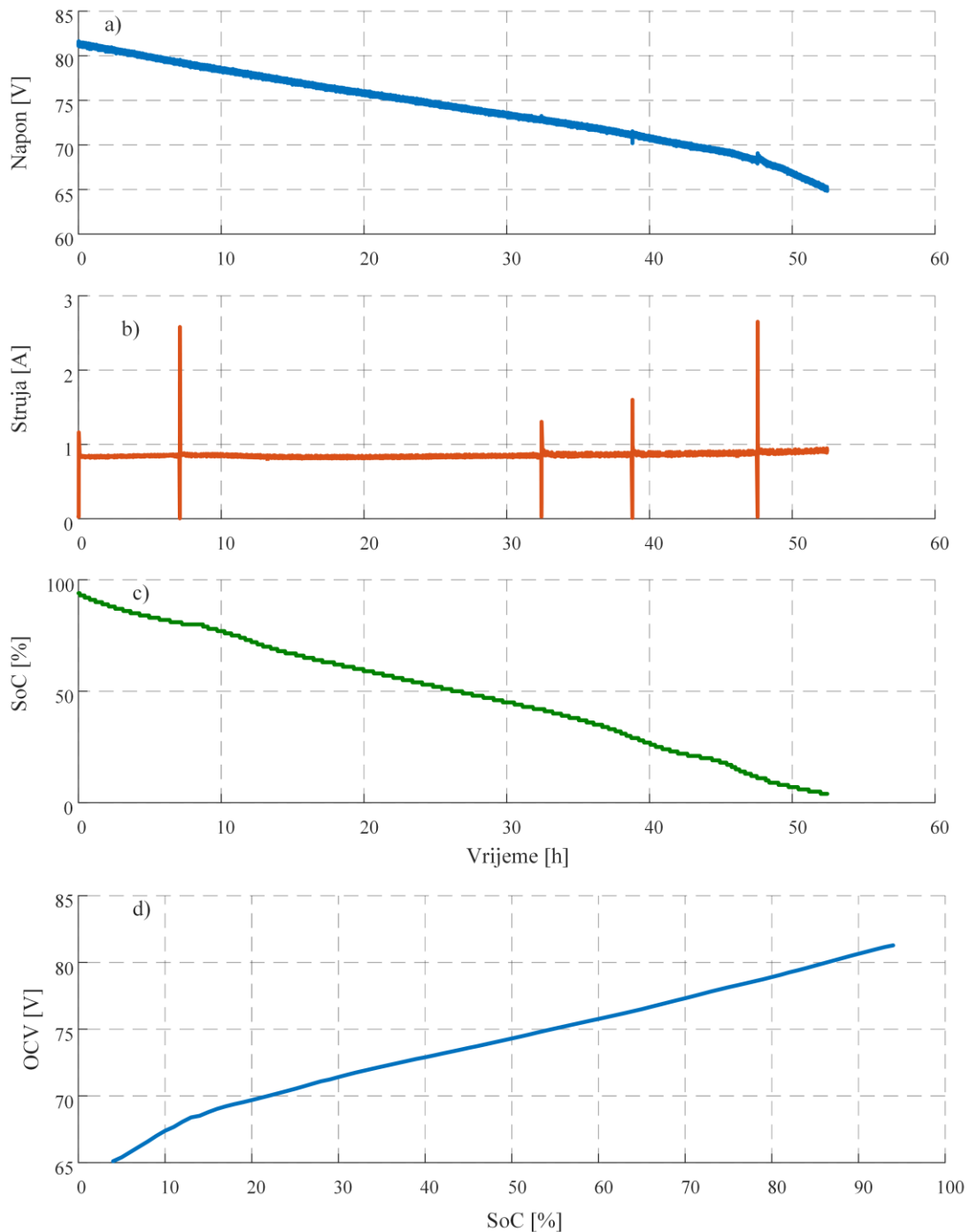
dok se varijanca razlike ΔSoC u izrazu (4.1) tada procjenjuje na vrijednost (vidi izvod izraza (7.18)):

$$\text{Var}[\Delta SoC] = \text{Var}[SoC_{start}] + \text{Var}[SoC_{end}] = 0,25 + 0,25 = 0,5. \quad (4.3)$$

Nadalje, analitičkom linearizacijom funkcije $C(\Delta SoC)$ dane izrazom (4.1) može se, slično izrazu (5.73), izračunati varijanca kapaciteta procijenjenog temeljem jednadžbe (4.1) (za detalje vidi izvod izraza (5.73) i pripadnu diskusiju):

$$\text{Var}[C] = \left(\frac{\partial C}{\partial \Delta SoC} \right)^2 \text{Var}[\Delta SoC] = 0,123 \text{ A}^2\text{h}^2. \quad (4.4)$$

Dakle, nabojski kapacitet baterije identificiran opisanim postupkom ima srednju vrijednost 49,56 Ah te standardnu devijaciju 0,35 Ah. Dakle, razumno je za pretpostaviti zaokruženu vrijednost nabojskog kapaciteta baterije od 50 Ah, kako je deklarirano u tablici 4.1.



Slika 4.3: Rezultati sporog pražnjenja: a) mjereni napon, b) mjerena struja, c) SoC baterije estimiran u BMS-u baterije i preuzet s CAN sabirnice, te d) identificirana OCV(SoC) karakteristika.

Ako bi se dodatno uzeo u obzir posmak strujnog pretvornika, tada bi on u najgorem slučaju, dakle ako bi tijekom cijelog sporog pražnjenja iznosio maksimalnih 10 mA (vidi odjeljak

4.1.2), pogreška mjerenja kapaciteta iznosila dodatnih $0,01 \text{ A} \cdot 50 \text{ h} = 0,5 \text{ Ah}$ što predstavlja samo 1% deklariranog nabojskog kapaciteta baterije. No, razumno je za pretpostaviti da posmak nije tijekom cijelog pražnjenja bio jednak maksimalnoj vrijednosti, pa je pogreška mjerenja kapaciteta zbog drifta strujnog senzora vjerojatno osjetno niža od maksimalnih 0,5 Ah tj. 1% deklariranog kapaciteta.

OCV(*SoC*) karakteristika dobiva se kombinacijom profila sa slika 4.3a i 4.3c, a prikazana je na slici 4.3d. Vrijedi spomenuti kako je opisani eksperiment trajao 50 sati i nije izveden u jednom snimanju, već je moped u nekoliko navrata isključivan, pa ponovno uključivan. Iz tog se razloga na slici 4.3b mogu vidjeti strujni vršci koji se javljaju prilikom svakog uključivanja mopeda.

4.2.2. Polarizacijska vremenska konstanta

Identifikacijski eksperiment koji je moguće provesti u uvjetima vožnje, dakle izvan laboratorija, jest identifikacija vremenske konstante difuzije iona kroz elektrolit i unutar čestice AM-a (vidi diskusiju iz odjeljka 3.2.1), odnosno relaksacije izlaznog napona baterije [71]. Procedura eksperimenta je kako slijedi: i) moped se ubrza do maksimalne brzine i tako vozi neko vrijeme, nakon čega se ii) otpusti ručica akceleratora, a zaustavljanje mopeda prepusti gubicima kotrljanja i otpora zraka, te se potom iii) moped ostavi u mirnom položaju barem 15 minuta kako bi se napon relaksirao. Ovaj postupak ponavlja se po cijelom rasponu stanja napunjenosti i što širem opsegu ambijentalnih temperatura.

ECM prvog reda prikazan na slici 3.6a ponovno je prikazan na slici 4.4 s prilagodbom standardnim oznakama iz literature, tako da je $R_s = R_{ohm} + R_{ct}$ serijski otpor ECM-a, dok je $R_p C_p = R_{diff} C_{diff}$ tzv. polarizacijski RC član s vremenskom konstantom $\tau_p = R_p C_p$. Termin polarizacija označava stanje baterije u kojem je njezin izlazni napon različit od ravnotežnog napona (tj. OCV-a). Polarizacijska može biti trenutna, kao pad napona na ohmskim otporima, ali i dinamička, zbog prijelaza naboja kroz dvosloj ili procesa difuzije.

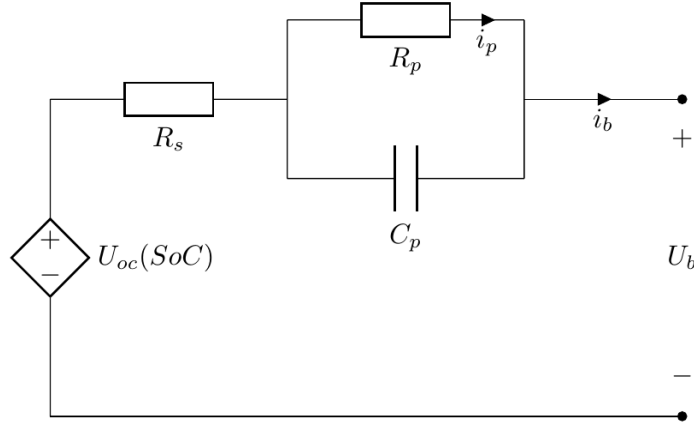
Na slikama 4.5a i 4.5b prikazani su odzivi napona, odnosno struje baterije tijekom jednog relaksacijskog eksperimenta. Na slici 4.5a također je ilustrirano parametriranje izlaznog napona U_b modelom sa slike 4.4, čiji je opis u vremenskoj domeni dan izrazom [9]:

$$U_{oc}(SoC) - U_b = R_s \Delta i_b + (R_s + R_p) \Delta i_b (1 - e^{-t/\tau_p}), \quad (4.5)$$

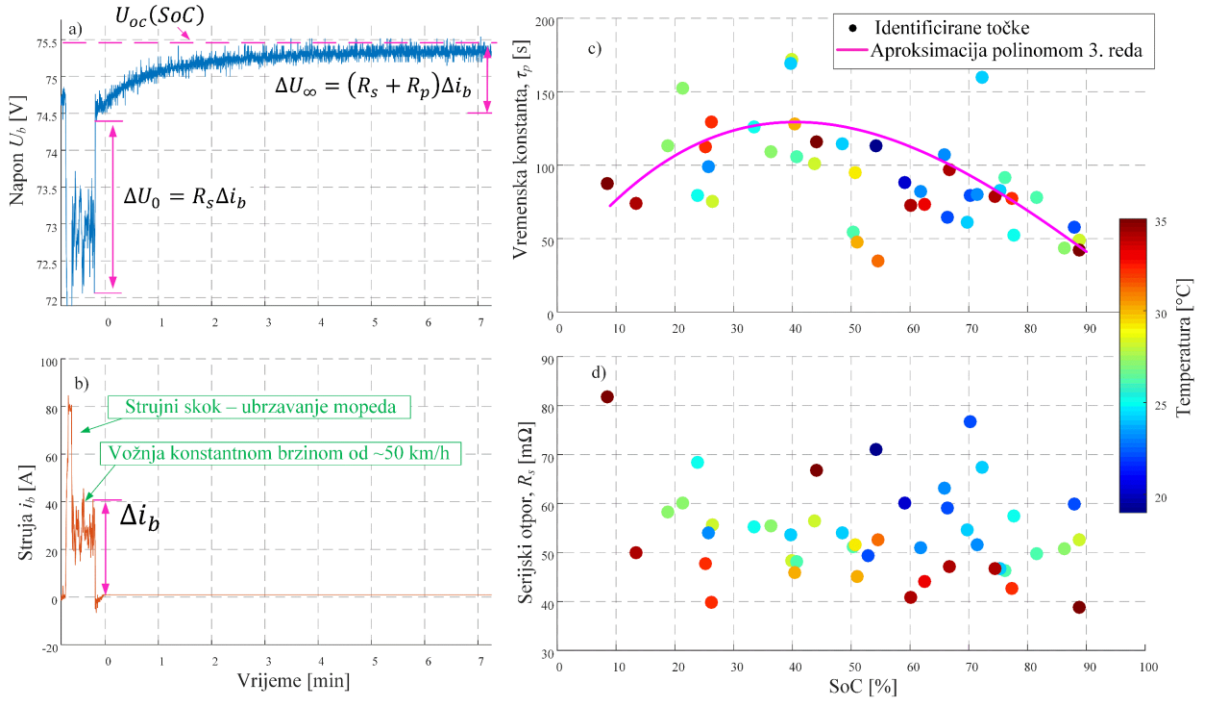
odnosno uz primjenu supstitucija padova napona:

$$U_{oc}(SoC) - U_b = \Delta U_0 + \Delta U_\infty (1 - e^{-t/\tau_p}). \quad (4.6)$$

gdje varijabla $U_{oc}(SoC)$ predstavlja OCV napon očitao temeljem trenutne vrijednosti SoC-a iz eksperimentalno identificirane ogledne tablice sa slike 4.3d.



Slika 4.4: ECM prvog reda.



Slika 4.5: Odzivi a) napona i b) struje baterije tijekom relaksacijskog identifikacijskog eksperimenta, te rezultati identifikacije c) polarizacijske vremenske konstante τ_p i d) serijskog otpora R_s .

Svaki snimljeni isječak relaksacije napona baterije u programskom okruženju Matlab aproksimira se funkcijom (4.6), koristeći ugrađenu funkciju za nelinearnu aproksimaciju `lscurvefit()`. Ulazi u funkciju su vremenski profil napona tijekom relaksacijskog perioda te vrijednost očitano napona praznog hoda U_{oc} u trenutnoj radnoj točki, a identificiraju se parametri ΔU_0 , ΔU_∞ i τ_p . Na slikama 4.5c i 4.5d prikazani su rezultati identifikacije vremenske konstante τ_p i serijskog otpora $R_s = \Delta U_0 / \Delta i_b$ u funkciji SoC-a i obojani s obzirom na temperaturu baterije očitano s CAN-sabirnice mopeda. Identificirane vrijednosti τ_p kreću se

od 50 s do 150 s što, kao i njihova ovisnost o SoC-u, koja je ilustrirana aproksimacijskim polinomom trećeg reda na slici 4.5c, odgovaraju rezultatima identifikacije vremenske konstante difuzije iz literature [72]. Iz prikazanih rezultata ne može se reći kako postoji uočljiva ovisnost vremenske konstante o temperaturi, što je zaključak kojeg se također može pronaći u literaturi [11], [73], iako neke studije nalaze pozitivnu korelaciju s temperaturom [74], [75].

Prema rezultatima virtualne EIS analize sa slike 3.9, serijski otpor R_s trebao bi biti negativno koreliran s temperaturom te najveći na niskim vrijednostima SoC-a, a najniži na onim srednjim. Rezultati identifikacije, dani na slici 4.5d, pokazuju kako je većina točaka s visokom temperaturom (obojanih nijansama crvene boje) na niskim vrijednostima otpora, dok su neki od najviših iznosa otpora obojani hladnijim bojama (uz određene izuzetke), što zaista ukazuje na negativnu korelaciju serijskog otpora s temperaturom. Individualna vrijednost otpora na slici 4.5d, koja se odnosi na najniži SoC, zaista jest maksimalna, usprkos tome što se nalazi na visokoj temperaturi. No, cjelokupni rezultati na slici 4.5d ne ukazuju na zaključak kako identificirani otpor R_s ovisi o SoC-u.

Zbog sigurnosnih i vremenskih razloga (radi se o vožnji na prometnicama i dugotrajnim eksperimentima), nije proveden dovoljno velik broj ponavljanja opisanog eksperimenta da bi se donijeli precizniji zaključci. Ipak, rezultati pružaju razuman uvid u stvarno ponašanje parametara baterije, koji se u većoj mjeri podudara s nalazima iz Literature, te se kao takav koristi za potrebe validacije rezultata estimacije u stvarnom vremenu, prikazane u poglavlju 6, a sažima se u sljedećem:

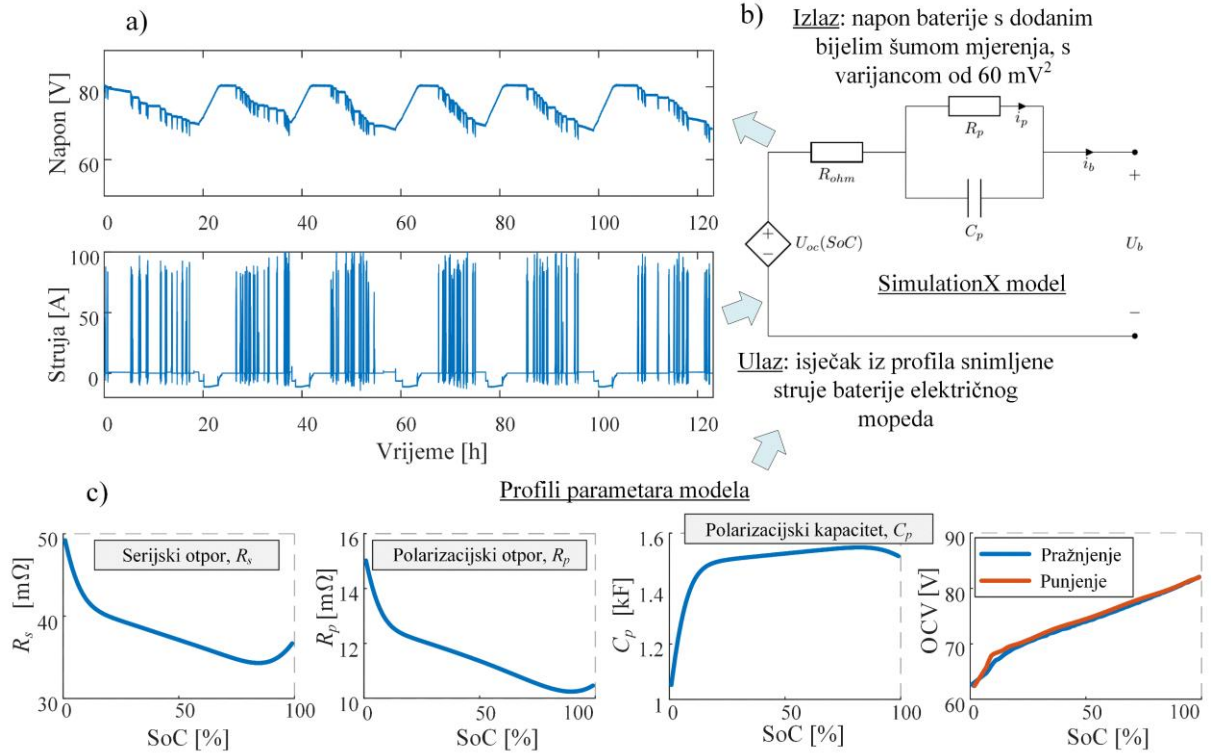
- a) Očekuje se da profil vremenske konstante $\tau_p(\text{SoC})$ slijedi magenta liniju sa slike 4.5c, ali se ne očekuje primjetna korelacija s temperaturom;
- b) Očekuje se da otpor R_s negativno korelira s temperaturom, nalazi se u intervalu od 40 do 70 m Ω , ali se ne očekuje primjetna ovisnost o SoC-u.

4.3. Simulacijski alati

4.3.1. SimulationX

Simulacijski alat SimulationX korišten je za simulaciju ECM-a prikazanog na slici 4.4 za potrebe validacije razvijenih estimatora u poglavljima 6 i 7. Pobudu modela predstavlja odabrani isječak od 7 snimljenih opterećujućih ciklusa, a izlaz modela je simulirani napon

baterije, kojemu je dodan signal bijelog šuma varijance $(60 \text{ mV})^2$ koji modelira mjerni šum napona (vidi sliku 4.6b). Model je parametriran profilima parametara u funkciji SoC-a, koji su dostupni u SimulationX-u te prikazani na slici 4.6c. S obzirom da profili nisu dostupni u funkciji temperature, ona nije ulaz u model.

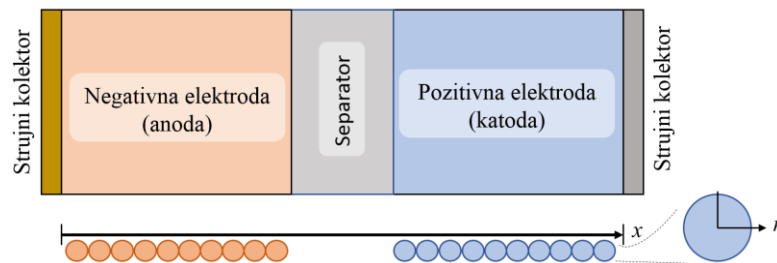


Slika 4.6: Ilustracija korištenja SimulationX modela baterije: a) ulazni i izlazni profili struje i napona baterije, te b) shema i c) profili parametara simuliranog ECM-a.

4.3.2. GT-Autolion

GT-Suite/GT-Autolion je programsko okruženje za simulaciju visokopreciznih fizikalnih modela litij-ionskih ćelija i njihovog starenja [56], [61], [76]. Autolion omogućava definiranje različitih tipova ćelija, između kojih i one cilindrične, opisane u poglavlju 2 te korištene u električnom mopedu (odjeljak 4.1.1) i u ostatku ovog rada. Temeljni fizikalni procesi ćelije modelirani su DFN modelom (opisanim u poglavlju 3), koji se može parametrirati temeljem opširne baze eksperimentalno identificiranih parametara različitih ćelija, dostupne unutar alata. Model je implementiran kao tzv. pseudo-dvodimenzionalni model (skraćeno pseudo2D ili p2D), koji je na slici 4.7 ilustriran u usporedbi sa skicom ćelije sa slike 2.1. U p2D modelu, naime, ćelija se modelira u jednoj dimenziji, uzdužnom smjeru x između dva strujna kolektora. Sve čestice AM-a pretpostavljaju se pritom kao idealne sfere sa središtem koje se nalazi na osi x , a radijus sfera, r , predstavlja pseudodimenziju modela. Za razliku od ilustracije sa slike 4.7, sfere se ne nalaze poredane jedna do druge, nego je *svaka* točka koja na

osi x odgovara području neke od elektroda središte jedne sfere. Može se reći kako se sfere u području elektrodi beskonačno preklapaju, a svaka točka ima dvije faze – čvrstu fazu i fazu elektrolita. Dakle, za određenu točku ćelije duž osi x , model predviđa prosječnu dinamiku u okolini te točke (eng. *volume averaging*) [11].



Slika 4.7: Ilustracija pseudo2D modela ćelije korištenog u GT-AutoLion simulacijskom okruženju (preuzeto i adaptirano iz [11]).

Za potrebe ovog rada, u Autolionu su implementirane cilindrične C-NMC ćelije (slične onima iz električnog mopeda, vidi potpoglavlje 4.1) projektirane kako je dano u tablici 2.1, a terećenje ćelija provodi se u kosimulaciji s Matlab/Simulinkom. Na slici 4.8a ilustriran je Matlab/Simulink model za kosimulaciju modela starenja ćelije. Ulazi u model su snimljeni profili struje i temperature baterije mopeda, te brojač opterećenih ciklusa koji se povećava za jedan nakon promjene iz faze punjenja u fazu pražnjenja baterije. Autolion sadrži DFN model ćelije koji se simulira na temelju ulaznih podataka proračuna ćelije (vidi poglavlje 2), te široke baze postojećih podataka fizikalnih parametara i profila za većinu materijala elektrodi i elektrolita, koji se mogu pronaći u komercijalnim ćelijama. Osim toga, sadrži i pet modela starenja ćelije:

- fizikalnih modela rasta SEI sloja na anodi i katodi,
- fizikalnog modela platiranja litija (LPL) anode, te
- empirijske modele izolacije aktivnog materijala (AMI) anode i katode.

U ovom radu koriste se samo SEI, LPL i AMI modeli za anodu. Anoda, pogotovo grafitna koja se nalazi u većini današnjih komercijalnih ćelija, predstavlja najranjiviji dio ćelije zbog niskog potencijala grafita (LPL) i njegove relativno visoke reaktivnosti s EC-om iz elektrolita (SEI), kako je opisano u poglavlju 3. Osim toga, kako je diskutirano u poglavlju 2, postoji više varijacija u odabiru materijala katode, dok je anoda u većini slučajeva grafitna.

Osim klasične vremenske simulacije, u kojoj se model ćelije tereti s vremenskim profilima struje, napona ili snage, Autolion sadrži i druge simulacijske modove, od kojih je

najinteresantniji EIS mod koji omogućava automatsku simulaciju EIS postupka opisanog u poglavlju 3 na odabranom frekvencijskom rasponu i s odabranim brojem točaka unutar tog raspona. U ovom modu programski alat kao izlaz daje kompleksne vrijednosti impedancije na svakoj odabranoj frekvenciji.

Slika 4.9 prikazuje snimljene podatke koji se odnose na ukupno prijeđenih 9.641 km gradske vožnje električnog mopeda, tijekom kojih je baterija terećena s 294 opterećnih ciklusa koji su korišteni kao ulazni profili. Može se, primjerice, uočiti sezonalnost vožnji u profilu temperature sa slike 4.9b, te raznovrsan intezitet strujnog profila, što ukazuje na bogat skup snimljenih podataka. S obzirom na kompleksnost modela i spore procese, simulacije starenja izvedene su sa uzorkovanjem od 1 s. Dakle, ulazni podaci, koji su snimljeni sa uzorkovanjem od 0,1 s, reuzorkovani su tako da je uzeta svaka deseta vrijednost originalnog vektora.

Valja istaknuti kako ulazni profili sadrže snimljene veličine samo tijekom faze pražnjenja mopeda. Ovakav pristup odabran je zbog toga što profili punjenja nisu snimljeni za svaki snimljeni opterećni ciklus, ali i zato jer se u nekim simulacijskim scenarijima starenja u poglavlju 8 mijenjaju snaga, temperatura i maksimalni napon punjenja, kako bi se češće aktivirao LPL proces starenja. Osim toga, punjenje mopeda, za razliku od pražnjenja, odnosno vožnje, izvodi se s poznatim (CCCV) strujnim profilima, a te profile je jednostavno simulirati, pa nije potrebno koristiti snimljene podatke.

Simulacijski model, stoga, po detekciji kraja opterećnog ciklusa (definiranog ulazom 'Broj ciklusa') započinje CCCV punjenje prema algoritmu sa slike 4.8b. Kako bi simulirano punjenje ipak bilo blisko snimljenim veličinama, CCCV algoritam implementiran je prema snimljenom profilu punjenja sa slike 4.2a, s razlikom što, zbog jednostavnije implementacije, nema faze konstantne snage (CP) i što je zanemareno unutarnje zagrijavanje ćelija (temperatura punjenja je konstantna).

Osim izlaza sa slike 4.8a, Autolion model vraća i dodatne simulirane profile koji se ne koriste u simulacijskom modelu kosimulacije, ali se koriste u daljnjoj analizi u poglavlju 8:

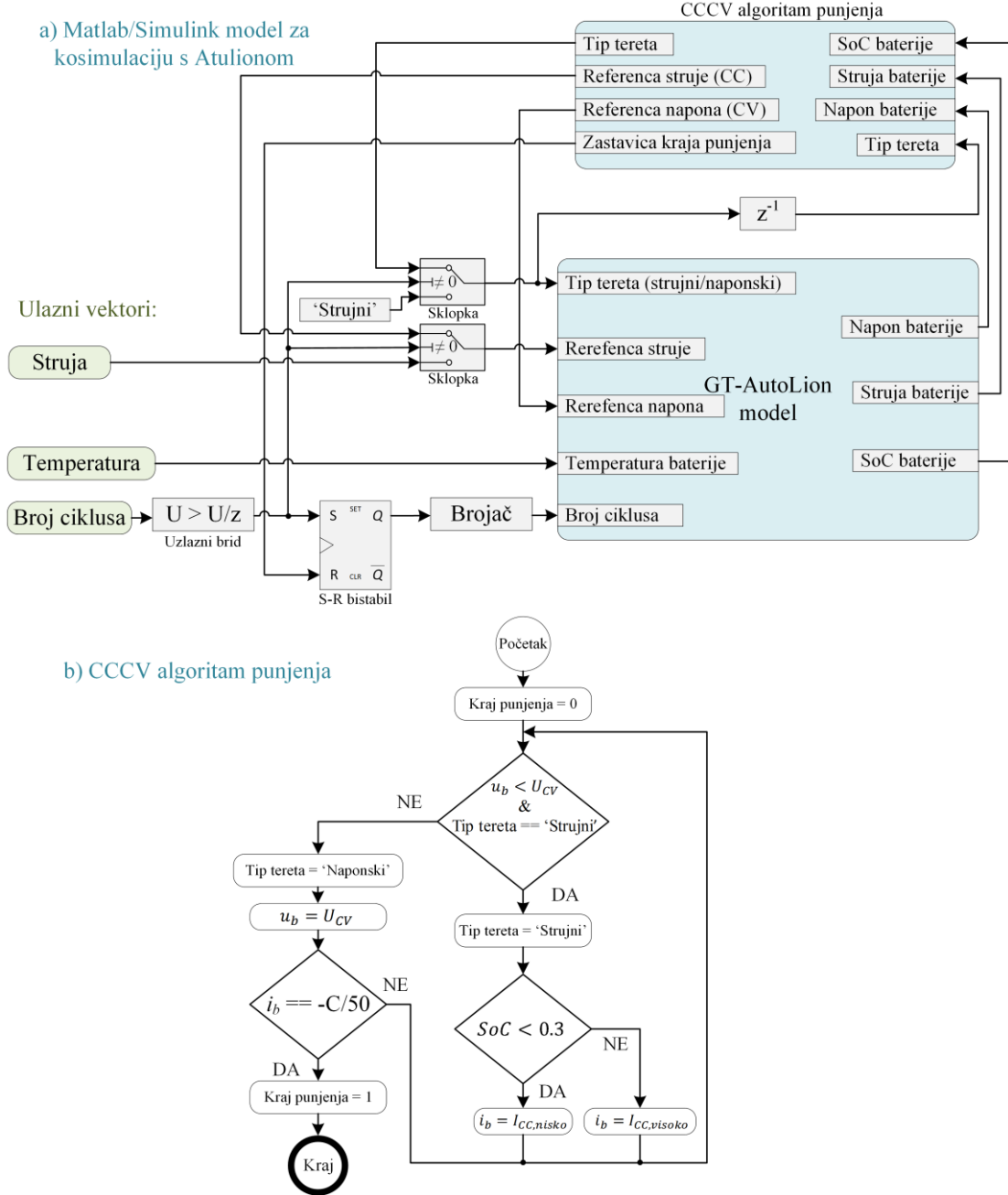
- Napon otvorenog kruga baterije, U_{OC} ,
- Gustoća struje SEI posredne reakcije, j_{SEI} ;
- Gustoća struje LPL posredne reakcije, j_{LPL} .

Gustoće struja j_{SEI} i j_{LPL} koriste se za računanje gubitka nabojnog kapaciteta uzrokovanog pojedinom posrednom reakcijom prema izrazu (3.31):

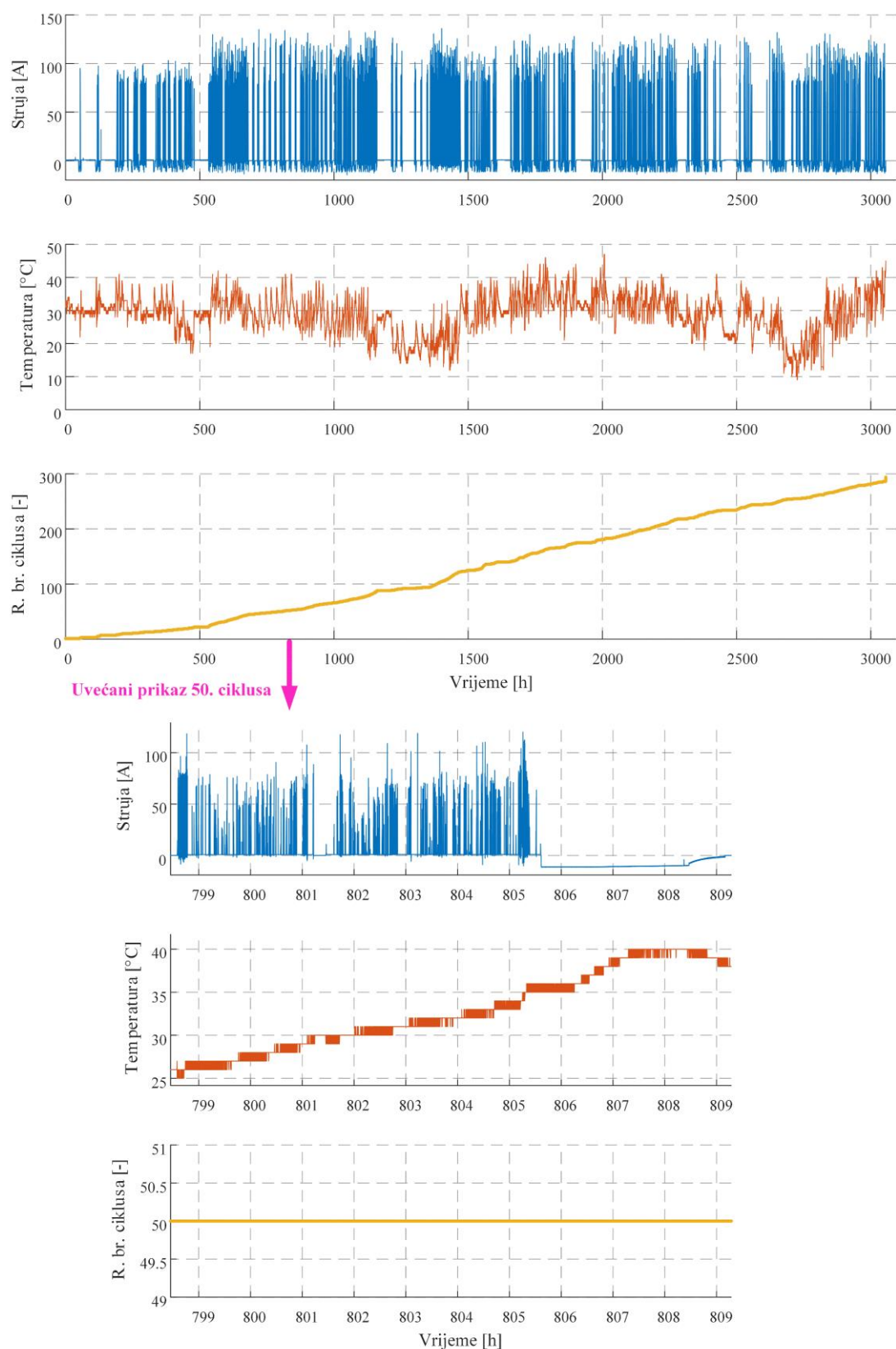
$$\dot{C}_{SEI} = a_s V_{coat} F j_{SEI}, \quad (4.7)$$

$$\dot{C}_{LPL} = a_s V_{coat} F j_{LPL}. \quad (4.8)$$

Gubitak kapaciteta zbog AMI-ja može se, po potrebi, izračunati direktno iz izraza (3.32) temeljem ulaza struje i temperature, izlaza SoC-a te odgovarajućih parametara iz tablice B.1.



Slika 4.8: a) Ilustracija Matlab/Simulink modela za kosimulaciju s Autolion modelom ćelije, te b) implementirani algoritam CCCV punjenja.



Slika 4.9: Snimljeni profili a) struje i b) temperature baterije električnog mopeda, te c) redni broj opterećnog ciklusa.

5. Kalmanov filter

U prvom potpoglavlju opisan je Kalmanov filter (KF) kao rješenje sekvencijalnog vjerojatnosnog zaključivanja za linearni sustav s normalno raspodijeljenim slučajnim varijablama. U drugom i trećem potpoglavlju opisani su prošireni KF te KF temeljen na sigma točkama, kao dva pristupa nelinearnom Kalmanovom filtriranju. Četvrto poglavlje bavi se dualnom estimacijom stanja i parametara na primjeru proširenog KF-a, dok je u petom potpoglavlju opisana metodologija nelinearne analize osmotrivosti. Prva četiri potpoglavlja temelje se na izvodima različitih inačica Kalmanovih filtera iz [9], koji su prilagođeni i ponegdje prošireni za potrebe ovog rada.

5.1. Linearni Kalmanov filter

5.1.1. Sekvencijalno vjerojatnosno zaključivanje

Neka je dan općeniti, nelinearni sustav sa sljedećim zapisom u vremenski-diskretnom prostoru stanja:

$$\mathbf{x}(k) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1)), \quad (5.1)$$

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k)), \quad (5.2)$$

gdje je $\mathbf{x} = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n]^T$ vektor varijabli stanja sustava, $\mathbf{u} = [u_1 \ u_2 \ \dots \ u_l]^T$ vektor ulaznih varijabli, $\mathbf{y} = [y_1 \ y_2 \ \dots \ y_m]^T$ vektor izlaznih varijabli, a $\mathbf{w} = [w_1 \ w_2 \ \dots \ w_n]^T$ i $\mathbf{v} = [v_1 \ v_2 \ \dots \ v_m]^T$ vektori procesnog, odnosno izlaznog (mjernog) šuma.

Prema kriteriju minimizacije srednje kvadratne pogreške (eng. *Minimum Mean Square Error*, MMSE), problem estimacije varijabli iz vektora stanja $\mathbf{x}$ može se zapisati kao

$$\hat{\mathbf{x}}_{MMSE} = \arg \min_{\hat{\mathbf{x}}} (\mathbb{E}[\|\mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k)\|_2^2 | \mathbf{Y}(k)]), \quad (5.3)$$

gdje je $\hat{\mathbf{x}} = [\hat{x}_1 \ \hat{x}_2 \ \dots \ \hat{x}_n]^T$ vektor estimiranih varijabli stanja iz $\mathbf{x}$, a $\mathbf{Y} = [\mathbf{y}(1) \ \mathbf{y}(2) \ \dots \ \mathbf{y}(k)]$ matrica svih mjerenja do trenutka k . Rješavanjem minimizacijskog problema (5.3), dakle derivirajući po $\hat{\mathbf{x}}$ i izjednačavanjem s nulom, dobiva se izraz

$$\hat{\mathbf{x}}(k) = \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k)]. \quad (5.4)$$

Dakle, najbolja estimacija stanja u MMSE smislu je očekivana vrijednost stanja s obzirom na poznata sva mjerenja, uključujući i trenutno.

Nadalje, pretpostavlja se kako je model (5.1)-(5.2) tzv. skriveni Markovljev model (eng. *hidden Markov model*), sa svojstvima da trenutno stanje ovisi samo o prethodnom stanju:

$$p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{x}(0), \mathbf{x}(1), \dots, \mathbf{x}(k-1)) = p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{x}(k-1)), \quad (5.5)$$

te da trenutni izlaz ovisi samo o trenutnom stanju, odnosno da je trenutni izlaz uvjetno nezavisan od svih prethodnih stanja:

$$p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{x}(0), \mathbf{x}(1), \dots, \mathbf{x}(k)) = p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{x}(k)), \quad (5.6)$$

gdje $p(\cdot)$ označava funkciju gustoće vjerojatnosne raspodjele (eng. *probability density function*).

Koristeći definiciju uvjetne nezavisnosti:

$$p(X|Y) = \frac{p(X, Y)}{p(Y)}, \quad (5.7)$$

gdje su X i Y slučajne varijable, a $p(X, Y)$ združena funkcija gustoće vjerojatnosne raspodjele (eng. *joint probability density function*), raspodjela uvjetne vjerojatnosti iz jednadžbe (5.4) može se zapisati kao [77]:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k)) &= p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1), \mathbf{y}(k)) = \frac{p(\mathbf{x}(k), \mathbf{Y}(k-1), \mathbf{y}(k))}{p(\mathbf{Y}(k-1), \mathbf{y}(k))} \\ &= \frac{p(\mathbf{x}(k), \mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1))p(\mathbf{Y}(k-1))}{p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1))p(\mathbf{Y}(k-1))} = \frac{p(\mathbf{x}(k), \mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1))}{p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1))} \\ &= \frac{p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{x}(k), \mathbf{Y}(k-1))p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1))}{p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1))} \\ &= \frac{p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{x}(k))p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1))}{p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1))}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

gdje relacija $p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{x}(k), \mathbf{Y}(k-1)) = p(\mathbf{y}(k) | \mathbf{x}(k))$ vrijedi zbog Markovljeve pretpostavke da trenutni izlaz ovisi samo o trenutnom stanju, pa je dodatan uvjet o poznatim svim prethodnim mjerenjima suvišan [78].

Konačan izraz s desne strane jednadžbe (5.8) predstavlja Bayesov teorem primijenjen na raspodjelu $p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k))$. Prema njegovoj klasičnoj interpretaciji i korištenju, raspodjela $p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1))$ predstavlja *predikciju* trenutnog stanja na temelju prethodnih izlaza (odnosno, mjerenja) i naziva se *a priori* raspodjela. Ona se potom, prema Bayesovom teoremu, *korigira* na temelju trenutnog mjerenja $\mathbf{y}(k)$ kako bi se izračunala tzv. *a posteriori* raspodjela $p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k))$ prema izrazu (5.8). Ovakvo rekurzivno rješenje problema (5.4) naziva se sekvencijalno vjerojatnosno/Bayesovo zaključivanje (eng. *sequential probabilistic/Bayesian inference*) [9], [79].

Rješenje se, dakle, sastoji od dva temeljna koraka – predikcije i korekcije – u kojima se estimiraju srednja vrijednost i varijanca (odnosno, matrica kovarijanci u slučaju više slučajnih varijabli) *a priori*, odnosno *a posteriori* raspodjela. Mogu se stoga definirati sljedeći pojmovi:

- vektor predikcije, odnosno *a priori* estimiranih stanja, kao očekivana vrijednost trenutnog estimata vektora stanja s obzirom na poznata sva mjerenja do trenutka $k-1$:

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) = \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)]; \quad (5.9)$$

- vektor *a posteriori* estimiranih stanja, kao vektor (5.4), odnosno

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k) = \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k)]; \quad (5.10)$$

- vektor *a priori* pogreške estimacije stanja, kao razlika između vektora stvarnih stanja i vektora estimiranih stanja:

$$\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) = \mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \quad (5.11)$$

gdje $\tilde{\mathbf{x}}$ može biti definiran i kao *a posteriori* vektor $\tilde{\mathbf{x}}(k|k) = \mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k)$; te

- vektor pogreške predikcije izlaza

$$\tilde{\mathbf{y}}(k) = \mathbf{y}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k), \quad (5.12)$$

kao razlika između vektora stvarnih (izmjerenih) izlaznih varijabli i njihove predikcije

$$\hat{\mathbf{y}}(k) = \mathbb{E}[\mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1)]. \quad (5.13)$$

Očekivana vrijednost *a priori* vektora pogreške stanja s obzirom na sva mjerenja može se zapisati kao

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k)] &= \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k)] \\ &= \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k)] - \mathbb{E}[\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k)], \end{aligned} \quad (5.14)$$

odnosno, na drugi način kao

$$\mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k)] = \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k-1), \mathbf{y}(k)] = \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{y}(k)], \quad (5.15)$$

pri čemu se koristi Doobovo pravilo uvjetne nezavisnosti, te činjenicu da ne postoji korelacija između vektora stanja i prošlih mjerenih varijabli tj. da vrijedi:

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k-1)] &= \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] - \mathbb{E}[\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k-1)] \\ &= \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] - \mathbb{E}[\mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] | \mathbf{Y}(k-1)] \\ &= \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] - \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] = 0, \end{aligned} \quad (5.16)$$

gdje se relacija

$$\mathbb{E}[\mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] | \mathbf{Y}(k-1)] = \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] \quad (5.17)$$

može pronaći u pravilima uvjetnog očekivanja, npr. [80]. Nadalje, kombinacijom jednadžbi (5.14) i (5.15) dobiva se relacija

$$\mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k)] = \mathbb{E}[\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k)] + \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{y}(k)], \quad (5.18)$$

koja, uzimajući u obzir operacije očekivanja definirane izrazima (5.4) i (5.9), prelazi u

$$\hat{\mathbf{x}}(k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{y}(k)]. \quad (5.19)$$

gdje jednakost $\mathbb{E}[\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{Y}(k)] = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)$ vrijedi zbog relacije (5.17) kada se u nju uvrsti izraz (5.9).

Definiranjem matrice kovarijanci izlaznog vektora $\mathbf{y}$:

$$\mathbf{P}_y = \mathbb{E}[(\mathbf{y} - \mathbb{E}[\mathbf{y}])(\mathbf{y} - \mathbb{E}[\mathbf{y}])^T] = \mathbb{E}[(\tilde{\mathbf{y}})(\tilde{\mathbf{y}})^T] = \begin{bmatrix} \text{Var}(\tilde{y}_1) & \cdots & \text{cov}(\tilde{y}_1, \tilde{y}_m) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\tilde{y}_m, \tilde{y}_1) & \cdots & \text{Var}(\tilde{y}_1) \end{bmatrix}, \quad (5.20)$$

i matrice unakrsnih kovarijanci vektora $\mathbf{x}$ i $\mathbf{y}$:

$$\mathbf{P}_{xy} = \mathbb{E}[(\mathbf{x} - \mathbb{E}[\mathbf{x}])(\mathbf{y} - \mathbb{E}[\mathbf{y}])^T] = \mathbb{E}[(\tilde{\mathbf{x}})(\tilde{\mathbf{y}})^T] = \begin{bmatrix} \text{cov}(\tilde{x}_1, \tilde{y}_1) & \cdots & \text{cov}(\tilde{x}_1, \tilde{y}_m) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\tilde{x}_n, \tilde{y}_1) & \cdots & \text{cov}(\tilde{x}_n, \tilde{y}_m) \end{bmatrix}, \quad (5.21)$$

te uvođenjem pretpostavke kako su sve slučajne varijable sustava (5.1)–(5.2) normalno raspodijeljene, drugi član desnog dijela jednadžbe (5.19) može se zapisati kao [81]:

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) | \mathbf{y}(k)] &= \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1)] + \mathbf{P}_{xy}(k|k-1)\mathbf{P}_y^{-1}(k)(\mathbf{y}(k) - \mathbb{E}[\mathbf{y}(k)]) \\ &= \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1)] + \mathbf{P}_{xy}(k|k-1)\mathbf{P}_y^{-1}(k)(\tilde{\mathbf{y}}(k) + \hat{\mathbf{y}}(k) - \mathbb{E}[\tilde{\mathbf{y}}(k) + \hat{\mathbf{y}}(k)]) \\ &= \mathbf{P}_{xy}(k|k-1)\mathbf{P}_y^{-1}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Konačno, uvrštenjem jednadžbe (5.22) u (5.19) dobiva se izraz za rekurzivan izračun estimacije očekivane vrijednosti vektora stanja,

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{P}_{xy}(k|k-1)\mathbf{P}_y^{-1}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k), \quad (5.23)$$

gdje se matrica

$$\mathbf{K}(k) = \mathbf{P}_{xy}(k|k-1)\mathbf{P}_y^{-1}(k) \quad (5.24)$$

često naziva i Kalmanovo pojačanje zbog svoje korektivne uloge na pogrešku predikcije izlaznog vektora $\tilde{\mathbf{y}}$.

S obzirom na pretpostavku o normalnim raspodjelama, za potpuni opis *a posteriori* raspodjele $p(\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k))$ iz izraza (5.8), potrebno je izračunati i njenu matricu kovarijanci definiranu kao:

$$\mathbf{P}_x = \mathbb{E}[(\mathbf{x} - \mathbb{E}[\mathbf{x}])(\mathbf{x} - \mathbb{E}[\mathbf{x}])^T] = \mathbb{E}[(\tilde{\mathbf{x}})(\tilde{\mathbf{x}})^T] = \begin{bmatrix} \text{Var}(\tilde{x}_1) & \cdots & \text{cov}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\tilde{x}_n, \tilde{x}_1) & \cdots & \text{Var}(\tilde{x}_1) \end{bmatrix}. \quad (5.25)$$

A posteriori matrica kovarijanci estimiranih stanja tada je:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k) &= \mathbb{E} \left[(\tilde{\mathbf{x}}(k|k))(\tilde{\mathbf{x}}(k|k))^T \right] = \mathbb{E} \left[(\mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k))(\mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k))^T \right] \\ &= \mathbb{E} \left[(\mathbf{x}(k) - (\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k)))(\mathbf{x}(k) - (\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k)))^T \right] \\ &= \mathbb{E} \left[(\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) - \mathbf{K}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k))(\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) - \mathbf{K}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k))^T \right].\end{aligned}\quad (5.26)$$

Nakon množenja zagrada i primjene operatora očekivanja, dobiva se izraz za rekurzivan izračun matrice $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}$:

$$\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k) = \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1) - \mathbf{K}(k)\mathbf{P}_{\mathbf{y}}(k)\mathbf{K}(k)^T, \quad (5.27)$$

gdje je $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1)$ *a priori* matrica kovarijanci stanja. Izrazi (5.23) i (5.27) predstavljaju temeljne korake Gaussovog sekvencijalnog vjerojatnosnog zaključivanja.

5.1.2. Koraci izvođenja filtra

Razmatra se specijalan slučaj općeg (nelinearnog) zapisa sustava (5.1)–(5.2) u obliku linearnog, vremenski promjenljivog i stohastičkog sustava opisanog u prostoru stanja kao:

$$\mathbf{x}(k) = \mathbf{F}(k-1)\mathbf{x}(k-1) + \mathbf{G}(k-1)\mathbf{u}(k-1) + \mathbf{\Omega}(k-1)\mathbf{w}(k-1), \quad (5.28)$$

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{H}(k)\mathbf{x}(k) + \mathbf{\Psi}(k)\mathbf{u}(k) + \mathbf{v}(k), \quad (5.29)$$

gdje je $\mathbf{F}$ matrica sustava, $\mathbf{G}$ i $\mathbf{H}$ su ulazna i izlazna matrica, $\mathbf{\Omega}$ je matrica perturbacija stanja, a $\mathbf{\Psi}$ je matrica direktnog preslikavanja ulaza na izlaz, $\mathbf{u}$ i $\mathbf{y}$ su ulazni i izlazni vektor, a $\mathbf{x}$, $\mathbf{w}$ i $\mathbf{v}$ su normalno raspodijeljeni stohastički vektori stanja te procesnog, odnosno mjernog šuma, s pripadnim matricama kovarijanci $\mathbf{P}_{\mathbf{x}}$, $\mathbf{Q}$ i $\mathbf{R}$. Dodatno, pretpostavlja se da su varijable iz vektora $\mathbf{w}$ i $\mathbf{v}$ bijeli šumovi, odnosno da su im očekivane vrijednosti varijabli šuma jednake nuli, kao i vrijednosti njihovih kovarijanci:

$$\mathbb{E}[\mathbf{w}] = 0, \mathbb{E}[\mathbf{v}] = 0, \quad (5.30)$$

$$\mathbf{Q} = \text{Var}[\mathbf{w}] = \text{diag}(\text{Var}[w_1], \dots, \text{Var}[w_n]), \mathbf{R} = \text{Var}[\mathbf{v}] = \text{diag}(\text{Var}[v_1], \dots, \text{Var}[v_n]), \quad (5.31)$$

te da im je autokorelacijska funkcija jednaka:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{ww}}(\tau) = \mathbb{E}[\mathbf{w}(k)\mathbf{w}(k-\Delta\tau)^T] = \mathbf{Q}\delta[\Delta\tau], \quad (5.32)$$

$$\mathbf{R}_{\mathbf{vv}}(\tau) = \mathbb{E}[\mathbf{v}(k)\mathbf{v}(k-\Delta\tau)^T] = \mathbf{R}\delta[\Delta\tau], \quad (5.33)$$

gdje je $\delta[\Delta\tau]$ funkcija diskretnog jediničnog impulsa (diskretna Diracova funkcija):

$$\delta[\Delta\tau] = \begin{cases} 1, & \Delta\tau = 0 \\ 0, & \Delta\tau \neq 0 \end{cases}, \quad (5.34)$$

Rješenje Gaussovog sekvencijalnog vjerojatnosnog zaključivanja, opisanog u odjeljku 5.1.1, primijenjeno na linearni model (5.28)–(5.29) s navedenim pretpostavkama o bijelim

šumovima, naziva se Kalmanov filter. Algoritam je podijeljen na šest temeljnih koraka koji su navedeni u nastavku s kratkim naputkom (prvim korakom) vezanim uz izvod iz jednadžbi sekvencijalnog zaključivanja s obzirom na razmatrani linearni model (cjelovit izvod može se pronaći u [9], [79]).

1. ***A priori* predikcija stanja** dobivena je uvrštavanjem jednadžbe (5.28) u (5.9):

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) = \mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] = \mathbf{F}(k-1)\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1) + \mathbf{G}(k-1)\mathbf{u}(k-1). \quad (5.35)$$

2. ***A priori* predikcija matrice kovarijanci pogrešaka procjene stanja** dobivena je uvrštavanjem jednadžbe (5.28) u (5.25):

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1) &= \mathbb{E} \left[(\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1))(\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1))^T \right] = \\ &= \mathbf{F}(k-1)\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k-1|k-1)\mathbf{F}(k-1)^T + \mathbf{\Omega}(k-1)\mathbf{Q}(k-1)\mathbf{\Omega}(k-1)^T, \end{aligned} \quad (5.36)$$

gdje se izraz $\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1)$, prema definiciji (5.11), raspisuje kao:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) &= \mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ &= \mathbf{F}(k-1)\mathbf{x}(k-1) + \mathbf{G}(k-1)\mathbf{u}(k-1) + \mathbf{\Omega}(k-1)\mathbf{w}(k-1) - \mathbf{F}(k-1)\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1) \\ &\quad - \mathbf{G}(k-1)\mathbf{u}(k-1) \\ &= \mathbf{F}(k-1)(\mathbf{x}(k-1) - \hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)) + \mathbf{\Omega}(k-1)\mathbf{w}(k-1) \\ &= \mathbf{F}(k-1)\tilde{\mathbf{x}}(k-1|k-1) + \mathbf{\Omega}(k-1)\mathbf{w}(k-1). \end{aligned}$$

3. **Predikcija izlaza** dobivena je uvrštavanjem jednadžbe (5.29) u (5.13):

$$\hat{\mathbf{y}}(k) = \mathbb{E}[\mathbf{y}(k) | \mathbf{Y}(k-1)] = \mathbf{H}(k)\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{\Psi}(k)\mathbf{u}(k). \quad (5.37)$$

4. Izračun **Kalmanovog pojačanja** dobiven je uvrštavanjem jednadžbi (5.28) i (5.29) u (5.20), (5.21) i (5.24):

$$\mathbf{K}(k) = \mathbf{P}_{\mathbf{xy}}(k|k-1)\mathbf{P}_{\mathbf{y}}^{-1}(k) = \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1)\mathbf{H}(k)^T [\mathbf{H}(k)\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1)\mathbf{H}(k)^T + \mathbf{R}]^{-1}. \quad (5.38)$$

5. ***A posteriori* korekcija estimacije stanja** dobivena je uvrštavanjem izraza (5.12) u (5.23):

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)(\mathbf{y}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k)). \quad (5.39)$$

6. ***A posteriori* korekcija matrice kovarijanci** dobivena je uvrštavanjem (5.29) u (5.21) i (5.27):

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k) &= \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1) - \mathbf{K}(k)\mathbf{P}_{\mathbf{y}}(k)\mathbf{K}(k)^T = \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1) - \mathbf{P}_{\mathbf{xy}}(k|k-1)\mathbf{K}(k)^T \\ &= (\mathbf{I} - \mathbf{K}(k)\mathbf{H}(k))\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1). \end{aligned} \quad (5.40)$$

5.2. Prošireni Kalmanov filter (EKF)

U slučaju nelinearnog sustava opisanog modelom (5.1)-(5.2), vjerojatnosno zaključivanje ne može se analitički riješiti, odnosno ne može se izvesti optimalan MMSE estimator kao u slučaju linearnog modela. Moguće je, međutim, različitim pristupima izvesti aproksimacije nelinearnog KF-a. Jedan od takvih pristupa je aproksimacija nelinearnog modela prvim članom Taylorovog reda u trenutnoj radnoj točki modela. Temeljem lineariziranog modela potom se izvodi linearni KF istovjetno jednadžbama (5.35)-(5.40). Tako projektirani nelinearni KF naziva se prošireni KF (eng. *Extended Kalman Filter*, EKF).

5.2.1. Analitička linearizacija razvojem u Taylorov red

Vektorska funkcija $\mathbf{f}$ iz jednadžbe (5.1) može se linearizirati prvim članom Taylorovog reda oko *a posteriori* točke $\{\mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k)], \mathbb{E}[\mathbf{u}(k)], \mathbb{E}[\mathbf{w}(k)]\} = \{\hat{\mathbf{x}}(k|k), \mathbf{u}(k), 0\}$ kako slijedi:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k)) &\approx \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k|k), \mathbf{u}(k), 0) + \left. \frac{d\mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{d\mathbf{x}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k) \\ \mathbf{w}(k)=0}} (\mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k)) \\ &\quad + \left. \frac{d\mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{d\mathbf{w}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k) \\ \mathbf{w}(k)=0}} (\mathbf{w}(k) - \mathbb{E}[\mathbf{w}(k)]) \\ &= \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k|k), \mathbf{u}(k), 0) + \hat{\mathbf{F}}(k)\tilde{\mathbf{x}}(k|k) + \hat{\mathbf{\Omega}}(k)\tilde{\mathbf{w}}(k). \end{aligned} \quad (5.41)$$

Na isti način može se linearizirati i funkcija $\mathbf{g}$ iz jednadžbe (5.2), ovog puta oko *a priori* točke $\{\mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)], \mathbb{E}[\mathbf{u}(k)], \mathbb{E}[\mathbf{w}(k)]\} = \{\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \mathbf{u}(k), 0\}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k)) &\approx \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \mathbf{u}(k), 0) \\ &\quad + \left. \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{x}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=0}} (\mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)) \\ &\quad + \left. \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{v}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=0}} (\mathbf{v}(k) - \mathbb{E}[\mathbf{v}(k)]) \\ &= \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \mathbf{u}(k), 0) + \hat{\mathbf{H}}(k)\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) + \hat{\mathbf{\Psi}}(k)\tilde{\mathbf{v}}(k). \end{aligned} \quad (5.42)$$

Vrijedi napomenuti kako derivacije po ulaznoj varijabli $\mathbf{u}$ nisu pisane jer je $\mathbf{u}$ deterministički vektor, pa vrijedi $\tilde{\mathbf{u}}(k) = \mathbf{u}(k) - \mathbb{E}[\mathbf{u}(k)] = 0$.

Može se pokazati (vidi prilog C.1) kako za slučaj modela (5.1)-(5.2) i estimacijskog problema (5.3) potpuni diferencijali $\hat{\mathbf{F}}$, $\hat{\mathbf{\Omega}}$, $\hat{\mathbf{H}}$, $\hat{\mathbf{\Psi}}$ prelaze u parcijalne derivacije, odnosno Jacobijeve matrice:

$$\hat{\mathbf{F}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k) \\ \mathbf{w}(k)=0}}, \hat{\mathbf{\Omega}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{w}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k) \\ \mathbf{w}(k)=0}}, \quad (5.43)$$

$$\hat{\mathbf{H}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=0}}, \hat{\mathbf{\Psi}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=0}}. \quad (5.44)$$

5.2.2. Koraci izvođenja filtra

Temeljem lineariziranog modela (5.41)–(5.42) EKF se izvodi slično kao u slučaju linearnog modela iz potpoglavlja 5.1, odnosno u šest koraka navedenih u nastavku.

1. ***A priori* predikcija stanja** dobivena je evaluacijom jednadžbe stanja (5.1) u *a posteriori* radnoj točki *prethodnog* koraka uzrokovanja:

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \mathbf{u}(k-1), 0). \quad (5.45)$$

2. ***A priori* predikcija matrice kovarijanci pogrešaka procjene stanja** dobivena je ekvivalentno matrici (5.36):

$$\hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1) = \hat{\mathbf{F}}(k-1)\hat{\mathbf{P}}_x(k-1|k-1)\hat{\mathbf{F}}(k-1)^T + \hat{\mathbf{\Omega}}(k-1)\mathbf{Q}(k-1)\hat{\mathbf{\Omega}}(k-1)^T, \quad (5.46)$$

gdje se izraz $\tilde{\mathbf{x}}(k|k-1)$ u ovom slučaju raspisuje kao:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}}(k|k-1) &= \mathbf{x}(k) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ &= \mathbf{f}(\mathbf{x}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1)) - \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \mathbf{u}(k-1), 0) \\ &= \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \mathbf{u}(k-1), 0) + \hat{\mathbf{F}}(k-1)\tilde{\mathbf{x}}(k-1|k-1) + \hat{\mathbf{\Omega}}(k-1)\tilde{\mathbf{w}}(k-1) \\ &\quad - \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \mathbf{u}(k-1), 0) \\ &= \hat{\mathbf{F}}(k-1)\tilde{\mathbf{x}}(k-1|k-1) + \hat{\mathbf{\Omega}}(k-1)\tilde{\mathbf{w}}(k-1). \end{aligned}$$

3. **Predikcija izlaza** dobivena je evaluacijom izlazne jednadžbe (5.2) u *a priori* radnoj točki:

$$\hat{\mathbf{y}}(k) = \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \mathbf{u}(k), 0), \quad (5.47)$$

4. Izračun **Kalmanovog pojačanja** dobiven je ekvivalentno izrazu (5.38):

$$\mathbf{K}(k) = \hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}(k)^T [\hat{\mathbf{H}}(k)\hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}(k)^T + \hat{\mathbf{\Psi}}(k)\mathbf{R}\hat{\mathbf{\Psi}}(k)^T]^{-1}, \quad (5.48)$$

5. ***A posteriori* korekcija estimacije stanja** dobivena je ekvivalentno izrazu (5.39):

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)(\mathbf{y}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k)), \quad (5.49)$$

6. ***A posteriori* korekcija matrice kovarijanci** dobivena je ekvivalentno izrazu (5.40):

$$\hat{\mathbf{P}}_x(k|k) = (\mathbf{I} - \mathbf{K}(k)\hat{\mathbf{H}}(k))\hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1). \quad (5.50)$$

Prednosti EKF-a su intuitivnost, jednostavan izvod iz linearnog KF-a te računalna učinkovitost, što ga čini najpopularnijom verzijom nelinearnog KF-a. S druge strane, EKF ima nekoliko izraženih ograničenja i nedostataka o kojima treba voditi računa:

1. Funkcije $\mathbf{f}$ i $\mathbf{g}$ moraju biti diferencijabilne, tj. neprekinute;
2. Jacobijani $\hat{\mathbf{F}}$, $\hat{\mathbf{Q}}$, $\hat{\mathbf{H}}$, $\hat{\mathbf{\Psi}}$ mogu biti analitički kompleksni te se posljedično mogu javiti greške u izvodu i/ili implementaciji;
3. Taylorov red linearizira oko točke očekivane vrijednosti stanja $\hat{\mathbf{x}}$, pa ta linearizacija može biti prilično pogrešna kod izračuna $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}$ u slučajevima kada i) su funkcije $\mathbf{f}$ ili $\mathbf{g}$ izrazito nelinearne u okolini točke $\mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}})$ ili $\mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}})$, ili ii) $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}$ ima visoke vrijednosti (odnosno, vjerojatnosna razdioba stanja je „široka“ i povjerenje u $\hat{\mathbf{x}}$ je nisko).

5.3. Kalmanov filter temeljen na sigma točkama (SPKF)

Alternativni pristup analitičkoj linearizaciji zasnovanoj na Taylorovom redu koristi statističku linearizaciju temeljenu na tzv. bezmirisnoj transformaciji (eng. *Unscented Transform*, UT). Temeljni cilj UT-a je aproksimacija vjerojatnosne raspodjele stanja $\mathbf{x}$, a ne nelinearne funkcije tog stanja kao što je to slučaj kod EKF-a [82]. Ideja je generirati minimalni skup točaka (tzv. sigma točaka) na temelju ulazne raspodjele te potom generirati izlazni skup točaka nakon evaluacije sigma točaka nelinearnom funkcijom stanja. Statističke značajke izlaznog skupa određuju srednju vrijednost i matricu kovarijanci izlazne raspodjele. Postoji više naziva za KF temeljen na statističkoj linearizaciji, a u ovom radu koristi se naziv Kalmanov filter temeljen na sigma točkama (eng. *Sigma-Point Kalman Filter*, SPKF). U prva dva odjeljka opisana je statistička linearizacija te su izvedeni koraci SPKF-a, dok je u trećem odjeljku dana usporedba s analitičkom linearizacijom na kojoj se temelji EKF.

5.3.1. Statistička linearizacija sigma točaka

Neka su $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^{n \times 1}$ i $\mathbf{b} = d(\mathbf{a}) \in \mathbb{R}^{n \times 1}$ slučajni vektori s matricama kovarijanci $\mathbf{P}_{\mathbf{a}} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ i $\mathbf{P}_{\mathbf{b}} \in \mathbb{R}^{n \times n}$, a $d : \mathbb{R}^{n \times 1} \rightarrow \mathbb{R}^{n \times 1}$ nelinearna vektorska funkcija. Prvi korak statističke linearizacije funkcije d je generiranje matrice sigma točaka:

$$\mathcal{A} = [\bar{\mathbf{a}} \quad \bar{\mathbf{a}} + \gamma(\sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}})_1 \quad \bar{\mathbf{a}} + \gamma(\sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}})_2 \quad \cdots \quad \bar{\mathbf{a}} + \gamma(\sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}})_n \quad \bar{\mathbf{a}} - \gamma(\sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}})_1 \quad \bar{\mathbf{a}} - \gamma(\sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}})_2 \quad \cdots \quad \bar{\mathbf{a}} - \gamma(\sqrt{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}})_n] \quad (5.51)$$

gdje je $\bar{\mathbf{a}} = \mathbb{E}[\mathbf{a}]$, $(\sqrt{\mathbf{P}_a})_i$ je i -ti stupac matrice $\sqrt{\mathbf{P}_a}$, a γ je slobodan parametar za podešavanje. Svaki stupac matrice $\mathcal{A}$ predstavlja jednu generiranu sigma točku; dakle, ukupno se generira $p+1 = 2n+1$ sigma točaka.

Skup izlaznih sigma točaka dobiva se evaluacijom nelinearne funkcije ulaznim sigma točkama:

$$\mathcal{B} = d(\mathcal{A}). \quad (5.52)$$

Vektor očekivanja i matrica kovarijanci sigma točaka iz izlaznog skupa $\mathcal{B}$ računaju se kao (za matematičku notaciju indeksiranja matrica vidi prilog E):

$$\mathbb{E}[\mathbf{b}] = \sum_{i=0}^p \alpha_{m,[i]} \mathcal{B}_{[:,i]}, \quad (5.53)$$

$$\mathbf{P}_b = \sum_{i=0}^p \alpha_{c,[i]} (\mathcal{B}_{[:,i]} - \mathbb{E}[\mathbf{b}]) (\mathcal{B}_{[:,i]} - \mathbb{E}[\mathbf{b}])^T, \quad (5.54)$$

gdje su vrijednosti α_m i α_c parametri podešavanja SPKF-a i vrijedi $\sum_i \alpha_{m,[i]} = \sum_i \alpha_{c,[i]} = 1$. Najjednostavniji način podešenja je metoda tzv. središnje diferencije (eng. *central difference*):

$$\gamma = h, \quad \alpha_{m,[0]} = \alpha_{c,[0]} = \frac{h^2 - n}{h^2}, \quad \alpha_{m,[1:p]} = \alpha_{c,[1:p]} = \frac{1}{2h^2}, \quad (5.55)$$

gdje se obično odabire $h = \sqrt{3}$ [9].

5.3.2. Koraci izvođenja filtra

Prilikom implementacije SPKF-a na modelu (5.1)–(5.2) potrebno je, osim stanja $\mathbf{x}$, transformirati i ostale slučajne varijable, dakle vektore procesnog i mjernog šuma, $\mathbf{w}$ odnosno $\mathbf{v}$. Za tu potrebu definira se tzv. prošireni vektor stanja kao:

$$\mathbf{x}^a = [\mathbf{x}^T \quad \mathbf{w}^T \quad \mathbf{v}^T]^T, \quad (5.56)$$

a potom i njegova matrica kovarijanci kao blok-dijagonalna matrica

$$\mathbf{P}_x^a = \text{diag}(\mathbf{P}_x, \mathbf{P}_w, \mathbf{P}_v), \quad (5.57)$$

te, konačno, prošireni skup sigma točaka

$$\mathcal{X}^a = [(\mathcal{X}^x)^T \quad (\mathcal{X}^w)^T \quad (\mathcal{X}^v)^T]^T, \quad (5.58)$$

gdje su matrice $\mathcal{X}^x$, $\mathcal{X}^w$, i $\mathcal{X}^v$ skupovi sigma točaka generiranih analogno jednažbi (5.51) s vektorima $\mathbf{x}$, $\mathbf{w}$ i $\mathbf{v}$ umjesto $\mathbf{x}$, te matricama $\mathbf{P}_x$, $\mathbf{P}_w$ i $\mathbf{P}_v$ umjesto $\mathbf{P}_x$.

Rekurzivni koraci SPKF-a dani su u kako slijedi.

1. *A priori* predikcija stanja

Analogno jednađbi (5.51), kreira se prošireni skup sigma točaka na temelju proširenog vektora stanja u prošlog koraka uzorkovanja:

$$\mathbf{x}^a = \left[\hat{\mathbf{x}}^a \dots \hat{\mathbf{x}}^a + \gamma \left(\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}^a} \right)_1 \dots \hat{\mathbf{x}}^a + \gamma \left(\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}^a} \right)_n \dots \hat{\mathbf{x}}^a - \gamma \left(\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}^a} \right)_1 \dots \hat{\mathbf{x}}^a - \gamma \left(\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}^a} \right)_n \right], \quad (5.59)$$

gdje su svi $\mathbf{x}^a$, $\hat{\mathbf{x}}^a$ i $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}^a$ kao *a posteriori* vrijednosti *prošlog* koraka uzorkovanja, odnosno $\mathbf{x}^a(k-1|k-1)$, $\hat{\mathbf{x}}^a(k-1|k-1)$ i $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}^a(k-1|k-1)$.

Podskupovi sigma točaka koji odgovaraju stanjima i procesnom šumu (odnosno, podmatrice $\mathbf{x}^x$ i $\mathbf{x}^w$) koriste se, zajedno s ulaznim vektorom, kao argumenti nelinearne funkcije $\mathbf{f}$ modela sustava iz (5.1):

$$\mathbf{x}^x(k|k-1) = \mathbf{f}(\mathbf{x}^x(k-1|k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{x}^w(k-1|k-1)), \quad (5.60)$$

te se potom, prema izrazu (5.53), računa očekivana vrijednost, odnosno *a priori* predikcija vektora stanja kao

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) = \sum_{i=0}^p \alpha_{m,[i]} \mathbf{x}_{[:,i]}^x(k|k-1). \quad (5.61)$$

2. *A priori* predikcija matrice kovarijanci pogrešaka procjene stanja prema izrazu (5.54):

$$\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}(k|k-1) = \sum_{i=0}^p \alpha_{c,[i]} \left(\mathbf{x}_{[:,i]}^x(k|k-1) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \right) \left(\mathbf{x}_{[:,i]}^x(k|k-1) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \right)^T. \quad (5.62)$$

3. **Predikcija izlaza** na temelju izlazne funkcije modela sustava (5.2), a prema izrazima (5.52) i (5.53):

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{g}(\mathbf{x}^x(k|k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{x}^v(k-1|k-1)), \quad (5.63)$$

$$\hat{\mathbf{y}}(k) = \sum_{i=0}^p \alpha_{m,[i]} \mathbf{y}_{[:,i]}(k). \quad (5.64)$$

4. Izračun **pojačanja filtra** prema izrazima (5.54) i (5.24):

$$\mathbf{P}_{\mathbf{xy}}(k) = \sum_{i=0}^p \alpha_{c,[i]} \left(\mathbf{x}_{[:,i]}^x(k|k-1) - \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \right) \left(\mathbf{y}_{[:,i]}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k|k-1) \right)^T, \quad (5.65)$$

$$\mathbf{P}_{\mathbf{y}}(k) = \sum_{i=0}^p \alpha_{c,[i]} \left(\mathbf{y}_{[:,i]}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k|k-1) \right) \left(\mathbf{y}_{[:,i]}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k|k-1) \right)^T, \quad (5.66)$$

$$\mathbf{K}(k) = \mathbf{P}_{xy}(k|k-1)\mathbf{P}_y^{-1}(k). \quad (5.67)$$

5. *A posteriori* korekcija stanja primjenom (5.37):

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)\tilde{\mathbf{y}}(k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}(k)(\mathbf{y}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k)). \quad (5.68)$$

6. *A posteriori* korekcija matrice kovarijanci primjenom (5.27):

$$\hat{\mathbf{P}}_x(k|k) = (\mathbf{I} - \mathbf{K}(k)\mathbf{H}(k))\hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1). \quad (5.69)$$

Analizirajući korake (5.59)-(5.69) može se zaključiti kako je računalno najzahtjevniji korak SPKF-a proračun korijena proširene matrice kovarijanci, $\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_x^a(k-1|k-1)}$. No, matrice kovarijanci su po definiciji realne, simetrične i pozitivno semidefinitne (vidi izraz (5.20)), što prema (5.57) znači da navedena svojstva vrijede i za $\hat{\mathbf{P}}_x^a$. Ta svojstva omogućavaju primjenu Cholesky dekompozicije koja na računalno učinkovit način računa rastav $\hat{\mathbf{P}}_x^a = \mathbf{L}\mathbf{L}^T$, gdje matrica $\mathbf{L}$ predstavlja korijen matrice $\hat{\mathbf{P}}_x^a$ [9].

5.3.3. Usporedba s analitičkom linearizacijom pomoću Taylorovog reda

Usporedba pristupa analitičke i statističke linearizacije prikazana je na jednostavnom jednodimenzionalnom primjeru. Neka je ulazna slučajna varijabla stanje napunjenosti baterije, vjerojatnosno raspodijeljeno kao $\mathcal{N}(\widehat{SoC}, \text{Var}[SoC])$, a izlazna varijabla OCV baterije, raspodijeljen kao $\mathcal{N}(\widehat{U}_{oc}, \text{Var}[U_{oc}])$, gdje je funkcija $U_{oc}(SoC)$:

$$U_{oc}(SoC) = [K_0 \ K_1 \ K_2 \ K_3 \ K_4] \left[1 \ -\frac{1}{SoC} \ -SoC \ \ln(SoC) \ \ln(1-SoC) \right]^T, \quad (5.70)$$

a parametri K_i podešeni su tako da funkcija (5.70) optimalno opisuje karakteristiku sa slike 4.3d po kriteriju najmanjih kvadrata.

Vjerojatnosna raspodjela OCV-a može se estimirati na sljedeća tri načina.

1. **Analitičkom linearizacijom** funkcije f oko točke $\widehat{SoC}$:

$$U_{oc}(SoC) \approx U_{oc}(\widehat{SoC}) + U_{oc}'(\widehat{SoC})(SoC - \widehat{SoC}), \quad (5.71)$$

gdje su očekivana vrijednost i varijanca OCV-a u tom slučaju:

$$\widehat{U}_{oc} = \mathbb{E}[U_{oc}(SoC)] = \mathbb{E}[U_{oc}(\widehat{SoC}) + U_{oc}'(\widehat{SoC})(SoC - \widehat{SoC})] = U_{oc}(\widehat{SoC}), \quad (5.72)$$

$$\begin{aligned} \text{Var}[U_{oc}] &= \mathbb{E}[(U_{oc} - \widehat{U}_{oc})^2] = \mathbb{E}[(U_{oc}(\widehat{SoC}) + U_{oc}'(\widehat{SoC})(SoC - \widehat{SoC}) - U_{oc}(\widehat{SoC}))^2] \\ &= \mathbb{E}[(U_{oc}'(\widehat{SoC})(SoC - \widehat{SoC}))^2] = U_{oc}'(\widehat{SoC})^2 \mathbb{E}[(SoC - \widehat{SoC})^2] \\ &= U_{oc}'(\widehat{SoC})^2 \text{Var}[SoC]. \end{aligned} \quad (5.73)$$

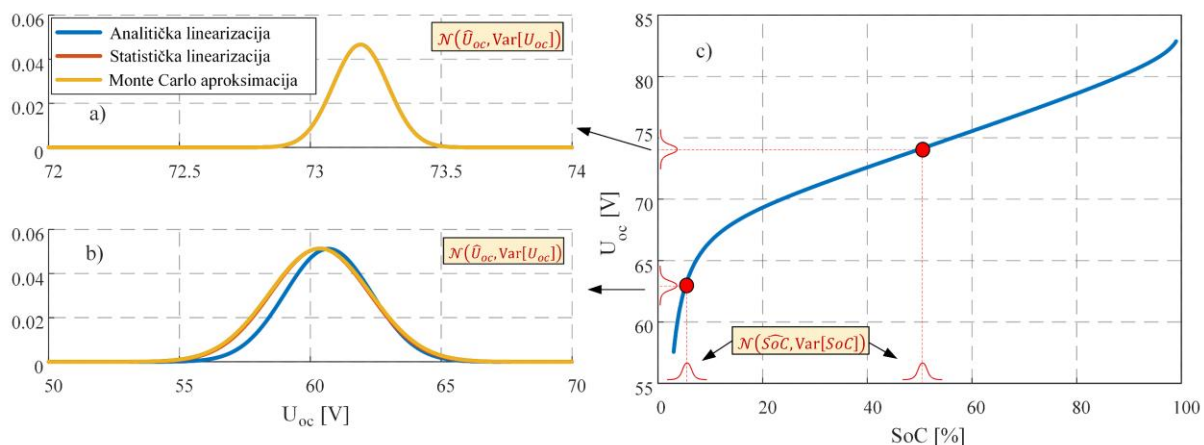
2. **Statističkom linearizacijom**, odnosno UT-om raspodjele $\mathcal{N}(\widehat{SoC}, \text{Var}[SoC])$ sa sigma točkama:

$$\mathcal{X} = [\widehat{SoC} \quad \widehat{SoC} + \sqrt{3\text{Var}[SoC]} \quad \widehat{SoC} - \sqrt{3\text{Var}[SoC]}], \quad (5.74)$$

te daljnjim izračunom izlaznih sigma točaka i značajki izlazne raspodjele prema izrazima (5.51)–(5.55).

3. **Monte Carlo postupkom**: generiranjem 1,000,000 točaka slučajnim uzorkovanjem raspodjele $\mathcal{N}(\widehat{SoC}, \text{Var}[SoC])$, evaluacijom funkcije $U_{oc} = f(SoC)$ za svaku točku te procjenom srednje vrijednosti i varijance izlaznog skupa točaka (primjenom Matlabovih ugrađenih funkcija `mean` i `var`). Raspodjela aproksimirana ovim postupkom (kao pretpostavljeno normalna raspodjela) uzima se kao referentna, „stvarna“ raspodjela za potrebe usporedbe u ovom odjeljku.

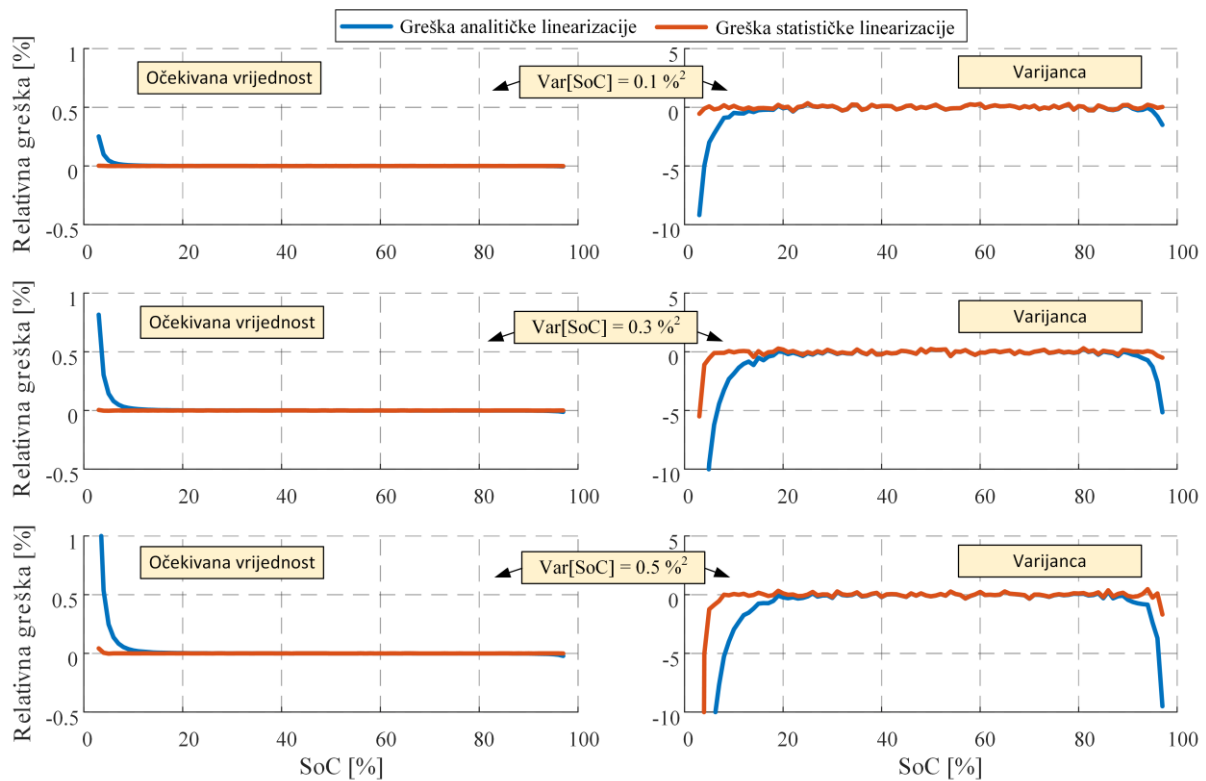
Na slici 5.1 prikazani su rezultati procjene raspodjele za dvije vrijednosti SoC-a, $\widehat{SoC} = 5\%$ i $\widehat{SoC} = 50\%$. Na slici 5.1c vidi se kako je krivulja $U_{oc}(SoC)$ vrlo blizu linearne za $SoC \in [20\%, 90\%]$, dok se za niske i vrlo visoke SoC-eve pojavljuje izraženija nelinearnost. Posljedično, na slici 5.1a vidi se kako su sve tri procijenjene raspodjele U_{oc} praktički jednake za slučaj $\widehat{SoC} = 50\%$, dok se za slučaj $\widehat{SoC} = 5\%$ raspodjela procijenjena nakon analitičke linearizacije primjetno razlikuje od ostale dvije.



Slika 5.1: Procijenjene vjerojatnosne raspodjele OCV-a na 50 % (a) i 5 % (b) SoC-a, te krivulja napona otvorenog kruga $U_{oc}(SoC)$ (c).

Na slici 5.2 prikazane su relativne pogreške procjene očekivane vrijednosti (lijevi stupac slike) i varijance (desni stupac slike) izlazne raspodjele prva dva postupka linearizacije u odnosu na treći, referentni postupak. Relativne pogreške prikazane su za cijeli raspon vrijednosti SoC-a te za tri različite varijance ulazne raspodjele (slike u retcima). Rezultati ukazuju na sljedeće nedostatke analitičke linearizacije u aproksimaciji izlazne raspodjele:

- analitička linearizacija bitno izraženije gubi na točnosti s povećanjem nelinearnosti funkcije (prema krajnjim vrijednostima SoC-a u razmatranom slučaju);
- analitička linearizacija bolje aproksimira očekivanu vrijednost nego varijancu (greške u prvom stupcu slika značajno su niže nego u drugom);
- greške analitičke linearizacije povećavaju se s povećanjem varijance ulazne raspodjele.



Slika 5.2: Relativne pogreške procjene očekivane vrijednosti (slike u lijevom stupcu) i varijance (slike u desnom stupcu) izlazne raspodjele u odnosu na Monte Carlom dobivenu raspodjelu za tri različite varijance (slike u recima) ulazne raspodjele.

Treća metoda aproksimacije, temeljena na *Monte Carlo* postupku, osnova je tzv. čestičnog filtra (eng. *Particle Filter*, PF). Može se primijetiti konceptualna sličnost između UT-a i *Monte Carlo* metode, odnosno SPKF-a i PF-a, jer su obje metode u osnovi statističke, s razlikom što je kod UT-a potrebno značajno manje sigma točaka nego čestica u *Monte Carlo* metodi. Naime, sigma točke ne odabiru se slučajnim uzorkovanjem, nego determinističkim odabirom prema karakteristikama vjerojatnosne raspodjele slučajne varijable koja se „provlači“ kroz nelinearnu funkciju, najčešće očekivanoj vrijednosti i (ko)varijanci (vidi odjeljak 5.3.1). Dok god stvarna raspodjela ne odstupa značajnije od Gaussovske raspodjele ili dok god model nije izrazito nelinearan, SPKF predstavlja bolji kompromis između točnosti i računalne kompleksnosti od PF-a [9], [82].

5.4. Istovremena estimacija stanja i parametara

Parametri su, s matematičkog gledišta strukture filtra, odnosno estimacijskog problema, istovjetni varijablama stanja, odnosno nema razlike u postavljanju i izvodu koraka bilo koje verzije Kalmanovog filtra. Međutim, model promjene parametara često nije poznat jer se u pravilu radi o promjenama zbog raznih složenih i/ili nemjerljivih vanjskih utjecaja poput starenja. Zato se parametri često modeliraju tzv. modelom slučajnog hoda (eng. *random-walk model*):

$$\boldsymbol{\theta}(k) = \boldsymbol{\theta}(k-1) + \mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}}, \quad (5.75)$$

gdje je $\boldsymbol{\theta} = [\theta_1 \ \theta_2 \ \dots \ \theta_l]^T$ vektor parametara, a $\mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}} = [r_{\boldsymbol{\theta},1} \ r_{\boldsymbol{\theta},2} \ \dots \ r_{\boldsymbol{\theta},l}]^T$ je vektor bijelog šuma koji predstavlja slučajan hod parametara, odnosno procesni šum modela parametara, s matricom kovarijanci $\mathbf{Q}_{\boldsymbol{\theta}} = \text{Var}[\mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}}] = \text{diag}(\text{Var}[r_{\boldsymbol{\theta},1}], \dots, \text{Var}[r_{\boldsymbol{\theta},n}])$ (vidi izraze (5.30)–(5.34)).

S obzirom na uvedeni vektor parametara, jednadžba stanja (5.1) može se zapisati kao

$$\mathbf{x}(k) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1)), \quad (5.76)$$

dok je izlazna jednadžba

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k)). \quad (5.77)$$

Kako su i stanja i parametri nepoznati, ovdje se radi o istovremenoj estimaciji stanja i parametara. Jedan od pristupa istovremenoj estimaciji jest implementacija dva filtra koja se izvode paralelno, a međusobno razmjenjuju estimirane varijable. Takav pristup naziva se dualnom estimacijom, a ovdje je dualni estimator prikazan kao dualni EKF (odnosno, DEKF). Alternativni pristup bila bi izravna estimacija združenog vektora stanja i parametara, kako je diskutirano na kraju ovog odjeljka.

Linearizacijske matrice estimatora stanja DEKF-a jednake su već prikazani matricama (5.43)–(5.44), pri čemu se ovdje dodaje indeks $\mathbf{x}$ kako bi se sugeriralo da se radi o Jacobijevim matricama koja pripadaju filtru stanja iz DEKF-a:

$$\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k), \\ \boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k), \\ \mathbf{w}(k)=\mathbf{0}}} \quad (5.78)$$

$$\hat{\boldsymbol{\Omega}}_{\mathbf{x}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{w}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k), \\ \boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k), \\ \mathbf{w}(k)=\mathbf{0}}} \quad (5.79)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{x}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=\mathbf{0}}} \quad (5.80)$$

$$\hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\mathbf{x}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} \right|_{\substack{\mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=\mathbf{0}}} \quad (5.81)$$

Naime, uvođenjem vektora $\boldsymbol{\theta}$ u jednadžbe (5.76) i (5.77) ne mijenja se oblik Jacobijevih matrica, dan u prilogu C.1 jer $\boldsymbol{\theta}$ ne ovisi o stanjima ni procesnom, odnosno mjernom šumu. No, estimat parametara $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ koristi se u definiranju radne točke potrebne za izračunavanje Jacobijevih matrica u stvarnom vremenu.

Analogno tome, Jacobijeve matrice filtra parametara označavaju se indeksom $\boldsymbol{\theta}$, a dobivaju se iz proširenog modela sustava (5.76)-(5.77). Model slučajnog hoda (5.75) je linearan i uz to elementaran (pripadne matrice $\mathbf{F}$ i $\boldsymbol{\Omega}$ jednake su jediničnim matricama), pa se jedine dvije linearizacijske matrice potrebne za estimator parametara $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}$ i $\hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}}$ računaju linearizacijom izlaznog modela (5.77) oko *a priori* točke $\{\mathbb{E}[\mathbf{x}(k) | \mathbf{Y}(k-1)], \mathbb{E}[\boldsymbol{\theta}(k) | \mathbf{Y}(k-1)], \mathbb{E}[\mathbf{u}(k)], \mathbb{E}[\mathbf{w}(k)]\} = \{\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{0}\}$ slično kao što je to bio slučaj u jednadžbi (5.42):

$$\begin{aligned} & \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k)) \\ & \approx \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{0}) \\ & + \left. \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \right|_{\substack{\boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) \\ \mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=\mathbf{0}}} (\boldsymbol{\theta}(k) - \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1)) \\ & + \left. \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{v}(k)} \right|_{\substack{\boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) \\ \mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=\mathbf{0}}} (\mathbf{v}(k) - \mathbb{E}[\mathbf{v}(k)]) \\ & = \mathbf{h}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{0}) + \hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k) \tilde{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) + \hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}}(k) \mathbf{v}(k), \end{aligned} \quad (5.82)$$

gdje se zbog ovisnosti stanja o parametrima putem jednadžbe stanja (5.76), matrica $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}$ računa rekursivno (vidi prilog C.2 za izvod i pojašnjenje):

$$\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k) = \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} + \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)}, \quad (5.83)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} &= \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)}, \end{aligned} \quad (5.84)$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} = \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-2)}{d\boldsymbol{\theta}(k-2)} - \mathbf{K}_x(k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1), \quad (5.85)$$

dok se matrica $\boldsymbol{\Psi}$ računa naprosto kao

$$\boldsymbol{\Psi}_{\boldsymbol{\theta}}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} \right|_{\substack{\boldsymbol{\theta}(k)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) \\ \mathbf{x}(k)=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ \mathbf{v}(k)=0}} \quad (5.86)$$

U skladu s prethodno prikazanim koracima realizacije EKF-a (vidi jednadžbe (5.45)–(5.50)), DEKF-a se realizira kako slijedi:

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) = \hat{\boldsymbol{\theta}}(k-1|k-1), \quad (5.87)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) = \hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1|k-1) + \mathbf{Q}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1), \quad (5.88)$$

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1), 0, \mathbf{u}(k-1)), \quad (5.89)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1) = \hat{\mathbf{F}}_x(k-1)\hat{\mathbf{P}}_x(k-1|k-1)\hat{\mathbf{F}}_x^T(k-1) + \hat{\boldsymbol{\Omega}}_x(k-1)\mathbf{Q}_x(k-1)\hat{\boldsymbol{\Omega}}_x^T(k-1), \quad (5.90)$$

$$\hat{\mathbf{y}}(k) = \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1), 0, \mathbf{u}(k)), \quad (5.91)$$

$$\mathbf{K}_{\boldsymbol{\theta}}(k) = \hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k)[\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k)\hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}^T(k) + \hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}}(k)\mathbf{R}\hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}}^T(k)]^{-1}, \quad (5.92)$$

$$\mathbf{K}_x(k) = \hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}_x(k)[\hat{\mathbf{H}}_x(k)\hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}_x^T(k) + \hat{\boldsymbol{\Psi}}_x(k)\mathbf{R}\hat{\boldsymbol{\Psi}}_x^T(k)]^{-1}, \quad (5.93)$$

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k) = \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) + \mathbf{K}_{\boldsymbol{\theta}}(k)(\mathbf{y}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k)), \quad (5.94)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k|k) = \hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) - \hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k)^T\mathbf{K}_{\boldsymbol{\theta}}(k)^T. \quad (5.95)$$

$$\hat{\mathbf{x}}(k|k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1) + \mathbf{K}_x(k)(\mathbf{y}(k) - \hat{\mathbf{y}}(k)), \quad (5.96)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_x(k|k) = \hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1) - \hat{\mathbf{P}}_x(k|k-1)\hat{\mathbf{H}}_x(k)^T\mathbf{K}_x(k)^T. \quad (5.97)$$

EKF-ovi dualnog estimatora spregnuti su u koracima (5.89) i (5.91), odnosno u predikciji vektora stanja i predikciji izlaznog vektora. Također, promatrajući jednadžbe (5.87) i (5.91) može se vidjeti zašto se u izlaznoj jednadžbi (5.77) u argumentu nalazi vektor parametara u *prošlom* koraku, $\boldsymbol{\theta}(k-1)$. Naime, u koraku *a priori* predikcije parametara (5.87) kada se evaluiira model praznog hoda, naprosto se prepisuje *a posteriori* vrijednost parametara iz *prethodnog* koraka uzorkovanja. Dakle, može se reći kako je *a priori* predikcija s modelom slučajnog hoda (prvog reda) trivijalna i zato je (5.77) definirana sa $\hat{\boldsymbol{\theta}}(k-1)$.

U proširenom modelu procesa (5.75)–(5.77), parametri se mogu promatrati kao stanja, te se mogu pridružiti vektoru stanja $\mathbf{x}$. Tada se govori o združenoj (eng. *joint*) estimaciji stanja i parametara koja se rješava standardnim EKF-om za estimaciju proširenog vektora stanja

$$\mathbf{X}(k) = \begin{bmatrix} \mathbf{x}(k) \\ \boldsymbol{\theta}(k) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}(\mathbf{x}(k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1)) \\ \boldsymbol{\theta}(k-1) + \mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}} \end{bmatrix}. \quad (5.98)$$

Prednost primjene standardnog, združenog EKF u odnosu na DEKF je u izravnosti realizacije, tj. u tome što linearizacijske matrice $\hat{\mathbf{F}}$ i $\hat{\mathbf{\Omega}}$ združenog estimatora uzimaju u obzir ovisnosti funkcije stanja $\mathbf{f}$ o parametrima i obrnuto, pa onda i matrica kovarijanci $\hat{\mathbf{P}}$ računa unakrsne kovarijance stanja i parametara. S druge strane, kod estimacije većeg broja stanja i parametara te matrice postaju velike, a združeni estimator računalno prezahtjevan (posebno sa stanovišta inverzije matrica). Obično je numerička prezahtjevnost veći nedostatak u odnosu na povećanje točnosti estimacije koju donosi u usporedbi s dualnim pristupom [9], što otvara široki prostor primjenama DEKF-a.

5.5. Analiza osmotrivosti sustava

U slučaju estimacije većeg broja stanja i parametara veća je vjerojatnost postojanja radnih točaka u kojima svi ili dio stanja ili parametara nije osmotriv. Poznavajući te točke, kao rezultat analize osmotrivosti, moguće je kvalitetnije interpretirati rezultate estimacije i po potrebi primijeniti protumjere.

Pretpostavlja se da se nelinearni sustav može zapisati u sljedećem vremenski kontinuiranom obliku:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), t) + \mathbf{h}(\mathbf{x}(t), t)u(t), \quad (5.99)$$

$$y(t) = g(\mathbf{x}(t), u(t), t), \quad (5.100)$$

koji je manje općenit od vremenski diskretnog sustava (5.1)–(5.2), ali još uvijek dovoljno općenit za potrebe ovog rada. Tada se za takav sustav kaže da je osmotriv ako je njegova matrica osmotrivosti

$$\mathbf{O} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \underbrace{\begin{bmatrix} y(t) \\ \dot{y}(t) \\ \ddot{y}(t) \\ \vdots \\ y^{n-1}(t) \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\phi}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial g(\mathbf{x}(t), u(t), t)}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial g(\mathbf{x}(t), u(t), t)}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial g(\mathbf{x}(t), u(t), t)^{n-1}}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial g(\mathbf{x}(t), u(t), t)^{n-1}}{\partial x_n} \end{bmatrix}, \quad (5.101)$$

punog ranga, odnosno ako vrijedi $\text{rank}(\mathbf{O}) = n$ [83], [84], gdje je n broj stanja, odnosno dimenzija vektora $\mathbf{x}$. Opći izrazi za računanje matrice osmotrivosti (5.101) za model (5.99)–(5.100) izvedeni su u prilogu D [83].

Računanje ranga matrice osmotrivosti pruža informacije o tome jesu li stanja $\mathbf{x}$ osmotriva ili ne. Međutim, ono ne daje informaciju o relativnoj razini neosmotrivosti, odnosno stupnju singularnosti matrice $\mathbf{O}$ [84]. S ciljem usporedbe stupnja osmotrivosti, moguće je definirati

indeks osmotrivosti koji kvantitativno karakterizira osmotrivost, a temelji se na uvjetovanosti matrice (eng. *matrix condition number*) $\boldsymbol{\mathcal{O}}$ kao mjeri osjetljivosti izlaza sustava na promjene u njegovim ulazima [85]:

$$\kappa(\boldsymbol{\mathcal{O}}) = \frac{\sigma_{\max}(\boldsymbol{\mathcal{O}})}{\sigma_{\min}(\boldsymbol{\mathcal{O}})}, \quad (5.102)$$

gdje su $\sigma_{\min}$ i $\sigma_{\max}$ minimalna, odnosno maksimalna singularna vrijednost matrice $\boldsymbol{\mathcal{O}}$.

S obzirom da slaba osjetljivost izlaza na ulaze, odnosno mala vrijednost $\kappa(\boldsymbol{\mathcal{O}})$, sugerira nisku osmotrivost, kao indeks osmotrivosti koristi se recipročna vrijednost uvjetovanosti matrice (slično kao u [84]):

$$\delta(\boldsymbol{\mathcal{O}}) = \kappa^{-1}(\boldsymbol{\mathcal{O}}) = \frac{\sigma_{\min}(\boldsymbol{\mathcal{O}})}{\sigma_{\max}(\boldsymbol{\mathcal{O}})}, \quad (5.103)$$

čije vrijednosti su u rasponu $0 \leq \delta \leq 1$, gdje $\delta = 0$ i $\delta = 1$ redom znači neosmotrivost, odnosno potpunu osmotrivost.

6. Istovremena estimacija stanja i parametara

U prvom potpoglavlju predlaže se i provodi metoda analize osmotrivosti impedancijskih parametara ECM-a prvog reda. U sljedećem potpoglavlju postavlja se i simulira dualni estimator tih parametara i SoC-a kako bi se provjerili i dodatno ilustrirali rezultati analize osmotrivosti. Treće potpoglavlje predlaže proširenje dualnog estimatora estimacijom parametara nadomjesnog regresijskog modela OCV(SoC) karakteristike. Konačno, u četvrtom potpoglavlju razvijeni estimator provjeren je na eksperimentalnim podacima snimljenim na električnom mopedu opisanom u poglavlju 4.

6.1. Analiza osmotrivosti impedancijskih parametara

6.1.1. Apsolutna osmotrivost

ECM prvog reda, prikazan slikom 4.4, može se zajedno s dinamikom SoC-a određenom izrazom (3.5) u vremenski kontinuiranoj domeni zapisati kao:

$$\dot{SoC}(t) = -\frac{i_b(t)}{C}, \quad (6.1)$$

$$\dot{i}_p(t) = \frac{i_b(t) - i_p(t)}{R_p C_p}, \quad (6.2)$$

$$U_b(t) = U_{oc}(SoC(t)) - R_s i_b(t) - R_p i_p(t). \quad (6.3)$$

Analiza osmotrivosti u ovom radu ograničena je na impedancijske parametre ECM-a, tj. serijski otpor R_s , polarizacijski otpor R_p i polarizacijski kapacitet C_p . To je stoga što su osmotrivost SoC-a i nabojskog kapaciteta C već pokrivene literaturom [86], [87], ali i zato jer povećanje broja razmatranih parametara eksponencijalno povećava kompleksnost analitičkih izraza za proračun matrice osmotrivosti $\mathbf{O}$ (vidi izraz (5.101) i prilog D). Kako bi se prilagodio za potrebe estimacije i analize osmotrivosti impedancijskih parametara, sustav (6.1)–(6.3) može se u prostoru stanja zapisati kao:

$$\begin{bmatrix} \dot{i}_p \\ \dot{R}_s \\ \dot{R}_p \\ \dot{C}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{R_p C_p} i_p \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{R_p C_p} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} [i_b], \quad (6.4)$$

$$U_b = U_{oc}(SoC) - R_s i_b - R_p i_p, \quad (6.5)$$

pri čemu je potrebno napomenuti sljedeće: i) jednačba dinamike SoC-a (6-1) izostavlja se jer ne ovisi niti o jednom parametru čija osmotrivost se analizira i ii) impedancijski parametri modeliraju se determinističkom i vremenski kontinuiranom verzijom slučajnog hoda (usporedi izraz (5.75) gdje se umjesto derivacije parametra koristi njegova diferencija). Uvrštavajući model (6.4)–(6.5) u (5.101) te primjenjujući izraze iz priloga D, dobiva se matrica osmotrivosti

$$\mathbf{O} = \begin{bmatrix} -R_p & -i_b & -i_p & 0 \\ \frac{1}{C_p} & 0 & \frac{i_p - i_b}{R_p C_p} & \frac{i_b - i_p}{C_p^2} \\ -\frac{1}{R_p C_p^2} & 0 & \frac{i_p - i_b}{R_p^2 C_p^2} & -2 \frac{i_b - i_p}{R_p C_p^3} \\ \frac{1}{R_p^2 C_p^3} & 0 & -2 \frac{i_p - i_b}{R_p^3 C_p^3} & 3 \frac{i_b - i_p}{R_p^2 C_p^4} \end{bmatrix}. \quad (6.6)$$

S obzirom da su impedancijski parametri pozitivne vrijednosti, rang matrice $\mathbf{O}$, dane izrazom (6.6), ovisi o izlaznoj i polarizacijskoj struji i_b i i_p . Matrica $\mathbf{O}$ je punog ranga ako vrijedi $i_b \neq 0$ i $i_b \neq i_p$, odnosno pod tim uvjetima su *svi* impedancijski parametri iz (6.4) osmotrivi. Drugim riječima, sustav je osmotriv ako je baterija pod opterećenjem te ako nije toliko dugo u stacionarnim uvjetima da se završi polarizacijska prijelazna pojava, tj. da se i_p stacionira na i_b .

Međutim, u svrhu analize rezultata estimacije korisno je poznavati i uvjete osmotrivosti *pojedinih* parametara. Iz tog razloga, u nastavku je predložena pojednostavljena analiza osmotrivosti, temeljena na modelima reduciranog reda s obzirom na pojedine podskupove parametara dane prvim stupcem tablice 6.1, gdje je pretpostavljeno kako su preostali parametri poznati. Uvrštavajući reducirane modele u izraz (5.101) te primjenjujući izraze iz priloga D, dobivaju se matrice osmotrivosti iz drugog stupca tablice 6.1. Pokazuje se da su dobivene matrice osmotrivosti jednake odgovarajućim podmatricama matrice osmotrivosti $\mathbf{O}$ sustava punog reda dane izrazom (6.6). Primjenjujući potom uvjet osmotrivosti $\text{rank}(\mathbf{O}) = n$ na te podmatrice, dobivaju se uvjeti osmotrivosti dani u trećem stupcu tablice 6.1. Otpori R_s i R_p pojedinačno su osmotrivi (vidi prva dva retka tablice 6.1) samo ako je izlazna struja baterije različita od nule ($i_b \neq 0$) tj. baterija opterećena. Međutim, njihova združena

osmotrivost (treći redak tablice 6.1), uz $i_b \neq 0$, dodatno uvjetuje kako baterija mora biti unutar polarizacijske prijelazne pojave ($i_b \neq i_p$). S druge strane, polarizacijski kapacitet osmotriv je samo tijekom polarizacijskih prijelaznih pojava ($i_b \neq i_p$, vidi četvrti redak tablice 6.1), ne uvjetujući da struja baterije i_b treba biti jednaka nuli.

Tablica 6.1: Matrice osmotrivosti i uvjeti vezani uz estimacijske modele reduciranog reda (iako intuitivna, notacija indeksiranja podmatrica pojašnjenja je u prilogu E).

Podskup parametara	Reducirana matrica osmotrivosti sustava	Uvjet osmotrivosti
$\mathbf{x}_{[2;1]} = \mathbf{R}_s$	$\mathbf{O}_{[1;2]} = [-i_b]$	$i_b \neq 0$
$\mathbf{x}_{[1,3;1]} = \begin{bmatrix} i_p \\ \mathbf{R}_p \end{bmatrix}$	$\mathbf{O}_{[1:2;1,3]} = \begin{bmatrix} -R_p & -i_p \\ \frac{1}{C_p} & \frac{i_p - i_b}{R_p C_p} \end{bmatrix}$	$i_b \neq 0^*$
$\mathbf{x}_{[1:3;1]} = \begin{bmatrix} i_p \\ \mathbf{R}_s \\ \mathbf{R}_p \end{bmatrix}$	$\mathbf{O}_{[1:3;1:3]} = \begin{bmatrix} -R_p & -i_b & -i_p \\ \frac{1}{C_p} & 0 & \frac{i_p - i_b}{R_p C_p} \\ -\frac{1}{R_p C_p^2} & 0 & \frac{i_p - i_b}{R_p^2 C_p^2} \end{bmatrix}$	$i_b \neq 0 \wedge i_b \neq i_p^{**}$
$\mathbf{x}_{[1,4;1]} = \begin{bmatrix} i_p \\ C_p \end{bmatrix}$	$\mathbf{O}_{[1:2;1,4]} = \begin{bmatrix} -R_p & 0 \\ \frac{1}{C_p} & \frac{i_p - i_b}{C_p^2} \end{bmatrix}$	$i_b \neq i_p$

*Ako je $i_b = 0$, redci podmatrice $\mathbf{O}_{[1:2;1,3]}$ postaju linearno zavisni, odnosno međusobno jednaki ako se drugi redak pomnoži s $-R_p C_p$.

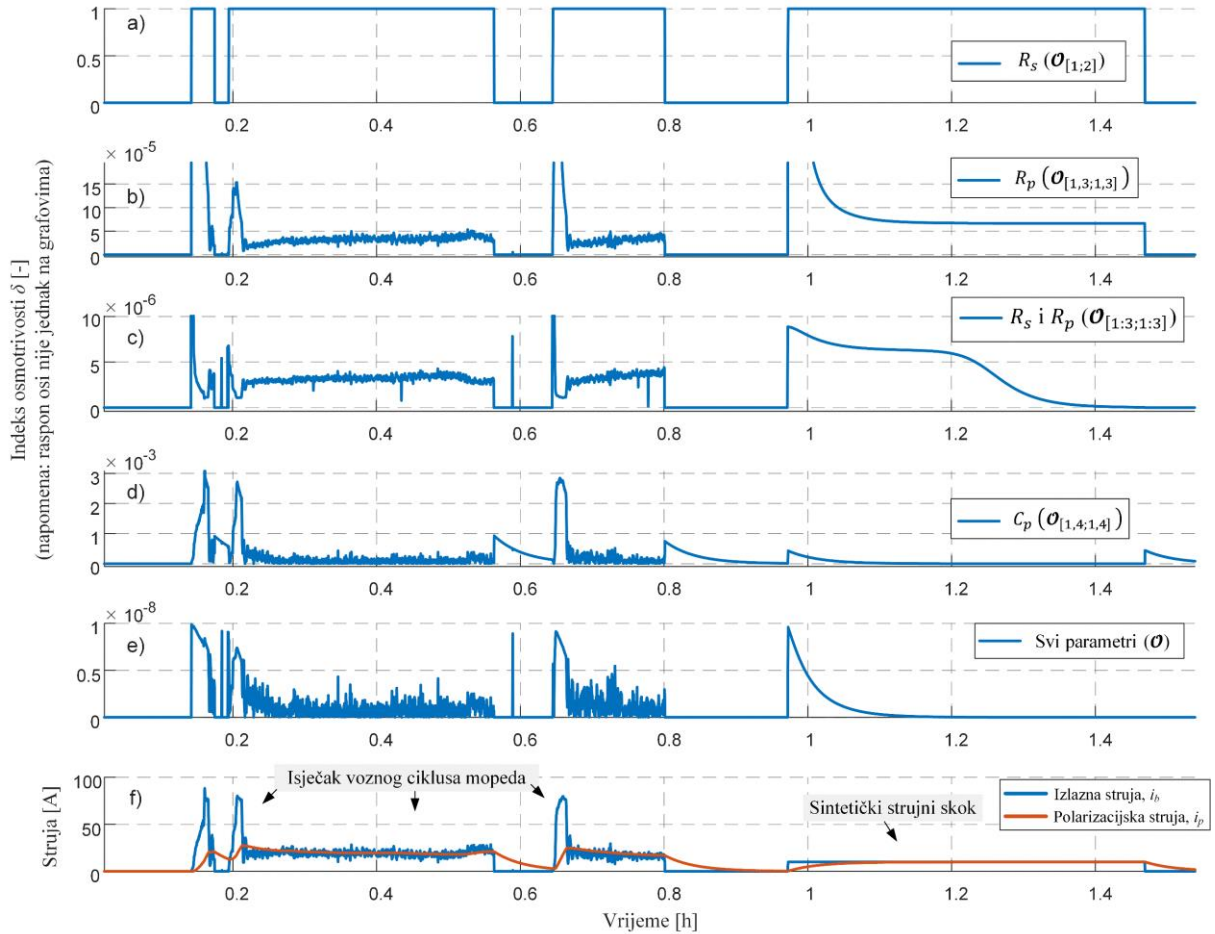
**Ako vrijedi $i_b = i_p$, tada drugi i treći redak podmatrice $\mathbf{O}_{[1:3;1:3]}$ postaju linearno zavisni, odnosno međusobno jednaki ako se treći redak skalira sa $-R_p C_p$.

6.1.2. Indeksi osmotrivosti impedancijskih parametara

Kako je diskutirano poglavlju 5, osim provjere apsolutne osmotrivosti, tj. provjere je li parametar ili skup parametara osmotriv, moguće je izračunati i stupanj njihove osmotrivosti. Time je moguća relativna usporedba osmotrivosti pojedinih parametara, čime se mogu pojasniti razlike u točnosti njihove estimacije. Za potrebe kvantitativne analize, ECM sa slike 4.4 pobuđen je strujnim profilom prikazanim na slici 6.1f, koji se sastoji od: i) isječka strujnog profila voznog ciklusa mopeda (vidi sliku 4.6a) te ii) sintetičkog strujnog pravokutnog impulsa. U svakom uzorku pobudnog signala proračunate su matrice osmotrivosti, definirane izrazima (6.6) te onima iz tablice 6.1, njihove singularne vrijednosti σ (korištenjem Matlabove ugrađene funkcije `svd`), te konačno i indeksi osmotrivosti δ prema izrazu (5.103).

Slika 6.1a prikazuje odziv indeksa osmotrivosti koji se odnosi na serijski otpor R_s . Vrijednost indeksa iznosi 1, odnosno R_s je potpuno osmotriv u svim radnim točkama kada je struja i_b različita od nule, što je u skladu s uvjetom osmotrivosti iz tablice 6.1, dobivenim algebarskim putem. Odziv indeksa osmotrivosti polarizacijskog otpora R_p prikazan je slikom 6.1b.

Osmotrivost otpora R_p također je uvjetovana s $i_b \neq 0$, ali je stupanj osmotrivosti nekoliko redova veličine niži nego u slučaju R_s . To može biti pripisano činjenici kako pored R_p treba estimirati i struju i_p (tablica 6.1), što nije slučaj sa R_s za koji je dovoljno samo mjeriti struju i_b . U slučaju združene estimacije R_s i R_p , čiji indeks osmotrivosti je prikazan odzivom sa slike 6.1c, uvjeti osmotrivosti također odgovaraju algebarskoj analizi iz odjeljka 6.1.1, odnosno baterija mora biti u periodu prijelazne pojave ($i_b \neq i_p$) i pod opterećenjem ($i_b \neq 0$).



Slika 6.1: Odzivi odgovarajućih indeksa osmotrivosti za estimaciju: a) serijskog otpora R_s , b) polarizacijskog otpora R_p , c) istovremeno serijskog i polarizacijskog otpora, d) polarizacijskog kapaciteta C_p , te e) istovremeno svih impedancijskih parametara, izračunatih na temelju odziva ECM-a s obzirom na pobudni odziv struje baterije prikazane podgrafikonom (f).

Na slici 6.1d prikazan je odziv indeksa osmotrivosti polarizacijskog kapaciteta C_p . Ovaj parametar osmotriv je samo tijekom polarizacijskih prijelaznih pojava, tj. kada vrijedi $i_b \neq i_p$. Drugim riječima, C_p je strogo govoreći neosmotriv u stacionarnim uvjetima ($i_b = i_p = \text{konst.}$). Ipak, očekivane perturbacije (šum) struje i_b zbog opterećenja stvarne vožnje (vidi slike 6.1d i 6.1f), mogu u praksi rezultirati slabom osmotrivošću C_p i u stacionarnom stanju. Za razliku od otpora R_s i R_p , kapacitet C_p osmotriv je tijekom prijelaznih pojava čak i u slučaju bez

opterećenja baterije ($i_b = 0$). Ovi rezultati ponovno se slažu s uvjetima dobivenim iz algebarske analize u tablici 6.1.

Konačno, na slici 6.1e prikazan je i indeks osmotrivosti združene tj. istovremene estimacije svih impedancijskih parametara, odnosno indeks osmotrivosti koji se odnosi na matricu (6.6). Prikazani odziv odražava algebarskim putem dobiveni uvjet $i_b \neq 0 \wedge i_b \neq i_p$, koji nadalje očekivano odgovara uniji uvjeta individualnih osmotrivosti, danih tablicom 6.1 i diskutiranih u ovom odjeljku.

6.2. Istovremena estimacija SoC-a i impedancijskih parametara zasnovana na DEKF-u

Prvi razmatrani estimator odnosi se na istovremenu estimaciju stanja i impedancijskih parametara baterije, a temelji se na DEKF-u. Matematički model DEKF-a iz poglavlja 5 primijenjen je na model ECM-a prvog reda sa slike 4.4.

6.2.1. Matematički model

Jednadžba stanja (5.76) u ovom slučaju sadrži jednadžbe stanja (6.1) i (6.2), koje se mogu zapisati u diskretnoj vremenskoj domeni kao [9]:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}(k) = \begin{bmatrix} \widehat{SoC}(k) \\ \hat{i}_p(k) \end{bmatrix} &= \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k-1), w(k-1), u(k-1)) \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\frac{-T_u}{\hat{R}_p(k-1)\hat{C}_p(k-1)}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \widehat{SoC}(k-1) \\ \hat{i}_p(k-1) \end{bmatrix} \\ &\quad + \begin{bmatrix} \frac{-T_u}{\hat{C}(k-1)} \\ 1 - e^{\frac{-T_u}{\hat{R}_p(k-1)\hat{C}_p(k-1)}} \end{bmatrix} (i_b(k-1) + w_i(k-1)), \end{aligned} \quad (6.7)$$

dok vektor parametara sadrži modele slučajnog hoda impedancijskih parametara (usporedi izraz (5.75)):

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}(k) = \begin{bmatrix} \hat{R}_s(k) \\ \hat{R}_p(k) \\ \hat{C}_p(k) \end{bmatrix} = \mathbf{g}(\hat{\boldsymbol{\theta}}(k-1), \mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1)) = \begin{bmatrix} \hat{R}_s(k-1) \\ \hat{R}_p(k-1) \\ \hat{C}_p(k-1) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} r_{R_s}(k-1) \\ r_{R_p}(k-1) \\ r_{C_p}(k-1) \end{bmatrix}, \quad (6.8)$$

a izlazna jednadžba (5.77) je naponska jednadžba ECM-a:

$$\hat{y}(k) = \hat{U}_b(k) = h(\hat{\mathbf{x}}(k), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k), v, u(k)) = U_{oc}(SoC) - \hat{R}_s(k)i_b(k) - \hat{R}_p(k)\hat{i}_p(k) + v(k). \quad (6.9)$$

Značenje veličina iz jednadžbi (6.7)–(6.9) je kako slijedi:

- w_i je procesni bijeli šum, koji ovdje odgovara šumu ulaznog signala struje baterije, s varijancom $Q_x = \mathbb{E}[w_i^2]$;
- $\mathbf{r}_\theta = [r_{Ohm} \ r_{Rp} \ r_{Cp}]^T$ je vektor procesnog šuma parametara slučajnog hoda, s pripadnom dijagonalnom matricom kovarijanci $\mathbf{Q}_\theta = \mathbb{E}[\mathbf{r}_\theta \mathbf{r}_\theta^T]$;
- v je mjerni šum izlaznog napona baterije s varijancom $R_v = \mathbb{E}[v^2]$, uz napomenu da oba EKF-a koriste istu izlaznu jednadžbu (6.9);
- T_u je vrijeme uzorkovanja koje je u ovom slučaju postavljeno jednako vremenu uzrokovanja mjerenih veličina napona i struje baterije ($T_u = 0,1$ s, vidi poglavlje 4);
- u je ulazna varijabla koja u ovom slučaju predstavlja struju baterije i_b .

DEKF je implementiran koracima (5.87)–(5.97), a Jacobijeve matrice estimatora stanja izračunate su primjenom izraza (5.78)–(5.81) na model (6.7) i (6.9):

$$\hat{\mathbf{F}}_x(k) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{T_u}{\hat{R}_p(k|k)\hat{C}_p(k|k)}} \end{bmatrix}, \quad (6.10)$$

$$\hat{\mathbf{\Omega}}_x(k) = \begin{bmatrix} -\frac{T_u}{C} & 1 - e^{-\frac{T_u}{\hat{R}_p(k|k)\hat{C}_p(k|k)}} \end{bmatrix}^T, \quad (6.11)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_x(k) = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial U_{oc}}{\partial SoC} \right|_{SoC=\hat{SoC}(k|k-1)} & -\hat{R}_p(k|k-1) \end{bmatrix}, \quad (6.12)$$

$$\hat{\mathbf{\Psi}}_x = 1. \quad (6.13)$$

Budući da su svi parametri modelirani slučajnim hodom, Jacobijeve matrice $\hat{\mathbf{F}}_\theta$ i $\hat{\mathbf{\Omega}}_\theta$ jednake su jediničnoj matrici $\mathbf{I}$, a matrica $\hat{\mathbf{\Psi}}_\theta$ poprima vrijednost 1 poput matrice $\hat{\mathbf{\Psi}}_x$. Matrica $\hat{\mathbf{H}}_\theta$ postaje vektor zbog skalarne izlazne jednadžbe (6.9), te se računa rekursivno prema izrazima (5.83)–(5.85).

6.2.2. Simulacijski rezultati

Projektirani DEKF estimator provjeren je simulacijski uz primjenu ECM-a prvog reda, implementiranog u programskom alatu SimulationX, opisanom u poglavlju 4. Parametri estimatora dani su u tablici F.1 u prilogu F. OCV karakteristika $U_{oc}(SoC)$ implementirana je u estimatoru kao precizna ogledna tablica konstruirana uzorkovanjem OCV(SoC) karakteristike SimulationX modela (vidi sliku 4.6c) s korakom SoC -a od 0,1%. Time se u ovom koraku prikaza estimatora koristi *de facto* stvarna OCV(SoC) karakteristika, odnosno eliminira se utjecaj pogreške njenog modeliranja. Razlika od odnosa na sliku 4.6c je ta što je u ovim simulacijama isključena histereza, odnosno ista OCV(SoC) karakteristika (plava linija na slici

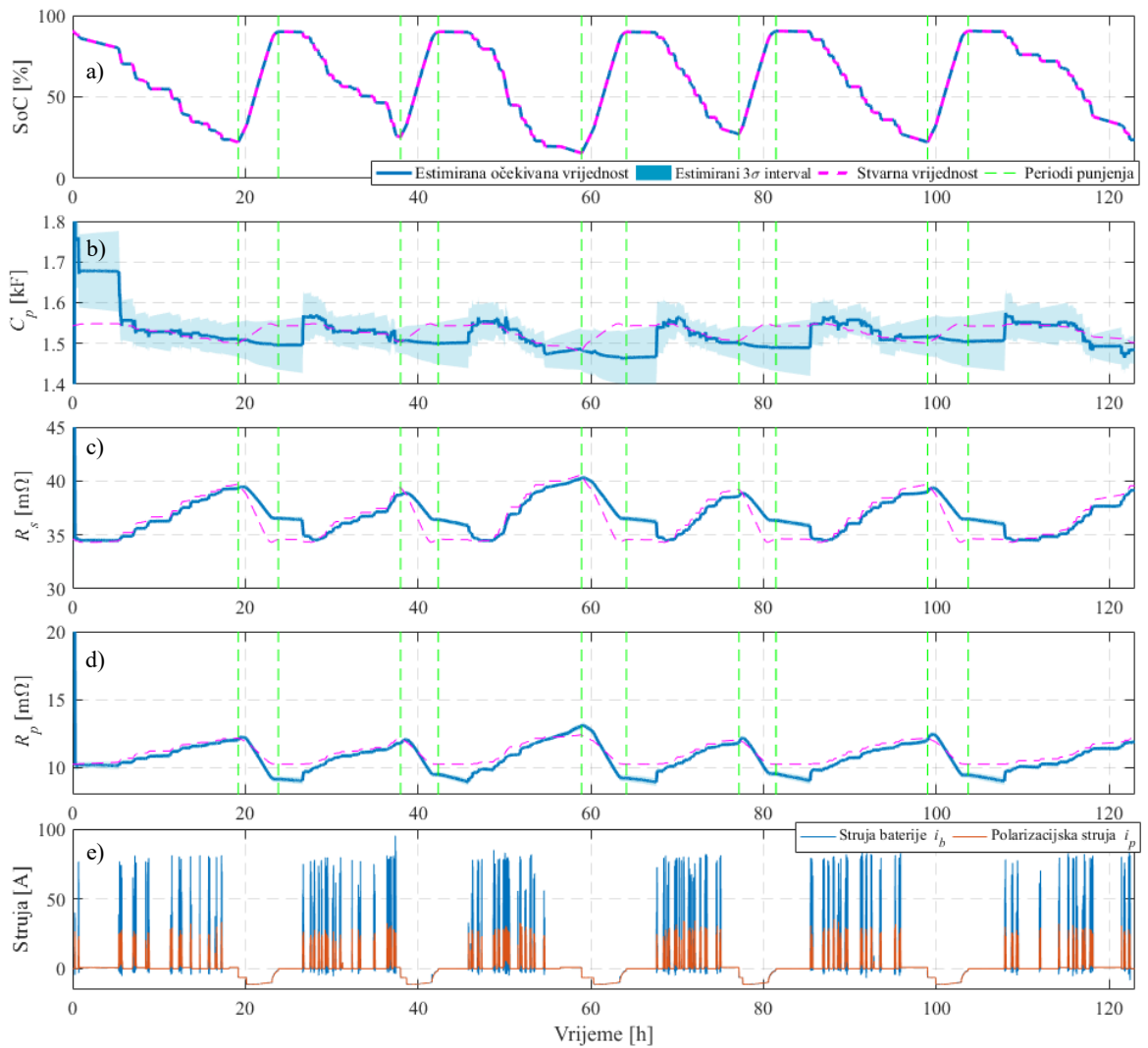
4.6c) korištena je i za pražnjenje i za punjenje. To je napravljeno kako bi ogledna tablica bila što jednostavnija, te kako bi ona što točnije modelirala stvarnu OCV(*SoC*) karakteristiku. Gradijent $\partial U_{oc}/\partial SoC$, korišten u proračunu vektora $\hat{\mathbf{H}}_x$ prema izrazu (6.12), računa se diferenciranjem OCV(*SoC*) karakteristike prema $\Delta U_{oc}/\Delta SoC = \Delta U_{oc}/0,1 \%$.

Rezultati estimacije stanja i impedancijskih parametara prikazani su na slici 6.2. Tamno plavom bojom prikazane su estimirane srednje vrijednosti ($\hat{x}$ odnosno $\hat{\theta}$), a svijetlo plavom bojom osjenčani su 3σ (97,3%) intervali pouzdanosti ($3\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{x,[i,i]}}$ odnosno $3\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{\theta,[i,i]}}$). Vertikalnim zelenim linijama označeni su trenutci početka i završetka punjenja baterije. Temeljem prikazanih rezultata, može se uočiti kako točnost estimacije sva tri impedancijska parametra opada tijekom punjenja, a estimacija se brzo oporavlja pri prvom terećenju nakon završetka punjenja. To je dodatno ilustrirano na slikama 6.3b i 6.3c, na kojima su prikazani histogrami reziduala relativne pogreške estimacije impedancijskih parametara za periode pražnjenja, odnosno punjenja baterije, pri čemu je relativna pogreška definirana kao

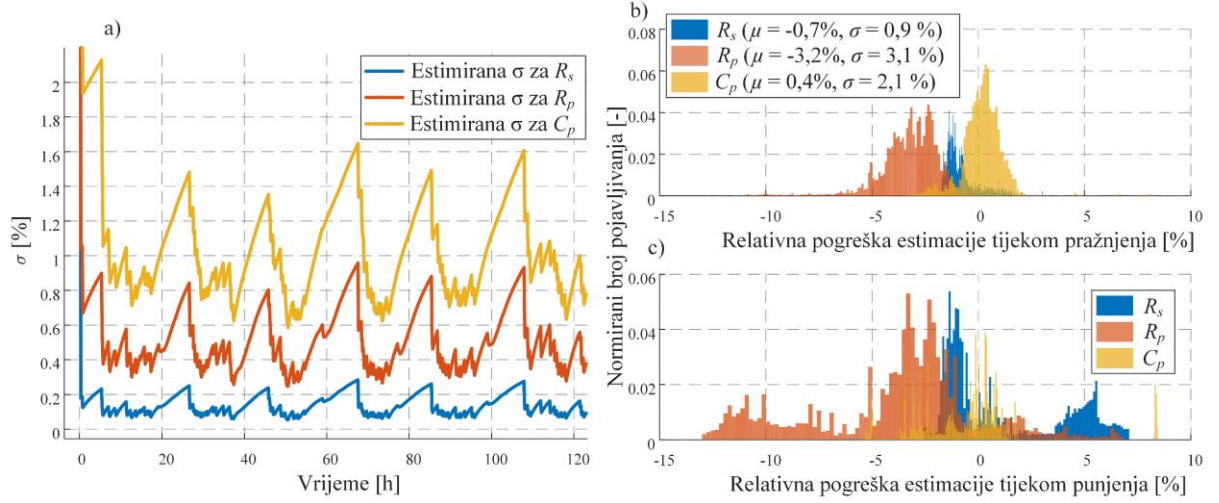
$$r_{rel} = 100 \frac{x - \hat{x}}{x} [\%]. \quad (6.14)$$

Histogrami reziduala tijekom punjenja su široki i višemodalni, što upućuje na nisku točnost estimacije. To je očekivan rezultat s obzirom na zaključke analize osmotrivosti iz potpoglavlja 6.1, u smislu da je opterećenje baterije tijekom punjenja u osnovi stacionarno, dakle uz završene polarizacijske prijelazne pojave, tj. uz $i_b \cong i_p$, a uz to su i struje punjenja relativno male (bliže uvjetu povrede osmotrivosti, $i_b = 0$, nego u slučaju pražnjenja). Nadalje, na slici 6.4a prikazani su profili zbroja estimiranih otpora R_s i R_p , odnosno estimirani ukupni istosmjerni otpor $R_{DC} = R_s + R_p$. Na slici 6.4b prikazan je odgovarajući histogram reziduala estimacije otpora R_{DC} tijekom perioda punjenja baterije. Usporedbom sa rezidualima estimacije pojedinih otpora tijekom punjenja, prikazanih crvenim i zlatnim histogramom na slici 6.3c, može se primijetiti osjetno točnija estimacija ukupnog otpora. Štoviše, standardna devijacija histograma jednaka je onoj serijskog otpora R_s tijekom pražnjenja (slika 6.3b; vidi i sliku 6.4a koja ukazuje na sličnu kvalitetu estimacije otpora R_{DC} tijekom punjenja i pražnjenja baterije). Ovaj rezultat objašnjava se minulim polarizacijskim pojavama u slučaju punjenja, tj. izjednačenjem struja i_p i i_b , čime utjecaj polarizacijskog kondenzatora u ECM-u na slici 4.4 može zanemariti te se otpori R_s i R_p mogu promatrati kao jedan otpor R_{DC} . Osmotrivost tog otpora, u takvim uvjetima punjenja, jednaka je osmotrivosti serijskog otpora tijekom pražnjenja, dakle visoka.

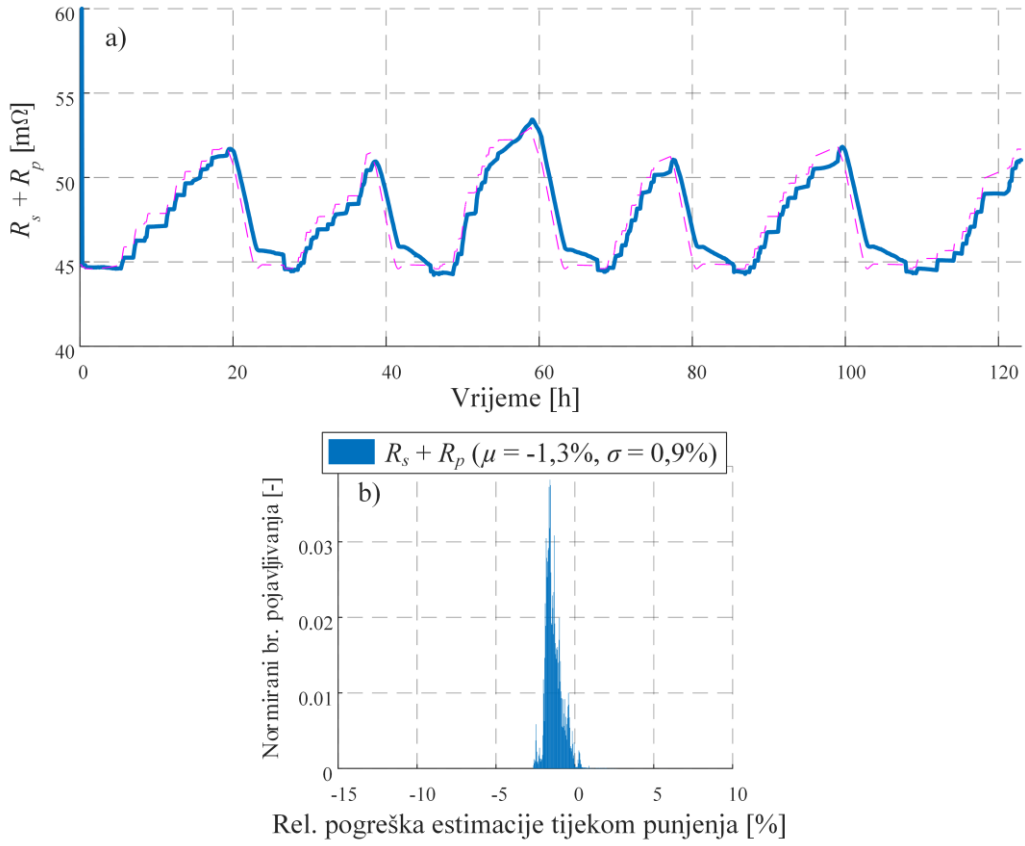
S druge strane, histogrami reziduala estimacije impedancijskih parametara tijekom pražnjenja (slika 6.3b) pokazuju očekivani oblik koji nalikuje na normalnu raspodjelu. Najuzi histogram je onaj serijskog otpora R_s ($\sigma_{R_s} = 0,9\%$), što znači kako je to najtočnije estimiran impedancijski parametar, a to je ponovno u skladu sa zaključcima analize osmotrivosti (uvjet $i_b \neq i_p$ ne mora biti zadovoljen u slučaju estimacije R_s). Što se tiče polarizacijskih parametara, histogram kapaciteta C_p uži je od onoga za R_p ($\sigma_{C_p} = 2,1\%$ naspram $\sigma_{R_p} = 3,1\%$), što sugerira točniju estimaciju. Međutim, estimirana standardna devijacija $\sqrt{\hat{\mathbf{P}}_{\theta,[i;j]}}$, prikazana na slici 6.3a, je najveća za C_p (vidi i plavo osjenčane segmente slici 6.2b), što sugerira nižu pouzdanost estimacije polarizacijskog kapaciteta.



Slika 6.2: Rezultati estimacije a) SoC-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora, te e) struja pobude i polarizacijske struje.



Slika 6.3: a) Estimirane standardne devijacije impedancijskih parametara te histogrami reziduala estimacije tih parametara tijekom b) pražnjenja i c) punjenja baterije.



Slika 6.4: a) Rezultati estimacije ukupnog istosmjernog otpora, $R_{DC} = R_s + R_p$ te b) histogram reziduala estimacije tijekom punjenja.

6.3. Uključenje estimacije OCV(*SoC*) karakteristike

6.3.1. Regresijski model OCV(*SoC*) karakteristike

OCV(*SoC*) karakteristika za ćelije s 2D elektrodom može se modelirati sljedećim regresijskim modelom linearnim u parametrima [70]:

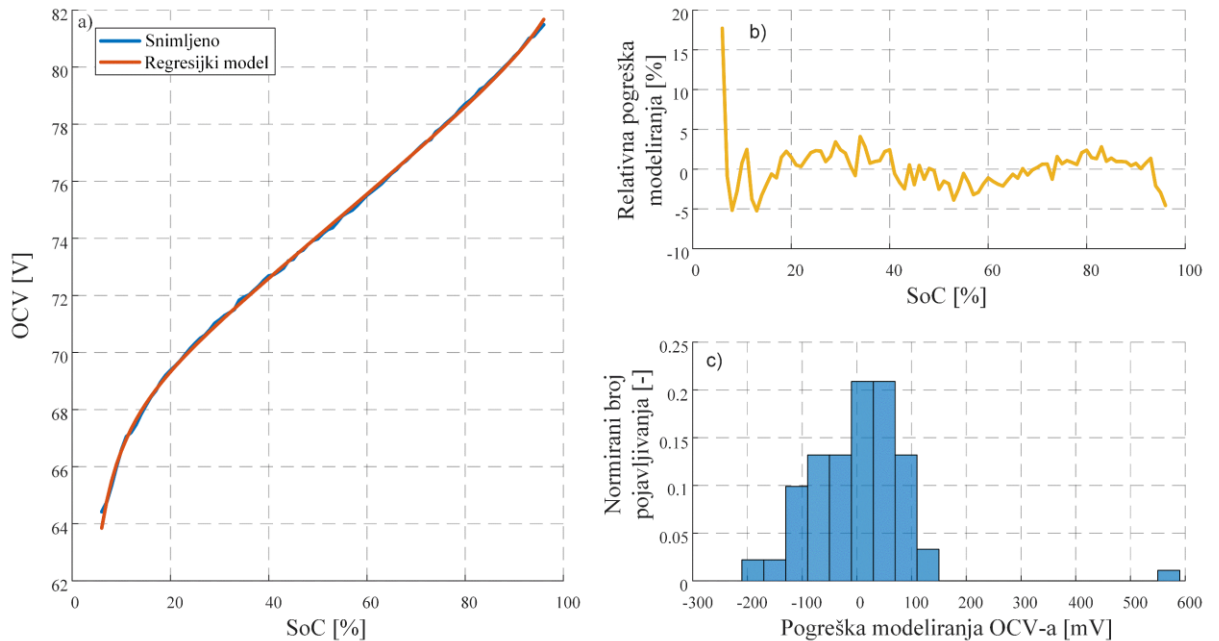
$$U_{oc}(SoC) = [K_0 \ K_1 \ K_2 \ K_3 \ K_4] \left[1 \ -\frac{1}{SoC} \ -SoC \ \ln(SoC) \ \ln(1-SoC) \right]^T \quad (6.15)$$

$$= \mathbf{k}_{oc} \mathbf{x}_{oc},$$

gdje je $\mathbf{k}_{oc} = [K_0 \ K_1 \ K_2 \ K_3 \ K_4]$ vektor regresijskih parametara koji se podešavaju, ili se estimiraju na temelju snimljenih podataka, kao što je slučaj u ovom potpoglavlju. Prva derivacija modela (6.15), potrebna za izračun vektora $\hat{\mathbf{H}}_x$ prema izrazu (6.12), računa se kao

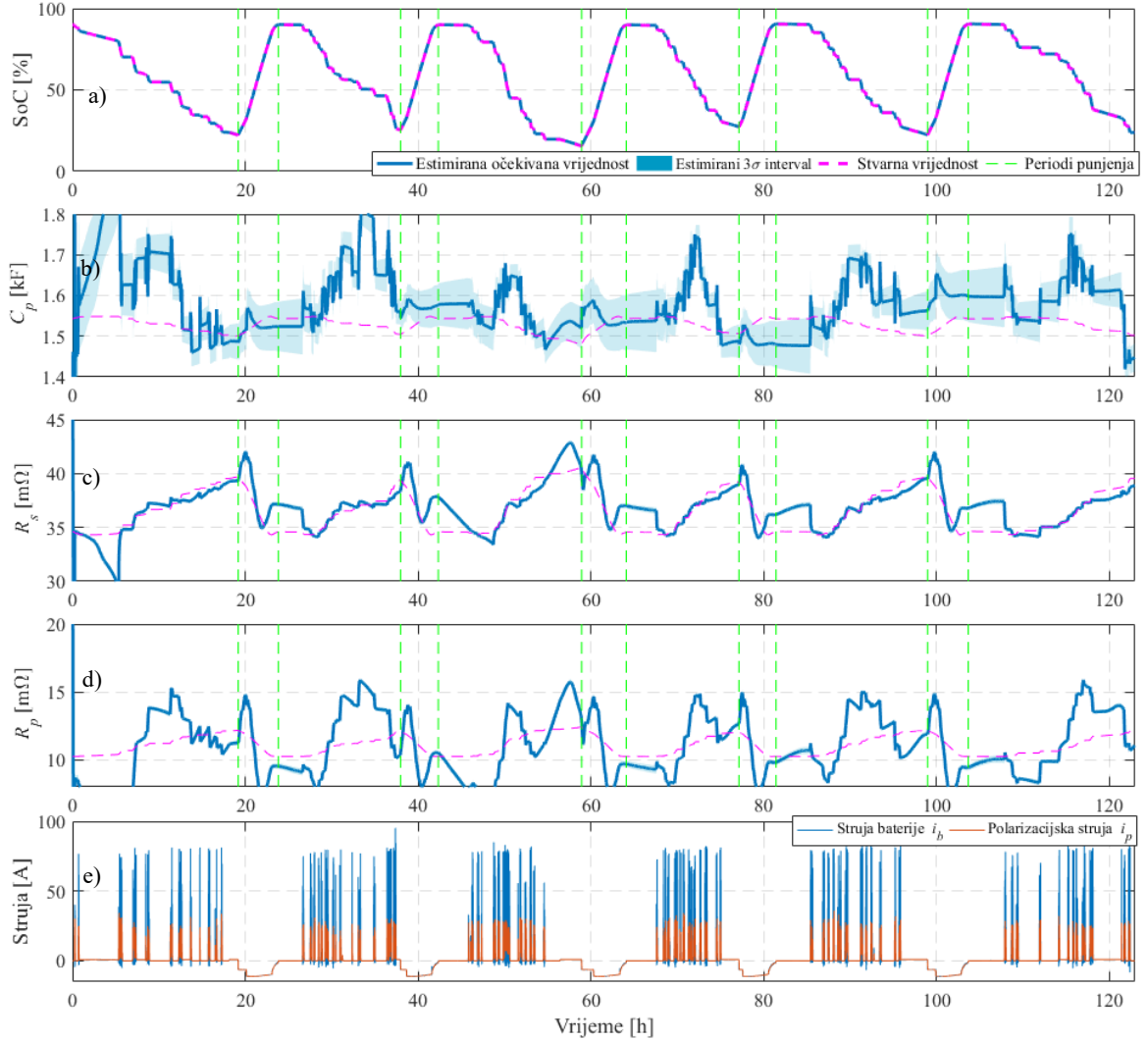
$$\frac{\partial U_{oc}}{\partial SoC} = [K_1 \ K_2 \ K_3 \ K_4] \left[\frac{1}{SoC^2} \ -1 \ \frac{1}{SoC} \ -\frac{1}{1-SoC} \right]^T. \quad (6.16)$$

Aproksimacija OCV(*SoC*) karakteristike modelom (6.15), čiji su regresijski koeficijenti $\mathbf{k}_{oc}$ određeni po kriteriju minimizacije sume kvadrata pogreške modeliranja stvarno snimljene karakteristike (postupak najmanjih kvadrata Matlabovom funkcijom), prikazana je na slici 6.5. Može se vidjeti kako se pogreška modeliranja nalazi unutar $\pm 5\%$ (slika 6.5b), odnosno ± 200 mV (slika 6.5c).



Slika 6.5: pogreška modeliranja $U_{oc}(SoC)$ karakteristike baterije mopeda: a) prikaz snimljene i modelirane karakteristike, b) relativna pogreška modeliranja te c) histogram pogreški modeliranja.

Nadalje, na tragu motivacije za uvođenje estimacije OCV-a, na slici 6.6 prikazani su rezultati estimacije za isti DEKF kao u odjeljku 6.2.2, s tom razlikom što OCV(*SoC*) karakteristika, korištena u izlaznoj jednadžbi (6.9) i vektoru $\hat{\mathbf{H}}_x$ iz (6.12), više nije visoko precizna ogledna tablica, nego model (6.15) sa slike 6.5 uz parametriranje $\hat{\mathbf{H}}_x$ prema (6.12).



Slika 6.6: Rezultati estimacije a) *SoC*-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora, te e) struja pobude i polarizacijska struja, za slučaj pogreške modeliranja $U_{oc}(SoC)$ karakteristike.

Usporedbom slike 6.6 sa slikom 6.2, razvidno je kako već i uz nisku pogrešku modeliranja OCV-a (unutar 5% prema slici 6.5b), značajno pada točnost estimacije impedancijskih parametara, pogotovo onih koji modeliraju polarizacijsku dinamiku (slike 6.6b i 6.6d). Pritom treba imati u vidu da OCV, osim o *SoC*-u, ovisi u određenoj mjeri i o temperaturi (vidi poglavlje 3), te u manjoj mjeri i o stupnju starenja baterije, što dodatno otežava modeliranje OCV karakteristike. Drugim riječima, umjesto funkcije jedne varijable (6.15) trebalo bi

koristiti funkciju tri varijable, čija će točnost biti očekivano manja, a time i utjecaj na točnost impedancijskih parametara dodatno narušen.

6.3.2. Proširenje DEKF-a estimacijom regresijskih parametara OCV-a

DEKF se u ovom odjeljku proširuje estimacijom regresijskih koeficijenata zapisanih u vektoru $\mathbf{k}_{oc}$, zapisanih u obliku modela slučajnog hoda (5.75). Estimacijom parametara OCV(*SoC*) karakteristike u stvarnom vremenu otvara se mogućnost poboljšanja točnosti u trenutnom području *SoC*-a, te također i hvatanje promjena modela uslijed promjena temperature i starenja.

Pritom dio EKF-a koji estimira stanja ostaje isti kao u slučaju OCV karakteristike parametrirane van stvarnog vremena, dok se EKF parametara, odnosno izraz (6.8), proširuje te prelazi u

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}(k) = \begin{bmatrix} \hat{R}_{ohm}(k) \\ \hat{R}_p(k) \\ \hat{C}_p(k) \\ \hat{\mathbf{k}}_{oc}^T(k) \end{bmatrix} = \mathbf{g}(\hat{\boldsymbol{\theta}}(k-1), \mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1)) = \begin{bmatrix} \hat{R}_{ohm}(k-1) \\ \hat{R}_p(k-1) \\ \hat{C}_p(k-1) \\ \hat{\mathbf{k}}_{oc}^T(k-1) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} r_{R_{ohm}}(k-1) \\ r_{R_p}(k-1) \\ r_{C_p}(k-1) \\ \mathbf{r}_{\mathbf{k}_{oc}}^T(k-1) \end{bmatrix}, \quad (6.17)$$

gdje je $\mathbf{r}_{\boldsymbol{\theta}} = [r_{R_{ohm}} \quad r_{R_p} \quad r_{C_p} \quad \mathbf{r}_{\mathbf{k}_{oc}}^T]^T$ vektor procesnog šuma parametara, koji sada uključuje i regresijske parametre OCV-a.

Jacobijeve matrice $\hat{\mathbf{F}}_{\boldsymbol{\theta}}$, $\hat{\boldsymbol{\Omega}}_{\boldsymbol{\theta}}$ ostaju jednake jediničnim matricama, a također ostaje i $\hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}} = \mathbf{1}$ (vidi odjeljak 6.2.1). Također, izračun dijela vektora $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}$ koji se odnosi na impedancijske parametre, $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta},[1:3]}$, ostaje rekurzivan prema (5.83)–(5.85). Međutim, s obzirom da jednadžba stanja (6.7) ne ovisi o parametrima iz $\mathbf{k}_{oc}$, preostali dio vektora $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}$ nije potrebno računati rekurzivno, nego naprosto kao

$$\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta},[4:8]}(k) = \left. \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \boldsymbol{\theta}_{[4:8]}} \right|_{\substack{\mathbf{x}=\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ u=u(k) \\ \boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1) \\ v=\bar{v}}} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{\widehat{SoC}} & -\widehat{SoC} & \ln(\widehat{SoC}) & \ln(1-\widehat{SoC}) \end{bmatrix}^T. \quad (6.18)$$

6.3.3. Adaptivni mehanizam zbog histereze OCV(*SoC*) karakteristike

OCV napon litij-ionskih ćelija pokazuje svojstvo histereze s obzirom na faze pražnjenja i punjenja, odnosno krivulje $U_{oc}(SoC)$ bit će različite ovisno o smjeru promjene *SoC*-a (vidi sliku 4.6c). Jedan od uzroka histereze je različit unutarnji otpor ćelije (odnosno, unutarnjih otpora elektrodi) s obzirom na promjenu smjera struje, tj. predznaka $dSoC/dt$, a vezano uz

interkalaciju i deinterkalaciju litija. Međutim, postoje i drugi uzroci elektrokemijske prirode koji su još u ranoj fazi istraživanja [88].

S obzirom na to da je u dosadašnjim rezultatima, u svrhu validacije rezultata analize osmotrivosti, cilj bio imati što manju grešku u poznavanju OCV(*SoC*) karakteristike, u simulacijskom modelu korištenom u odjeljku 6.2.2 histereza je bila isključena. Histereza, međutim, iako malog iznosa, može uzrokovati značajne greške i estimaciji impedancijskih parametara, slično kao što su male greške u poznavanju OCV-a uzrokovale greške estimacije sa slike 6.6. Zbog toga je histereza uključena u svim simulacijskim modelima čiji simulacijski rezultati se koriste za provjeru estimatora s uključenom estimacijom OCV-a.

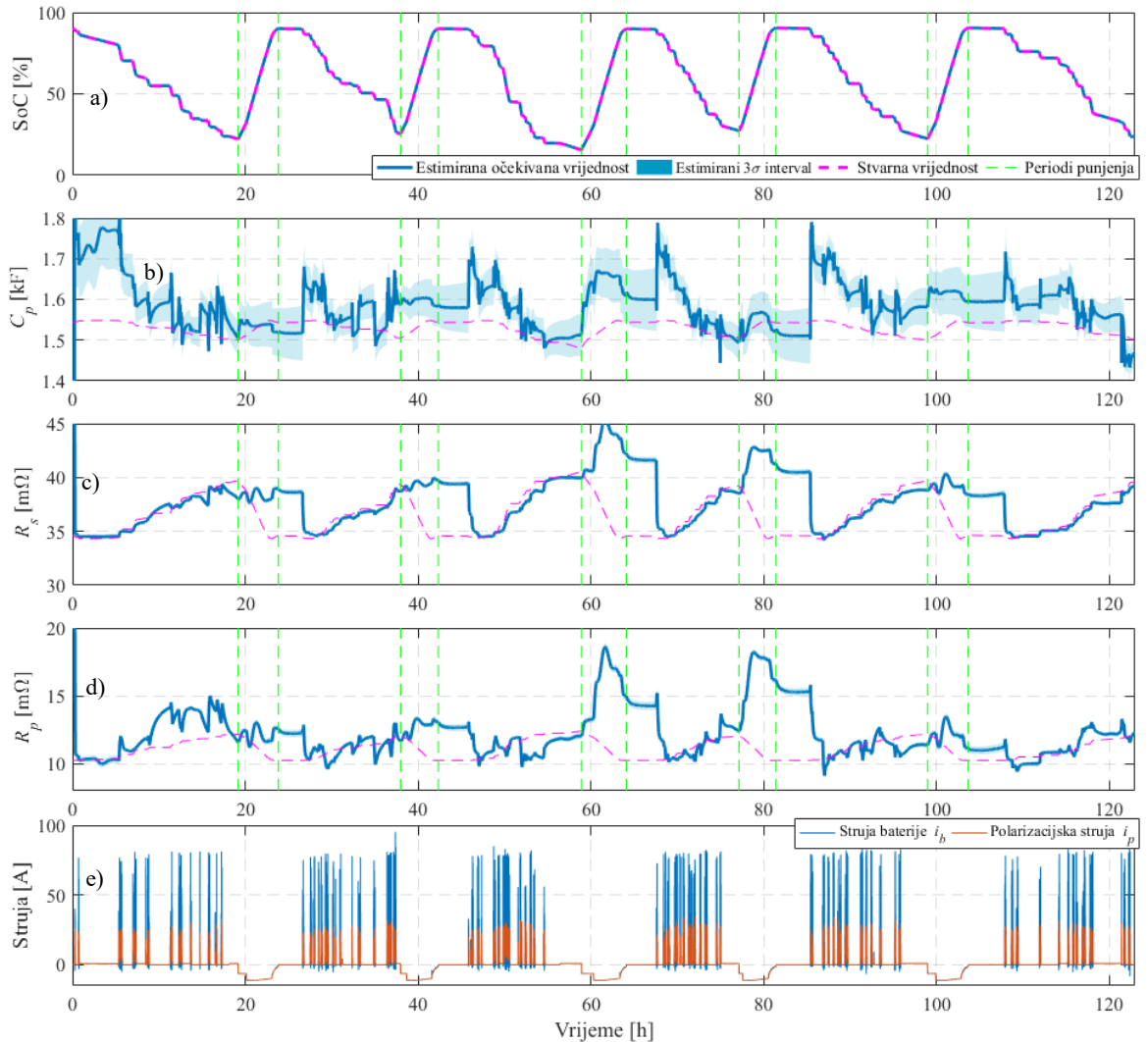
S obzirom na povezanost pojave histereze OCV karakteristike s promjenjivim unutarnjim otporom, jedan od načina uzimanja u obzir histereze je naprosto puštanje estimatoru da procjenom parametara otpora $\hat{R}_s$ i $\hat{R}_p$ kompenzira nemodelirani efekt histereze. Drugi način, primjenjiv u slučaju estimatora proširenog procjenom parametara OCV karakteristike, jest primjena impulsne adaptacije estimatora u trenutku detekcije promjene smjera struje baterije (eng. *change detection adaptation mechanism*) [89]. Mehanizam se sastoji od jednokratnog povećanja podmatrice kovarijanci procesnog šuma koja se odnosi na estimaciju OCV parametara (kao dijela parametara modela (6.15)) na vrijednost $\mathbf{Q}_{x,[4:8,4:8]}(k+1) = k_{adapt}\mathbf{Q}_{x,[4:8,4:8]}(k)$. Intervencija u samo dio matrice $\mathbf{Q}_x$ upućuje estimator da je trenutno povjerenje u točnost procjene OCV karakteristike malo (veliki procesni „šum“), te da prilagodi parametre vektora $\mathbf{k}_{oc}$ kako bi uhvatio promjenu OCV karakteristike uslijed učinka histereze, bez da umjetno prilagođava impedancijske parametre. Povećanje se provodi u trenucima detekcije početka i kraja punjenja, a podmatrica se vraća na inicijalne vrijednosti odmah u sljedećem koraku estimatora [71]. Iako je varijanca procesnog šuma povećana jednokratno (tj. samo unutar jednog koraka uzorkovanja), ta promjena se propagira kroz dulji interval uslijed dinamike promjene matrice kovarijance procesnog šuma $\mathbf{Q}_{x,[4:8,4:8]}$ (vidi rekurzivnu jednadžbu (5.88)) [90], te time dopušta dovoljno vremena za estimaciju parametara OCV karakteristike.

Adaptacijski mehanizam aktivira se samo pri prelasku s punjenja na vožnju i obratno, ali ne i tijekom punjenja i vožnje. Adaptacija je izlišna tijekom punjenja jer je struja punjenja uvijek istog smjera (negativna). Slično vrijedi i za vožnju jer razmatrani moped nema implementirano regenerativno kočenje, kod kojeg bi se smjer struje baterije promijenio iz pozitivnog u negativan. Pretpostavlja se da adaptaciju nije potrebno provoditi niti kod

električnih automobila, koji imaju uključeno regenerativno kočenje, jer nije za očekivati kako bi količina energije regenerirana u jednoj fazi kočenja bila dovoljna kako bi uzrokovala tranziciju OCV histereze kao fizikalno gledano dinamičkog procesa [91]. Valja istaknuti kako je opisani adaptacijski mehanizam korišten u svim varijantama estimatora koji uključuju estimaciju OCV karakteristike.

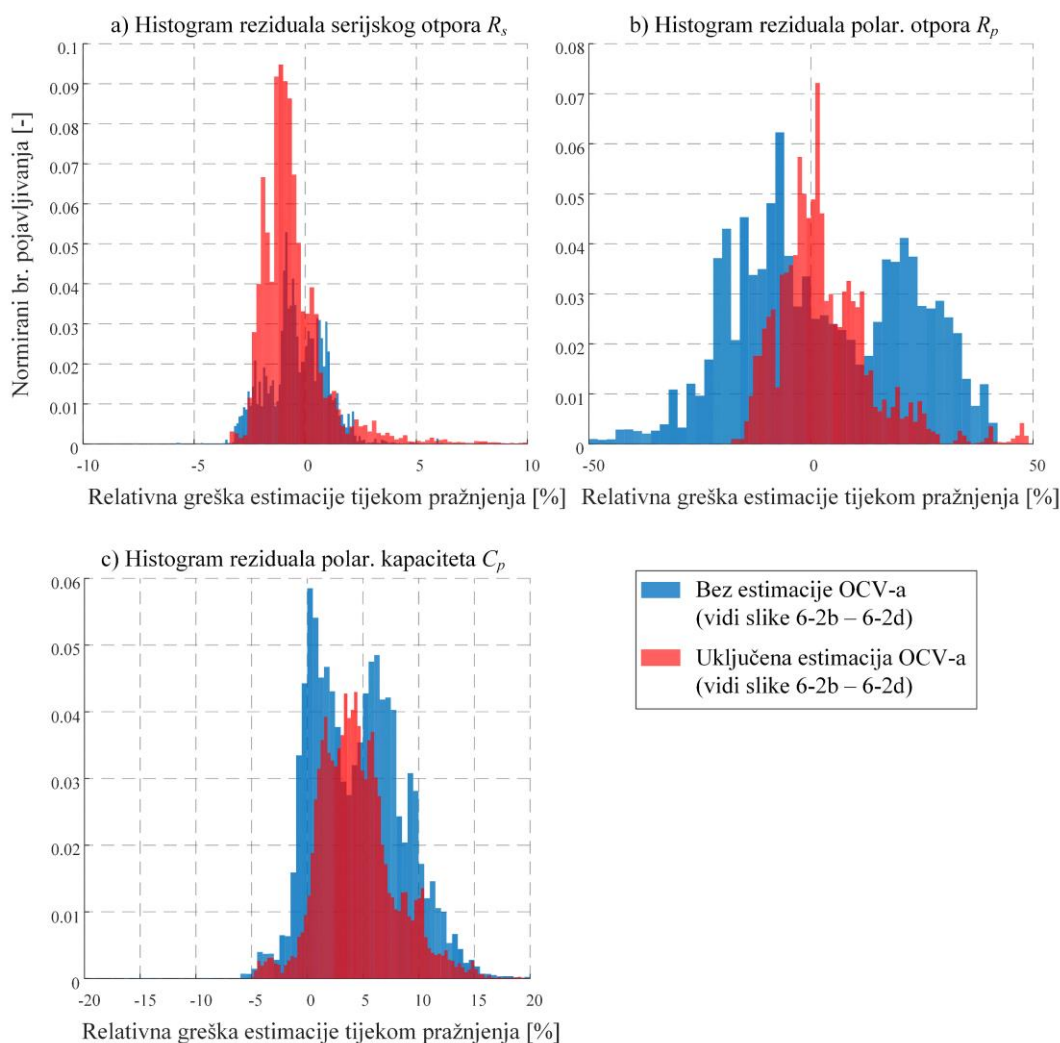
6.3.4. Simulacijski rezultati

Na slici 6.7 prikazani su rezultati estimatora s uključenom estimacijom regresijskih parametara OCV(*SoC*) modela (6.15), ali i s uključenom histerezom u simulacijski model, odnosno sa OCV(*SoC*) karakteristikom kao na slici 4.6c.



Slika 6.7: Rezultati estimacije a) *SoC*-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora, te e) struje pobude i polarizacijske struje, za slučaj estimatora koji uključuje estimaciju parametara regresijskog modela karakteristike $U_{oc}(SoC)$.

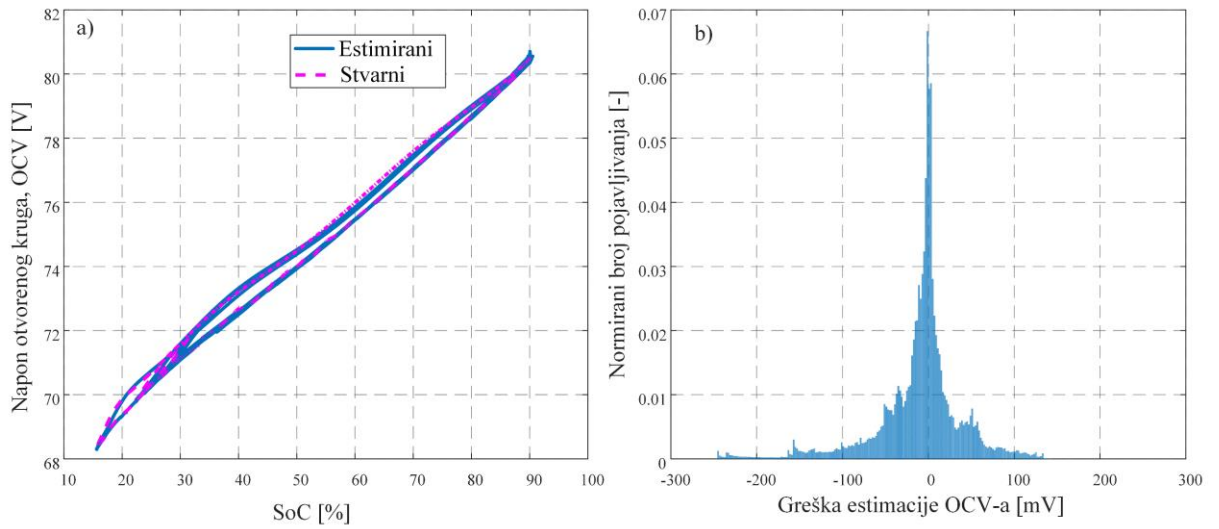
Usporedbom s rezultatima sa slike 6.6, odnosno slučaja kada regresijski parametri nisu estimirani, nego optimalno podešeni, može se primijetiti točnija estimacija parametara C_p i R_p . To potvrđuju i histogrami reziduala prikazani na slikama 6.8c i 6.8b. Točnost estimacije otpora R_s nije se značajnije promijenila (slika 6.8a), što sugerira kako estimator namješta upravo polarizacijske parametre za kompenzaciju pogreške modeliranja OCV(*SoC*) karakteristike.



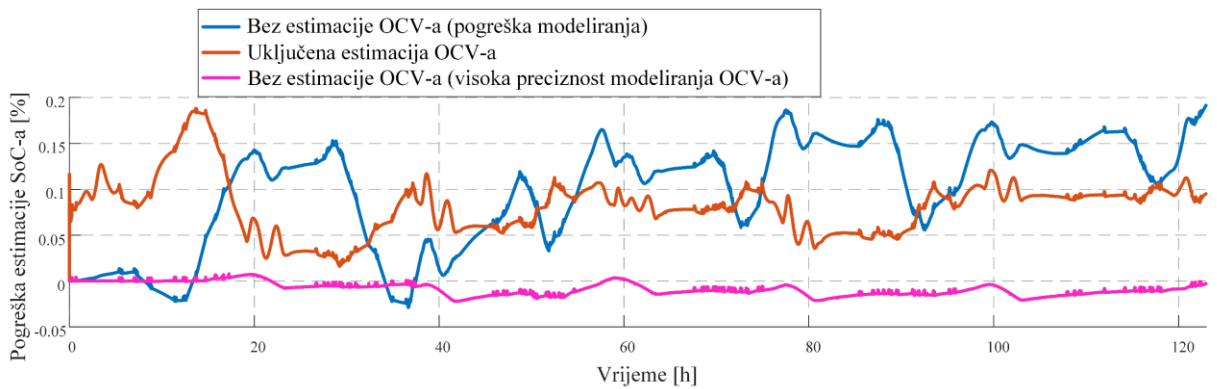
Slika 6.8: Histogram reziduala estimacije a) serijskog otpora, b) polarizacijskog otpora R_p i c) polarizacijskog kapaciteta C_p za slučajeve s i bez estimacije parametara karakteristike $U_{oc}(SoC)$.

Na slici 6.9a prikazane su stvarna i estimirana OCV(*SoC*) karakteristika. Uočavaju se dvije karakteristične krivulje koje tvore histerezu, kao i sposobnost estimatora da prati obje, zahvaljujući adaptacijskom mehanizmu opisanom u prethodnom odjeljku. Točnost estimacije potvrđena je i histogramom reziduala estimacije OCV-a, prikazanim na slici 6.9b (100 mV iznosi otprilike 0,1% relativne pogreške, vidi također sliku 6.5).

Konačno, na slici 6.10 prikazane su pogreške estimacije SoC-a za sva tri do sad razmatrana slučaja: i) estimator parametriran visoko-točnom $OCV(SoC)$ karakteristikom (potpoglavlje 6.2), ii) estimator s $OCV(SoC)$ karakteristikom modeliranom van stvarnog vremena, kako je prikazano na slici 6.5, te iii) estimator s uključenom procjenom regresijskih parametara $OCV(SoC)$ modela (6.15) u stvarnom vremenu. Estimator u prvom slučaju (magenta linija) očekivano najtočnije estimira SoC, dok se u slučaju estimacije OCV-a (crveno) ipak postižu nešto niži iznosi i manje oscilacije pogreške estimacije SoC-a u usporedbi sa slučajem $OCV(SoC)$ modelirana van stvarnog vremena. Time se potvrđuje korist proširenja DEKF-a s estimacijom OCV-a, čak i u usporedbi sa slučajem u kojem je $OCV(SoC)$ karakteristika vrlo dobro poznata, kao u slučaju ii).



Slika 6.9: a) Stvarna i estimirana karakteristika $U_{oc}(SoC)$ te b) odgovarajući rezidual estimacije ($U_{oc} - \hat{U}_{oc}$).



Slika 6.10: Pogreška estimacije SoC-a za tri razmatrane varijante opisa ili estimacije karakteristike $U_{oc}(SoC)$.

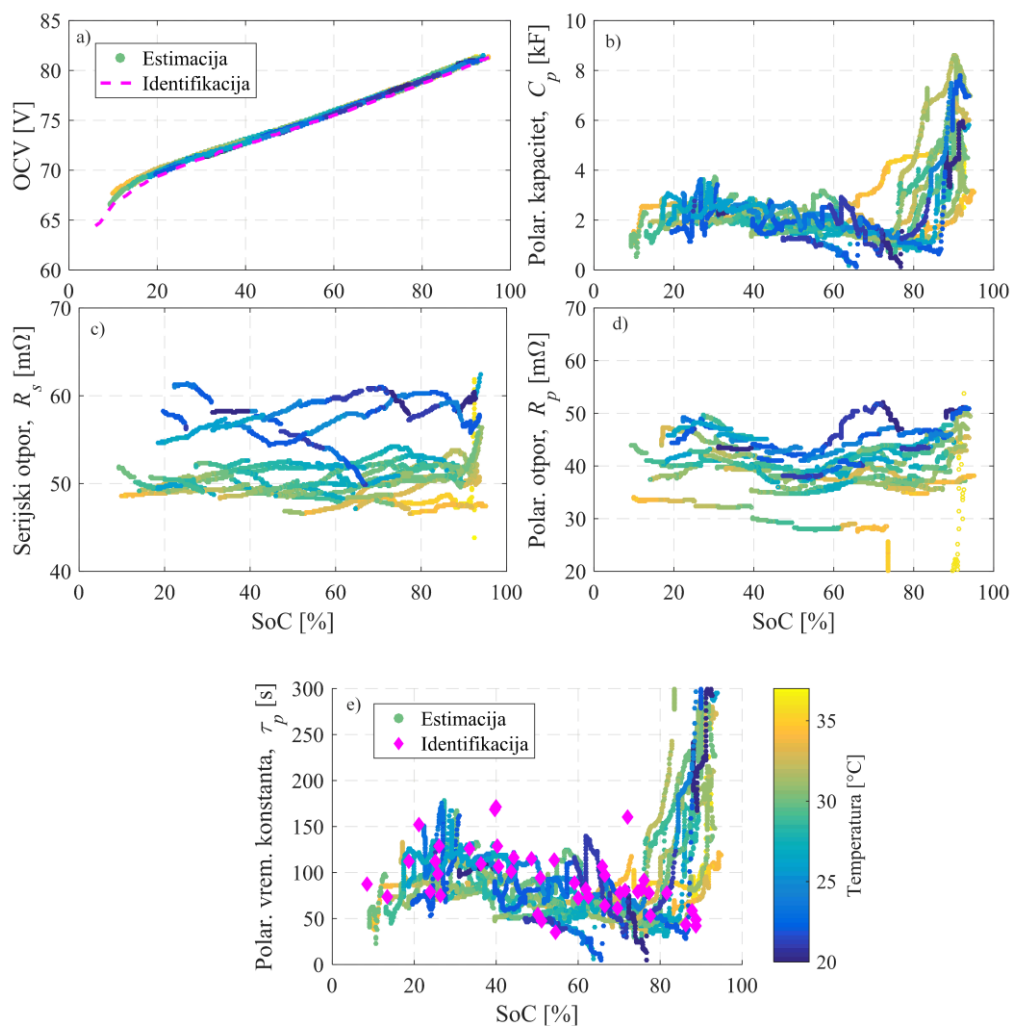
6.4. Eksperimentalni rezultati

Eksperimentalna provjera projektiranog estimatora provedena je koristeći snimljene profile struje, napona i temperature baterije električnog mopeda (vidi tablicu 4.1). Razmatran je estimator s uključenom estimacijom OCV(*SoC*) karakteristike (i uključenim mehanizmom adaptacije na histerezu). Validacija rezultata estimacije provedena je s obzirom na rezultate identifikacije parametara prikazane u poglavlju 4, kao i očekivanu korelaciju parametara u odnosu na temperaturu baterije, a s obzirom na eksperimentalne rezultate dostupne u literaturi.

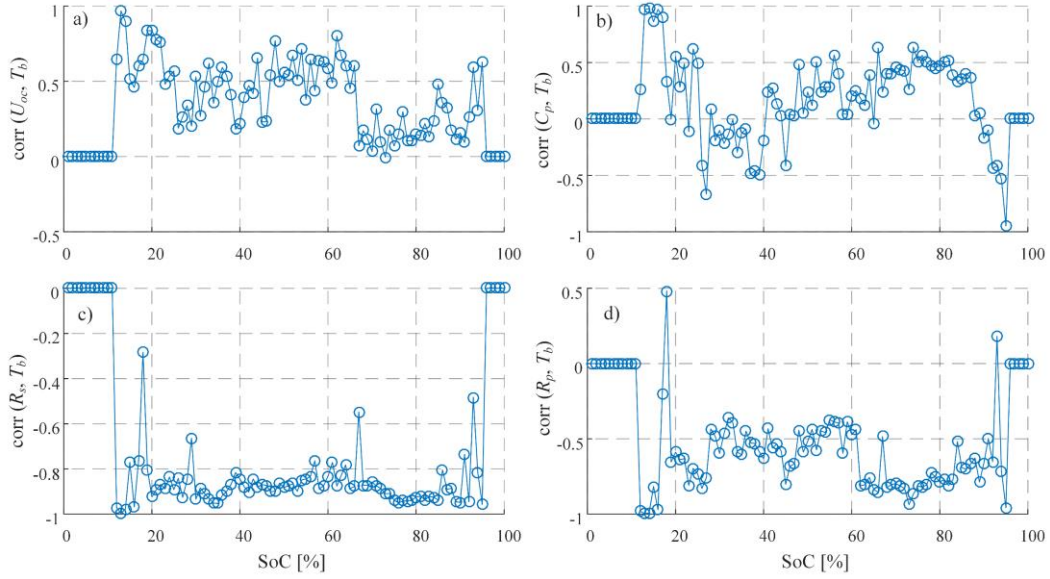
Rezultati estimacije impedancijskih parametara prikazani su u funkciji estimiranog *SoC*-a na slici 6.11. Prikazane su samo estimirane očekivane vrijednosti tijekom pražnjenja (zbog slabe osmotrivosti u uvjetima punjenja, potpoglavlje 6.2), a svaka točka obojana je s obzirom na snimljenu temperaturu baterije T_b u toj radnoj točki. Nadalje, slika 6.12 prikazuje koeficijente korelacije estimiranih parametara s obzirom na temperaturu. Budući da svi parametri u nekoj mjeri ovise o *SoC*-u, rezultat korelacijske funkcije $\text{corr}(\theta, T_b)$ (implementirane kroz Matlabovu funkciju `corrcoef`) ne bi odražavao stvarnu temperaturnu ovisnost datog parametra zbog utjecaja korelacije sa *SoC*-om. Kako bi se poništio utjecaj korelacije sa *SoC*-om, raspon *SoC*-a podijeljen je na 100 ekvidistantnih dijelova širine 1%, a koeficijent korelacije s temperaturom potom je izračunat za svaki dio zasebno.

Slika 6.11a ukazuje kako estimirana OCV(*SoC*) krivulja dobro prati onu identificiranu na slici Slika 4.3d. K tome, slika 6.12a pokazuje očekivanu, pozitivnu korelaciju OCV-a s temperaturom [92]. Slike 6.11c i 6.12c pokazuju očekivanu, izrazito negativnu korelaciju serijskog otpora R_s s temperaturom [24]. Činjenica kako je korelacija $\text{corr}(R_s, T_b)$ izrazito dobra stoga sugerira kako je i točnost estimacije parametra R_s vrlo visoka, što je u skladu s rezultatima analize osmotrivosti i s njom povezanih simulacijskih rezultata u potpoglavlju 6.1. Slike 6.11d i 6.12d pokazuju negativnu korelaciju polarizacijskog otpora R_p s temperaturom, što je također očekivan rezultat [11], [24], [73]–[75]. Ipak, niže apsolutne vrijednosti koeficijenta korelacije R_p s temperaturom nego u slučaju otpora R_s (usporedi slike 6.12d i 6.12c) mogu se objasniti većom pogreškom estimacije zbog slabije osmotrivosti polarizacijskog otpora R_p u usporedbi sa serijskim otporom R_s (usporediti, također, histograme reziduala na slikama 6.8a i 6.8b). S druge strane, slike 6.11b i 6.12b prikazuju nisku, uglavnom pozitivnu korelaciju polarizacijskog kapaciteta C_p s temperaturom [11]. Dodatno, slika 6.11e prikazuje vrijednosti polarizacijske vremenske konstante $\tau_p = \hat{R}_p \hat{C}_p$,

izračunate iz estimiranih vrijednosti polarizacijskih impedancijskih parametara, a koja dobro prati vrijednosti ove vremenske konstante identificirane van stvarnog vremena (vidi sliku 4.3d).



Slika 6.11: Eksperimentalni rezultati estimacije a) OCV-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora i e) polarizacijske vremenske konstante, prikazani u funkciji SoC-a te obojani s obzirom na snimljenu temperaturu baterije u pripadnoj radnoj točki.



Slika 6.12: Koeficijenti korelacije s temperaturom estimiranog a) OCV-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora i d) polarizacijskog otpora.

6.5. Zaključne napomene

Osmotrivost impedancijskih parametara ECM-a značajno ovisi o bogatstvu pobude baterije, odnosno razlici izlazne i polarizacijske struje baterije. U relaksiranom stanju, a to uključuje i pobudu baterije konstantnom strujom dulju od vremena relaksacije, impedancijski parametri nisu osmotrivi, pa se tijekom punjenja (konstantnom ili sporo promjenjivom strujom) ne može očekivati precizno individualno praćenje tih parametara. Međutim, simulacijski rezultati pokazali su kako je tijekom punjenja ipak moguće precizno estimirati ukupan istosmjerni otpor $R_{DC} = R_s + R_p$. Od sva tri impedancijska parametara, serijski otpor R_s pokazao je najveći indeks osmotrivosti, što je potvrđeno i simulacijskim i eksperimentalnim rezultatima.

Standardni tip DEKF-a iz literature u ovom poglavlju proširen je s estimacijom parametara regresijskog nadomjesnog modela OCV(*SoC*) karakteristike, te s uključenim adaptacijskim mehanizmom koji estimaciju regresijskih parametara adaptira na histerezu. Prošireni DEKF pokazao je dobro praćenje OCV(*SoC*) karakteristike u fazi pražnjenja kao i u fazi punjenja. Osim toga, prošireni estimator pokazao je točnije praćenje impedancijskih parametara od slučaja kada je regresijski nadomjesni model OCV(*SoC*) karakteristike optimalno podešen van stvarnog vremena. Konačno, estimator je validiran na eksperimentalnim podacima baterije električnog mopeda. Estimirane vrijednosti pokazale su dobro slaganje s identificiranim profilima iz poglavlja 4, te očekivane korelacije s temperaturom baterije.

Ipak, uvedena analiza osmotrivosti nije proširena i na $OCV(SoC)$ parametre zbog značajnog povećanja kompleksnosti izračuna matrica osmotrivosti s povećanjem parametara. U tom smislu, budući rad mogao bi biti fokusiran na proširivanje analize osmotrivosti u tom smjeru. Nadalje, nadomjesni regresijski model $OCV(SoC)$ karakteristike mogao bi biti zamijenjen nekim širim modelom koji inherentno uključuje model ovisnosti o temperaturi i/ili koji bi dobro opisivao i OCV ćelija s 1D katodom, primjerice one C-LFP tipa. Naime, takve ćelije pokazuju osjetno drugačiji oblik $OCV(SoC)$ karakteristike od ćelija s NMC katodom (vidi poglavlje 3), koji moguće ne bi mogao biti opisan u ovom radu korištenim regresijskim modelom. No, korištenje drugačijeg regresijskog modela ne mijenja bitno metodologiju proširenja standardnog DEKF-a, niti pristup adaptaciji na histerezu. Dobar pregled alternativnih nadomjesnih regresijskih modela $OCV(SoC)$ karakteristike za različite tipove ćelija može pronaći u [11].

7. Adaptivna estimacija nabojskog kapaciteta

Matematički model nabojskog kapaciteta, na kojemu se temelji razvijeni estimator, opisuje se u prvom potpoglavlju. Priroda samog parametra kapaciteta, kao i njegovog modela, zahtijevaju odvojenu estimaciju kapaciteta na sporijoj vremenskoj skali, koja se prikazuje u drugom potpoglavlju. Treće potpoglavlje predstavlja mehanizam adaptivne sprege estimatora stanja/parametara i kapaciteta na različitim vremenskim skalama. U četvrtom poglavlju ukupni estimator testiran je simulacijski za slučaj konstantnog (referentnog) kapaciteta, a u petom potpoglavlju za slučaj kapaciteta i serijskog otpora, koji se mijenjaju pod utjecajem rasta SEI sloja. Konačno, u šestom potpoglavlju dani su rezultati eksperimentalne provjere estimatora s obzirom na snimljene podatke s baterije mopeda.

7.1. Estimacija kapaciteta zasnovana na SPKF-u

Nabojski kapacitet je sporo promjenjiva veličina koja se mijenja sa starenjem baterije, ali ne i s temperaturom i SoC-em [11] za razliku od impedancijskih parametara i OCV-a. Osim toga, model kapaciteta temelji se na promjeni SoC-a i ispražnjenom naboju tijekom relativno velikog broja koraka uzrokovanja mjerenih veličina. Iz tog razloga estimator kapaciteta izvodi se na nekoliko redova veličine sporijoj vremenskoj skali, te uobičajeno konstruira zasebno, tj. odvojeno od estimatora stanja i ostalih parametara ECM-a [93], [94]. Estimator stanja i parametara ECM-a (u ovom slučaju DEKF iz poglavlja 6) naziva se stoga brzim, a estimator kapaciteta sporim estimatorom.

Matematički model estimacije nabojskog kapaciteta temelji se na modelu slučajnog hoda za kapacitet C i izlaznu jednadžbu SoC-a temeljenu na integriranju struje baterije, tj. tzv. brojanju Coulomba (vidi izraz (3.5)), te procijenjenom iznosu kapaciteta [93]:

$$\hat{C}(k) = \begin{cases} \hat{C}(k-1) + r_C, & \text{mod}(k, L) = 0 \\ \hat{C}(k-1), & \text{mod}(k, L) \neq 0 \end{cases} \quad (7.1)$$

$$\Delta \widehat{SoC}(k) = \widehat{SoC}(k-L+1) - \widehat{SoC}(k) = \frac{T_u}{\hat{C}(k)} \sum_{j=k-L+1}^k i_b(j) + v_{\Delta SoC}(k) \quad (7.2)$$

gdje je r_c bijeli šum kapaciteta s varijancom $Q_c = \mathbb{E}[r_c^2]$, L je broj koraka uzorkovanja između dva estimata kapaciteta, $\widehat{\Delta SoC}(k)$ je razlika estimata SoC-a (dobivena iz brzog estimatora) između dva koraka estimacije, $v_{\Delta SoC}$ je mjerni šum izlazne varijable (u ovom slučaju SoC-a) s varijancom $R_{\Delta SoC} = \text{Var}[\Delta SoC]$, a mod je modulo operator koji označava kako se spori estimator izvodi svakih L koraka brzog estimatora.

S obzirom na izrazito nelinearni podmodel kapaciteta (7.2), estimator kapaciteta izveden je kao SPKF, koji ima bolja linearizacijska svojstva u odnosu na EKF (vidi diskusiju i primjer u poglavlju 5). Spori estimator izvodi se svakih L temeljnih koraka uzorkovanja T_u . Stoga, u slučaju kada vrijedi $\text{mod}(k, L) = 0$, izvode se koraci SPKF-a definirani izrazima (5.59)–(5.69) uz primjenu na model (7.1)–(7.2):

$$\hat{C}(k|k-1) = \hat{C}(k-1|k-1), \quad (7.3)$$

$$\hat{P}_C(k|k-1) = \hat{P}_C(k-1|k-1) + Q_C(k-1), \quad (7.4)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_C^a(k|k-1) = \text{diag}(\hat{P}_C(k|k-1), R_{\Delta SoC}(k)), \quad (7.5)$$

$$\mathbf{w}^a(k) = \left\{ \hat{\mathbf{c}}^a(k|k-1), \hat{\mathbf{c}}^a(k|k-1) + \gamma \sqrt{\hat{\mathbf{P}}_C^a(k|k-1)}, \hat{\mathbf{c}}^a(k|k-1) - \gamma \sqrt{\hat{\mathbf{P}}_C^a(k|k-1)} \right\}, \quad (7.6)$$

$$\mathbf{y}(k) = T_u \oslash \mathbf{w}^c \sum_{j=k-L+1}^k i_b(j) + \mathbf{w}^{\Delta SoC}(k), \quad (7.7)$$

$$\widehat{\Delta SoC}(k) = \sum_{j=0}^n a_{m,[j]} \mathbf{y}_{[:,i]}(k), \quad (7.8)$$

$$\hat{P}_{\Delta SoC}(k) = \sum_{j=0}^n a_{c,[j]} \left(\mathbf{y}_{[:,i]}(k) - \widehat{\Delta SoC}(k) \right) \left(\mathbf{y}_{[:,i]}(k) - \widehat{\Delta SoC}(k) \right)^T, \quad (7.9)$$

$$\hat{P}_{C\Delta SoC}(k) = \sum_{j=0}^n a_{c,[j]} \left(\mathbf{w}_{[:,i]}^c(k|k-1) - \hat{C}(k|k-1) \right) \left(\mathbf{y}_{[:,i]}(k) - \widehat{\Delta SoC}(k) \right)^T, \quad (7.10)$$

$$K_C(k) = \hat{P}_{C\Delta SoC}(k) \hat{P}_{\Delta SoC}^{-1}(k), \quad (7.11)$$

$$\hat{C}(k|k) = \hat{C}(k|k-1) + K_C(k) \left(\Delta SoC(k) - \widehat{\Delta SoC}(k) \right), \quad (7.12)$$

$$\hat{P}_C(k|k) = \hat{P}_C(k|k-1) - K_C(k) \hat{P}_{\Delta SoC}(k) K_C(k)^T. \quad (7.13)$$

gdje su:

- $\mathbf{c}^a$ prošireni vektor parametara, $\mathbf{c}^a = [C \quad v_{\Delta SoC}]^T$ (usporedi sa izrazom (5.56));
- $\mathbf{w}^{\Delta SoC}$ prošireni skup sigma točaka, koji se odnosi na izlazni šum (odnosno $\mathcal{X}^v$ iz izraza (5.58));

- $\mathcal{W}^c$ prošireni skup sigma točaka, koji se odnosi na kapacitet (odnosno $\mathcal{X}^x$ iz izraza (5.58)), a
- $\oslash$ simbol za dijeljenje matrice element-po-element.

U ostalim slučajevima, odnosno kada vrijedi $\text{mod}(k, L) \neq 0$, SPKF se naprosto zaobilazi, tj. ostavlja u stanju držanja:

$$\hat{C}(k|k) = \hat{C}(k-1|k-1), \quad (7.14)$$

$$\hat{P}_C(k|k) = \hat{P}_C(k-1|k-1). \quad (7.15)$$

7.2. Združeni estimator varijabli stanja i kapaciteta

Brzi i spori estimator izvode se odvojeno, ali izmjenjuju neke od estimiranih parametara. Naime, brzi estimator koristi estimirani kapacitet u jednadžbi stanja (6.7), koja se sada može zapisati tako da se parametar poznatog kapaciteta C zamijeni slučajnom varijablom estimiranog kapaciteta sa srednjom vrijednošću $\hat{C}$ i šumom w_C :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}(k) &= \begin{bmatrix} \widehat{SoC}(k) \\ \hat{i}_p(k) \end{bmatrix} = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k-1), \mathbf{w}(k-1), u(k-1)) \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\frac{-T_u}{\hat{R}_p(k-1)\hat{C}_p(k-1)}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \widehat{SoC}(k-1) \\ \hat{i}_p(k-1) \end{bmatrix} \\ &\quad + \begin{bmatrix} -T_u \\ \hat{C}(k-1|k-1) + w_C(k-1) \\ 1 - e^{\frac{-T_u}{\hat{R}_p(k-1)\hat{C}_p(k-1)}} \end{bmatrix} (i_b(k-1) + w_i(k-1)), \end{aligned} \quad (7.16)$$

gdje je $\mathbf{w} = [w_i \ w_C]$ vektor procesnog šuma s varijancom $\mathbf{Q}_x = \mathbb{E}[\mathbf{w}\mathbf{w}^T]$, koji sada, pored mjernog šuma struje (w_i), uključuje i šum u estimiranom kapacitetu (w_C), s varijancom tog šuma označenom sa $\hat{P}_C$.

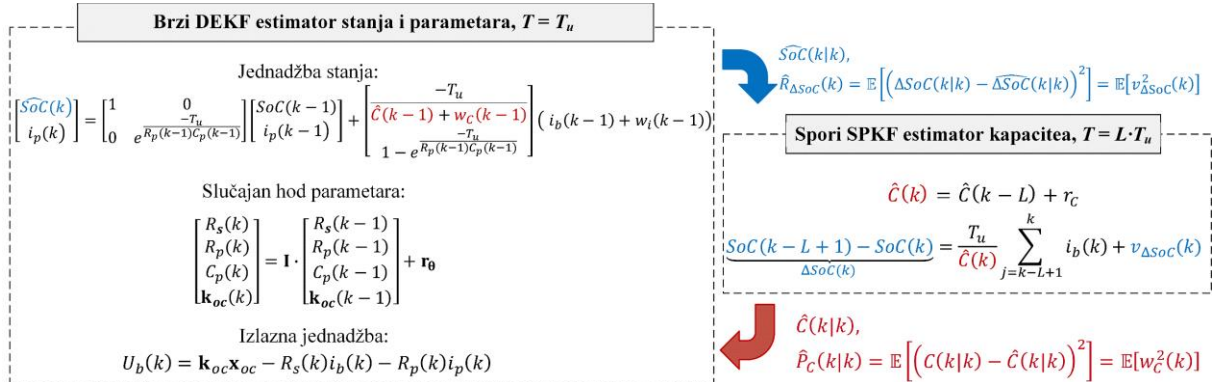
Važno je istaknuti kako je estimator kapaciteta temeljen na modelu (7.2) osjetljiv na točnost estimacije SoC-a, odnosno male pogreške u $\widehat{SoC}$ mogu dovesti do relativno velikih grešaka estimiranog kapaciteta $\hat{C}$ [9]. Iz toga razloga predlaže se adaptivna sprema brzog DEKF estimatora i sporog estimatora kapaciteta ilustrirana na slici 7.1 i sažeto opisana kako slijedi (detaljna sinteza daje se u potpoglavlju 7.3) [95].

1. Parametrizacija varijance mjernog šuma sporog estimatora $v_{\Delta SoC}$, označena s $R_{\Delta SoC}$, adaptira se na temelju estimiranih varijanci brzog estimatora. Na ovaj način estimator kapaciteta automatski snižava svoje Kalmanovo pojačanje K_C (vidi izraz (7.11)) u

uvjetima visoke nesigurnosti estimacije SoC-a, smanjujući tako utjecaj trenutnog nepouzdanog estimata SoC-a na točnost estimacije kapaciteta.

2. Estimirana varijanca kapaciteta, $\hat{P}_C$, vraća se natrag u brzi estimator kao varijanca dodatnog procesnog šuma u modelu SoC-a, zadana unutar matrice $\mathbf{Q}_x$. Na ovaj način estimator SoC-a povećava Kalmanovo pojačanje $\mathbf{K}_x$ unutar DEKF-a (vidi izraze (5.46) i (5.48)) u uvjetima povišene nesigurnosti estimacije kapaciteta, smanjujući na taj način utjecaj pogreške procjene nabojnog kapaciteta na točnost estimacije SoC-a.

Sprezanjem DEKF-a i estimatora kapaciteta na gore opisani način očekuje se robusnija i glađa estimacija kapaciteta. Naime, dinamičko ponašanje estimacije međusobno spregnutih varijabli SoC-a i kapaciteta vođeno je ne samo njihovim estimiranim srednjim vrijednostima, nego i varijancama. Osim toga, uvođenjem opisane adaptivne sprege olakšava se i parametrizacija oba estimatora jer se varijanca mjernog šuma estimatora kapaciteta ($R_{\Delta SoC}$) te dio varijance procesnog šuma brzog estimatora ($\mathbf{Q}_x[2;2]$) računaju automatski (algoritamski), odnosno ne moraju biti eksplicitno parametrizirani kao u slučaju tipične primjene Kalmanovog filtra.



Slika 7.1: Struktura ukupnog estimatora varijabli stanja i kapaciteta na dvostrukoj vremenskoj skali.

7.3. Adaptivna sprega brzog i sporog estimatora

7.3.1. Adaptacija varijance mjernog šuma estimatora kapaciteta

Prema (7.2), mjerna (izlazna) varijabla estimatora kapaciteta definirana je kao $\Delta \widehat{SoC}(k) = \widehat{SoC}(k-L+1) - \widehat{SoC}(k)$. S obzirom na to da SoC ipak nije mjerena veličina, nego se estimira brzim estimatorom, varijanca 'mjernog' šuma SoC-a zapravo je njegova estimirana varijanca:

$$\begin{aligned}
\text{Var}[\Delta \text{SoC}] &= \mathbb{E}[(\Delta \text{SoC} - \mathbb{E}[\Delta \text{SoC}])^2] \\
&= \mathbb{E}[(\text{SoC}(k-L+1) - \text{SoC}(k) - \mathbb{E}[\text{SoC}(k-L+1) - \text{SoC}(k)])^2] \\
&= \mathbb{E}\left[\left(\text{SoC}(k-L+1) - \text{SoC}(k) - \widehat{\text{SoC}}(k-L+1) + \widehat{\text{SoC}}(k)\right)^2\right] \\
&= \mathbb{E}\left[\left(\widetilde{\text{SoC}}(k-L+1) - \widetilde{\text{SoC}}(k)\right)^2\right],
\end{aligned} \tag{7.17}$$

gdje je $\widehat{\text{SoC}}$ estimirana srednja vrijednost SoC-a, dok je $\widetilde{\text{SoC}} = \text{SoC} - \widehat{\text{SoC}}$ šum u estimiranom SoC-u. Taj šum je po definiciji (vidi odjeljak 5.1.2) bijeli šum s varijancom $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]} = \mathbb{E}[\widetilde{\text{SoC}}^2]$ i autokorelacijskim svojstvom $\mathbb{E}[\widetilde{\text{SoC}}(k-L+1)\widetilde{\text{SoC}}(k)] = 0 \forall L > 1$, što dalje daje

$$\begin{aligned}
\text{Var}[\Delta \text{SoC}] &= \mathbb{E}\left[\left(\widetilde{\text{SoC}}(k-L+1) - \widetilde{\text{SoC}}(k)\right)^2\right] \\
&= \mathbb{E}[\widetilde{\text{SoC}}(k-L+1)^2] + \mathbb{E}[\widetilde{\text{SoC}}(k)^2] - 2\mathbb{E}[\widetilde{\text{SoC}}(k-L+1)\widetilde{\text{SoC}}(k)] \\
&= \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}(k-L+1) + \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}(k),
\end{aligned} \tag{7.18}$$

s napomenom da se koristi *a posteriori* procjena, odnosno $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}(k) = \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}(k|k)$. Pažljivim uvidom u korake DEKF-a (5.90) i (5.97), može se uočiti kako se $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}$ računa temeljem Jacobijevih matrica $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{x}}$ i $\hat{\mathbf{\Omega}}_{\mathbf{x}}$, te matrice kovarijanci $\hat{\mathbf{Q}}_{\mathbf{x}}$. Prve dvije Jacobijeve matrice jednake su kao i u slučaju DEKF-a bez sporog estimatora kapaciteta, a dane su izrazima (6.10) i (6.12). No, proširenjem vektora procesnog šuma $\mathbf{w}$ u (7.16) s procesnim šumom vezanim uz varijacije estimata kapaciteta, Jacobijeva matrica $\hat{\mathbf{\Omega}}_{\mathbf{x}}$ prelazi iz (6.11) u

$$\mathbf{\Omega}_{\mathbf{x}}(k) = \begin{bmatrix} -\frac{T_u}{\hat{C}(k-1|k-1)} & \frac{T_u}{\hat{C}^2(k-1|k-1)} i_b(k-1) \\ 1 - e^{-\frac{T_u}{\hat{R}_p(k|k-1)\hat{C}_p(k|k-1)}} & 0 \end{bmatrix}, \tag{7.19}$$

a matrica kovarijanci procesnog šuma u tom slučaju je jednaka

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{x}}(k) = \begin{bmatrix} q_i & 0 \\ 0 & \hat{P}_c(k|k) \end{bmatrix}, \tag{7.20}$$

gdje je $q_i = \mathbb{E}[w_i^2]$ varijanca mjernog šuma struje (vidi odjeljak 6.2.1), dok se varijanca kapaciteta, $\hat{P}_c$, preuzima iz sporog estimatora (vidi sliku 7.1).

Uvrštavanjem izraza (6.10) i (6.12) te (7.19) i (7.20) u jednadžbe (5.90) i (5.97), te uzimanjem samo onog elementa matrice $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}$ koji odgovara estimiranoj varijanci SoC-a (dakle, $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}$), proizlaze sljedeći izrazi za rekurzivan proračun *a priori* i *a posteriori* estimata varijance $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}$:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}(k|k-1) &= \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}[1;1]}(k-1|k-1) \\
&+ \frac{T_u^2}{\hat{C}^2(k-1|k-1)} \left(q_i + \frac{i_b(k-1)}{\hat{C}^2(k-1|k-1)} \hat{P}_c(k-1|k-1) \right),
\end{aligned} \tag{7.21}$$

$$\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x},[1;1]}(k|k) = \left(\mathbf{I} - \mathbf{K}_{\mathbf{x},[1;1]} \frac{\partial U_{oc}}{\partial SoC} \Big|_{SoC=\widehat{SoC}(k|k-1)} \right) \hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x},[1;1]}(k|k-1), \quad (7.22)$$

gdje su $\hat{C}$ i $\hat{P}_C$ očekivanje estimata nabojnog kapaciteta i njegova varijanca (oboje estimirani sporim estimatorom), $\mathbf{K}_x$ je Kalmanovo pojačanje dano izrazom (5.93), a $\partial U_{oc} / \partial SoC$ predstavlja gradijent OCV(*SoC*) modela, koji se računa prema izrazu (6.16).

Promatrajući izlaznu jednadžbu DEKF-a, danu sa (6.9),

$$\hat{y}(k) = \hat{U}_b(k) = h(\hat{\mathbf{x}}(k), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k), v, u(k)) = U_{oc}(SoC) - \hat{R}_s(k)i_b(k) - \hat{R}_p(k)\hat{i}_p(k) + v(k),$$

može se uočiti kako pogreške u estimaciji otpora $\hat{R}_s$ i $\hat{R}_p$ mogu utjecati na točnost estimacije SoC-a. Primjerice, ukoliko su oba otpora podestimirana, odnosno estimirana niže od stvarnih vrijednosti, DEKF može smanjiti estimat SoC-a (i posljedično iznos napona $U_{oc}(SoC)$) tako da estimirani izlazni napon $\hat{U}_b$ odgovara mjerenom naponu U_b . Međutim, izrazi (7.21) i (7.22) pokazuju kako brzi estimator računa varijancu SoC-a samo temeljem struje baterije, estimiranog kapaciteta i gradijenta OCV(*SoC*) karakteristike, ali ne i estimiranih otpora $\hat{R}_s$ i $\hat{R}_p$. Postoje dva, međusobno povezana razloga za to: i) otpori te također i parametri OCV(*SoC*) karakteristike (odnosno, $\mathbf{k}_{oc}$) modelirani su kao varijable slučajnog hoda koje nisu ovisne o niti jednom stanju modela, te ii) brzi estimator temeljen je na dualnom, a ne združenom EKF-u (vidi diskusiju na kraju potpoglavlja 5.4).

Stoga, u svrhu što točnijeg opisa nesigurnosti estimacije SoC-a u DEKF-u, trebaju se uzeti u obzir doprinosi estimiranih varijanci parametara (odnosno dijagonalnih elemenata matrice $\hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}$) ukupnoj varijanci SoC-a. U tu svrhu, prvo se računa varijanca estimiranog izlaznog napona (uz zanemarenje mjernog šuma v jer se njegova varijanca R_v inherentno uzima u obzir unutar DEKF-a),

$$\begin{aligned} \text{Var}[U_b] &= \text{Var} \left[U_{oc}(\widehat{SoC}(k)) - R_s(k)i_b(k) - R_p(k)\hat{i}_p(k) \right] \\ &= \text{Var} \left[U_{oc}(\widehat{SoC}(k)) \right] + \text{Var} \left[R_s(k)i_b(k) + R_p(k)\hat{i}_p(k) \right], \end{aligned} \quad (7.23)$$

gdje je uzeto u obzir kako $U_{oc}(\widehat{SoC}(k))$ i $R_s(k)i_b(k) + R_p(k)\hat{i}_p(k)$ nisu korelirani. Varijanca napona $U_{oc}(\widehat{SoC}(k))$ dobiva se iz estimiranih varijanci OCV parametara:

$$\begin{aligned} \text{Var} \left[U_{oc}(\widehat{SoC}(k)) \right] &= \text{Var} \left[K_0 - \frac{K_1}{\widehat{SoC}} - K_2 \widehat{SoC} + K_3 \ln(\widehat{SoC}) + K_4 \ln(1 - \widehat{SoC}) \right] \\ &= \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \mathbf{K}_{ocv,[i;j]}, \end{aligned} \quad (7.24)$$

gdje $\mathbf{K}_{ocv} \in \mathbb{R}^{5 \times 5}$ predstavlja matricu kovarijanci napona $U_{oc}(\widehat{SoC}(k))$:

$$\mathbf{K}_{ocv} = \begin{bmatrix} \text{Var}[K_0] & \cdots & \text{cov}[K_0, K_4 \ln(1-\widehat{SoC})] \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}[K_0, K_4 \ln(1-\widehat{SoC})] & \cdots & \text{Var}[K_4 \ln(1-\widehat{SoC})] \end{bmatrix}. \quad (7.25)$$

Konačni izrazi za elemente matrice $\mathbf{K}_{ocv}$ dani su u prilogu G.1.

Nadalje, temeljem izvoda izloženog u prilogu G.2, drugi član s desne strane izraza (7.23) može se raspisati kao:

$$\begin{aligned} \text{Var}[R_s(k)i_b(k) + R_p(k)i_p(k)] \\ = i_b^2 \hat{\mathbf{P}}_{\theta[1;1]} + \mathbf{Q}_{x[1;1]} \hat{R}_s^2 + \hat{\mathbf{P}}_{\theta[1;1]} \mathbf{Q}_{x[1;1]} + \hat{\mathbf{P}}_{x[2;2]} \hat{R}_p^2 + i_p^2 \hat{\mathbf{P}}_{\theta[2;2]} \\ + \hat{\mathbf{P}}_{x[2;2]} \hat{\mathbf{P}}_{\theta[2;2]} + 2i_b i_p \hat{\mathbf{P}}_{\theta[1;2]}. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Uvrštavanjem (7.24) i (7.26) u (7.23) proizlazi izraz za varijancu izlaznog napona, koja je uzrokovana nesigurnošću estimiranih parametara sadržanih u vektoru θ brzog estimatora. Kako je ranije istaknuto, ta nesigurnost može uzrokovati dodatnu nesigurnost estimacije SoC-a, koja nije inherentno izračunata u DEKF-u. Varijanca te dodatne nesigurnosti može se izračunati iz varijance izlaznog napona $\text{Var}[U_b]$, budući da je prema (6.9) izlazni napon U_b funkcija SoC-a:

$$U_b(\text{SoC}) = U_{oc}(\text{SoC}) - R_s i_b - R_p i_p. \quad (7.27)$$

Funkcija izlaznog napona $U_b(\text{SoC})$ može se aproksimirati prvim članom Taylorovog reda oko estimirane srednje vrijednosti $\widehat{SoC}$, odnosno analitički linearizirati slično kao kod razvoja EKF u poglavlju 5:

$$U_b(\text{SoC}) \approx U_b(\widehat{SoC}) + \frac{\partial U_{oc}(\widehat{SoC})}{\partial \text{SoC}} (\text{SoC} - \widehat{SoC}). \quad (7.28)$$

Primjenom operatora varijance na (7.28) proizlazi sljedeći izraz za varijancu SoC-a:

$$\text{Var}[U_b] = \left(\frac{\partial U_{oc}(\widehat{SoC})}{\partial \text{SoC}} \right)^2 \text{Var}[\text{SoC}]_{\theta} \Rightarrow \text{Var}[\text{SoC}]_{\theta} = \frac{\text{Var}[U_b]}{\left(\frac{\partial U_{oc}(\widehat{SoC})}{\partial \text{SoC}} \right)^2}, \quad (7.29)$$

gdje indeks θ označava kako je pripadna varijanca uzrokovana estimiranim varijancama parametara iz vektora θ . Konačno, temeljem izraza (7.18), a uzimajući u obzir varijance estimiranih parametara i njihov doprinos ukupnoj varijanci estimiranog SoC-a, varijanca mjernog šuma estimatora kapaciteta sa slike 7.1 određuje se u svakom koraku uzorkovanja sporog estimatora kao

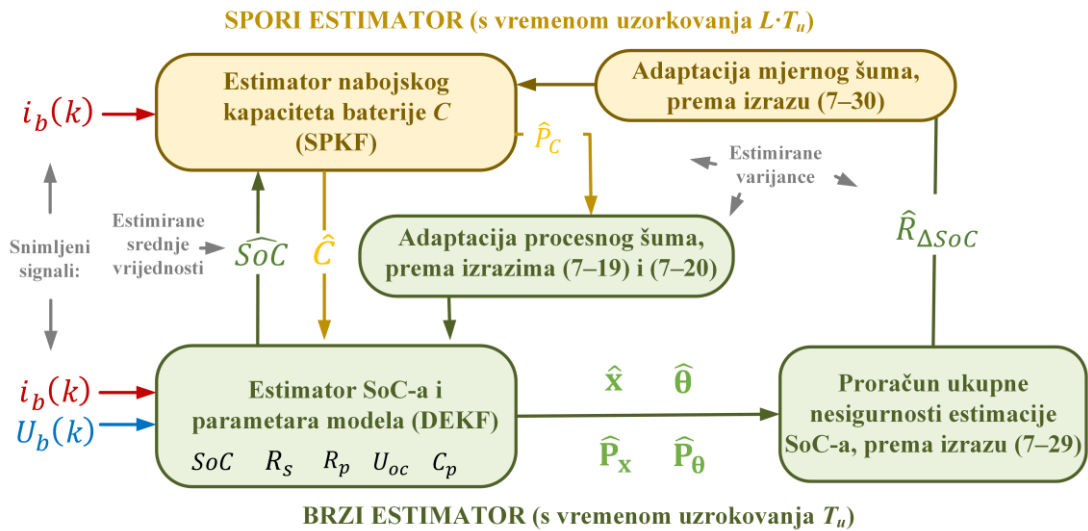
$$\begin{aligned} \hat{R}_{\Delta \text{SoC}}(k) &= \text{Var}[\Delta \text{SoC}(k)] \\ &= \hat{\mathbf{P}}_{x[1;1]}(k-L+1) + \text{Var}[\text{SoC}(k-L+1)]_{\theta} + \hat{\mathbf{P}}_{x[1;1]}(k) + \text{Var}[\text{SoC}(k)]_{\theta}, \end{aligned} \quad (7.30)$$

gdje se članovi s desne strane dobivaju koristeći izraze (7.22) i (7.29), pri čemu se izraz (7.29) evaluira primjenom jednadžbi (7.23)–(7.26).

7.3.2. Adaptacija varijance procesnog šuma estimatora SoC-a

Jednadžba (7.16) kao i slika 7.1 implicira kako je nabojni kapacitet u brzom estimatoru parametriran kao slučajna varijabla srednje vrijednosti $\hat{C}$ i šumom varijance $\mathbb{E}[w_C^2]$. Ta dva parametra inherentno su dostupna kroz spori estimator dan koracima (7.3)–(7.13) kao *a posteriori* procjene u prošlom koraku, $\hat{C}(k-1|k-1)$ odnosno $\hat{P}_C(k-1|k-1)$. Kao takvi, parametri $\hat{C}(k-1|k-1)$ i $\hat{P}_C(k-1|k-1)$ koriste se nakon svakog proračuna sporog estimatora za adaptaciju Jacobijeve matrice $\mathbf{\Omega}_x$ i matrice kovarijanci $\mathbf{Q}_x$ brzog estimatora, danih izrazima (7.19) i (7.20).

Na slici 7.2 dan je blokovski prikaz predloženog cjelovitog algoritma estimacije s prikazom elemenata adaptivne sprege brzog i sporog estimatora, razrađenih u ovom potpoglavlju.



Slika 7.2: Blokovski prikaz ukupnog algoritma estimacije uključujući adaptivne sprege između pojedinačnih estimatora izvršavanih s različitim vremenskim skalama.

7.4. Simulacijski rezultati

Ukupni algoritam estimacije sa slike 7.2 provjeren je prvo na simulacijskom modelu ECM-a prvog reda, implementiranom u simulacijskom alatu SimulationX prema opisu iz poglavlja 4 [96]. Valjda dodati kako je u svim simulacijama spori estimator inicijaliziran s početnim kapacitetom iznosa $\hat{C}(0) = 55 \text{ Ah}$, što je 10% niže od stvarnog kapaciteta simulacijskog modela i predstavlja prilično veliku pogrešku u stvarnim primjenama.

7.4.1. Isključena estimacija parametara OCV(*SoC*) karakteristike

U prvoj simulaciji izostavljena je estimacija OCV-a unutar brzog estimatora, odnosno DEKF koristi preciznu oglednu tablicu za opis OCV(*SoC*) karakteristike (slučaj razmatran u potpoglavlju 6.2). Ovaj idealizirani slučaj odabran je kako bi se adaptivna sprega s estimatorom kapaciteta provjerila prvo za slučaj standardnog DEKF estimatora, što olakšava usporedbu s rezultatima iz literature. Izraz za adaptaciju sporog estimatora u ovom slučaju ne uključuje prvi član s desne strane jednadžbe (7.23), odnosno proračun varijance (7.24).

S implementacijskog aspekta, korisno je provesti analizu osjetljivosti estimatora na inicijalizaciju i podešenje njegovih parametara, što uključuje:

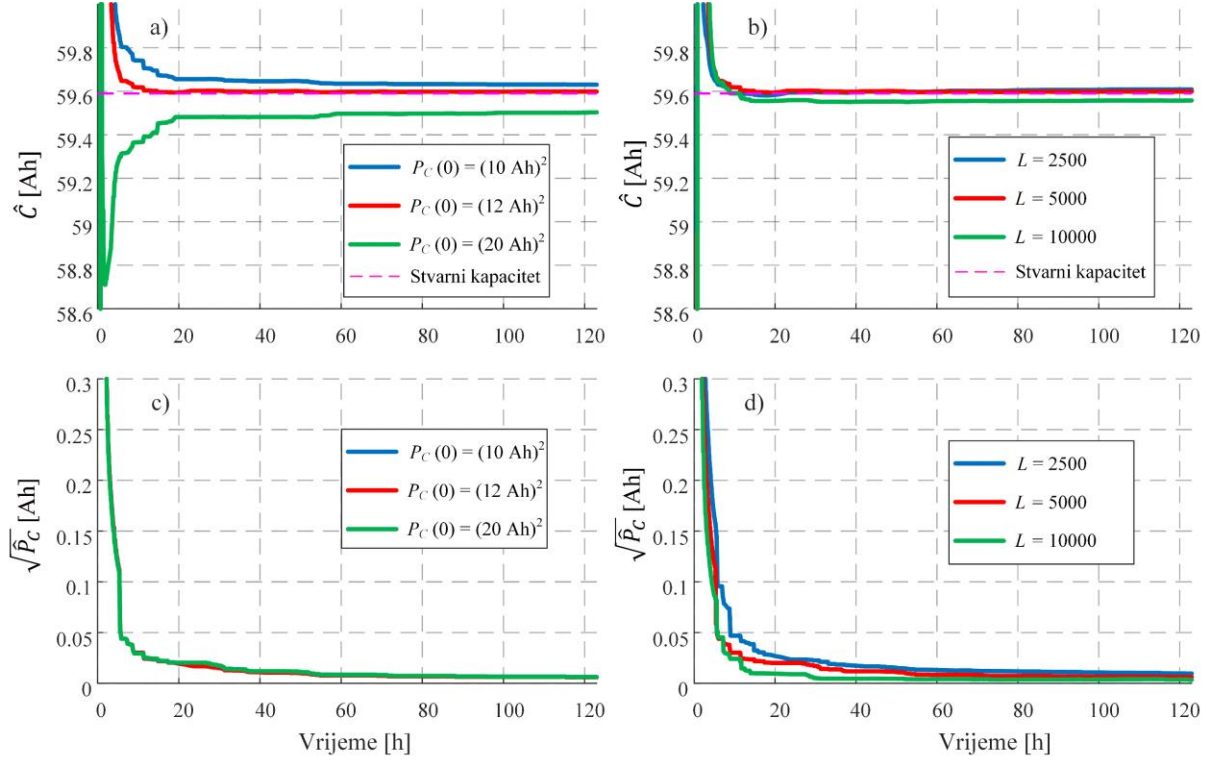
- inicijalizaciju očekivanja kapaciteta, $\hat{C}(0)$;
- inicijalizaciju varijance kapaciteta, $\hat{P}_C(0)$, koja pruža estimatoru informaciju o pouzdanosti inicijalnog kapaciteta $\hat{C}(0)$;
- parametriranje varijance procesnog šuma, Q_C , koja modelira dinamiku slučajnog hoda (7.1);
- parametriranje broja koraka uzrokovanja između dva proračuna sporog estimatora, L .

Podešavanje inicijalnog kapaciteta i varijance procesnog šuma prilično je intuitivno. Naime, $\hat{C}(0)$ temeljen je na očekivanom nabojskom kapacitetu baterije, dok podešavanje varijance Q_C predstavlja kompromis između brzine odziva i šuma estimiranog kapaciteta (veća varijanca Q_C uzrokuje brži, ali šumovitiji profil estimiranog kapaciteta). U ovom potpoglavlju varijanca procesnog šuma postavljena je na $Q_C = 0,5 \text{ A}^2\text{s}^2$, dok su ostali parametri sporog estimatora dani u tablici F.2 u prilogu F.

Utjecaj podešenja parametara $\hat{P}_C(0)$ i L ilustriran je na slici 7.3. Vrijednost estimiranog kapaciteta u stacionarnom stanju, ali i tijekom prijelazne pojave, obrnuto je proporcionalna parametru $\hat{P}_C(0)$ (slika 7.3a). Međutim, valja napomenuti da pogreške u stacionarnom stanju nisu velike (do 0,17 %). Također, slika 7.3c sugerira kako podešenje $\hat{P}_C(0)$ ne utječe na estimaciju standardne devijacije kapaciteta $\hat{\sigma}_C = \sqrt{\hat{P}_C}$.

Omjer vremenskih skali estimatora, L , utječe na vremensku diferenciju estimiranog *SoC*-a, $\Delta\widehat{SoC}$, koja se računa prema izrazu (7.2) i koristi u sporom estimatoru. S obzirom da estimirana varijanca *SoC*-a, korištena kao varijanca mjernog šuma sporog estimatora $\hat{R}_{\Delta\widehat{SoC}}$, ne korelira direktno s L , niže vrijednosti parametra L uzrokuju niži omjer signala i šuma izlazne varijable $\Delta\widehat{SoC}$. To posljedično rezultira s povećanjem pojačanja K_C prema izrazu

(7.11), pa onda i estimirane varijance $\hat{P}_C$ prema izrazu (7.13), ubrzavajući time konvergenciju filtra (slika 7.3d). S druge strane, slika 7.3b pokazuje kako parametar L nema značajnijeg utjecaja na pogrešku estimacije u ustaljenom stanju. S obzirom na kriterije brze konvergencije i stacionarne točnosti te rezultate sa slike 7.3, spori estimator je u ostatku ovog potpoglavlja podešen sa $\hat{P}_C(0) = (12 \text{ Ah})^2$ i $L = 5000$.



Slika 7.3: Srednja vrijednost i standardna devijacija estimiranog kapaciteta baterije za različite inicijalne vrijednosti parametra $\hat{P}_C(0)$ (a i c) i omjera vremenskih skala sporog i brzog estimatora L (b i d).

Utjecaj pojedinih dijelova mehanizma adaptivne sprege, uvedenih u potpoglavlju 7.3, istražen je uzimajući u obzir četiri karakteristična slučaja parametrizacije estimatora:

- **Slučaj 1:** primjena cjelovitog mehanizma adaptivne sprege sa slike 7.2.
- **Slučaj 2:** za potrebe brzog estimatora ne računa se adaptivno matrica kovarijanci $\hat{P}_C(k|k)$ u izrazu (7.20), nego se postavlja $\mathbf{Q}_{x,[2;2]} = 0$.
- **Slučaj 3:** adaptacija varijance mjernog šuma estimatora kapaciteta, $\hat{R}_{\Delta \text{SoC}}$, ne provodi se putem izraza (7.30), nego se koristi izraz (7.18). Ova „naivna“ adaptacija ne uključuje procjenu nesigurnosti estimiranih impedancijskih parametara i njihov utjecaj na ukupnu nesigurnost estimacije SoC-a. Valja naglasiti kako je u ovom slučaju

ponovno aktivirana adaptacija procesnog šuma DEKF-a, koja je bila deaktivirana u slučaju 2 (dakle, $\mathbf{Q}_x$ se adaptivno računa prema (7.20)).

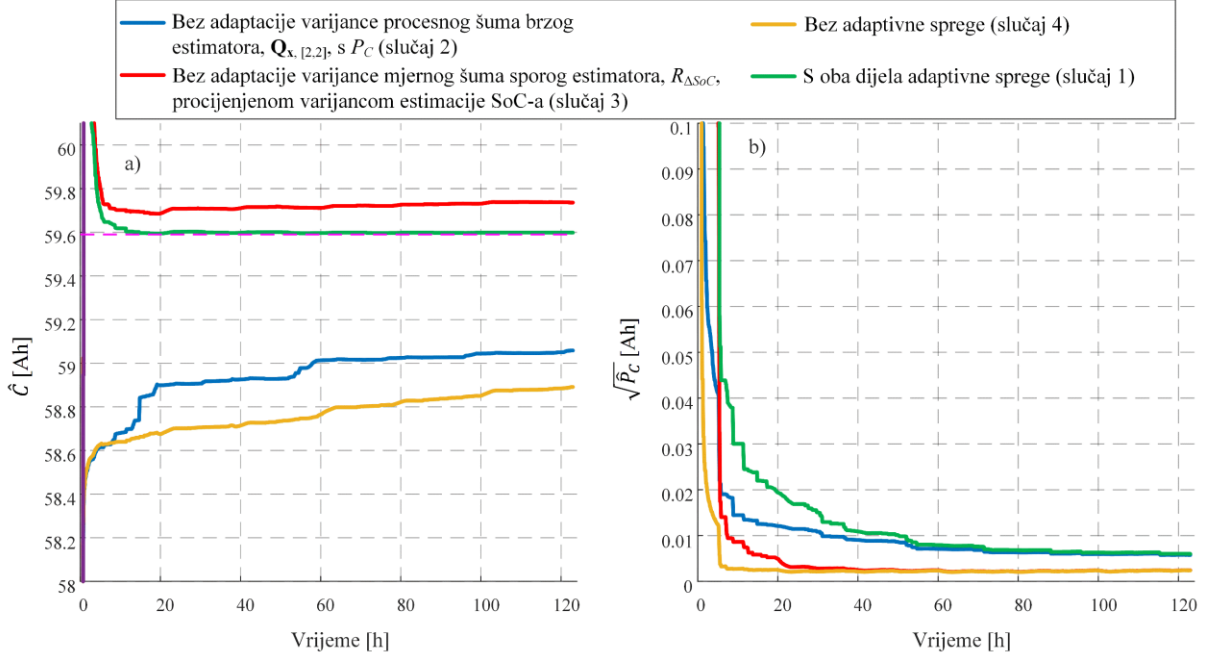
- Slučaj 4: ni jedan od dva adaptacijska mehanizma nije uključen, odnosno $\mathbf{Q}_{x,[2;2]} = 0$, a $\hat{R}_{\Delta SoC}$ se računa prema (7.18).

Usporedni odzivi estimatora za gore definirana četiri slučaja parametrizacije estimatora prikazani su na slici 7.4. Odzivi estimirane srednje vrijednosti kapaciteta (slika 7.4a) sugeriraju kako u slučaju bez proračuna varijance $\hat{P}_C$ u povratnoj vezi prema DEKF-u (slučaj 2), estimirani kapacitet značajno sporije konvergira od kapaciteta estimiranog potpuno spregnutim estimatorom (slučaj 1). Razlog sporije konvergencije može se vidjeti u prikazu estimirane standardne devijacije kapaciteta, $\hat{\sigma}_C = \sqrt{\hat{P}_C}$ (slika 7.4b), koja brže opada za slučaj 2 nego za slučaj 1, sugerirajući tako da estimator u slučaju 2 podcjenjuje nesigurnost estimiranog kapaciteta. Naime, bez varijance $\hat{P}_C(k|k)$ u povratnoj vezi prema DEKF-u, estimator SoC-a nema informaciju o nesigurnosti poznavanja kapaciteta, zbog čega se previše pouzda u estimirani kapacitet $\hat{C}(k)$, odnosno u model (7.16). DEKF stoga pogrešno estimira SoC, ali također i podcjenjuje nesigurnost njegove estimacije, odnosno matricu $\hat{\mathbf{P}}_x(k+1|k+1)$ prema koracima (5.90) i (5.97) DEKF-a. Time se, prema izrazu (7.30), dobiva i niža vrijednost varijance $\hat{R}_{\Delta SoC}$, a posljedično i varijance $\hat{P}_{\Delta SoC}(k+L|k+L)$ prema koraku SPKF-a (7.9). To u konačnici, prema koracima (7.11) i (7.13), uzrokuje i niže vrijednosti varijance $\hat{P}_C(k+L|k+L)$.

S druge strane, u slučaju uključene povratne veze putem $\hat{P}_C(k|k)$, ali djelomične adaptacije varijance $\hat{R}_{\Delta SoC}$ (slučaj 3), estimirana srednja vrijednost kapaciteta brzo konvergira na vrijednosti bliske stvarnom kapacitetu. No, $\hat{\sigma}_C$ ipak opada još brže nego u slučaju 2, što bi, prema ranijoj diskusiji, trebalo zapravo usporiti konvergenciju kapaciteta u slučaju 3. Ipak, detaljnijim uvidom u sliku 7.4b može se primijetiti kako je u samom početku simulacije taj odnos ipak obrnut. Naime, zbog varijance $\hat{P}_C$ u povratnoj vezi prema estimatoru SoC-a, $\hat{\sigma}_C$ sporije opada za slučaj 3 (crveno) u usporedbi sa slučajem 2 (plavo) na samom početku simulacije. To omogućava bržu konvergenciju estimirane srednje vrijednosti kapaciteta $\hat{C}$ za slučaj 3.

Bez obzira na brzu konvergenciju, estimirana srednja vrijednost u trećem slučaju pokazuje pogrešku u ustaljenom stanju, a čak je primjetna i postupna divergencija od stvarnog kapaciteta. Razlog tome detaljnije je razrađen na slici 7.5. Naime, kako je pokazano u analizi osmotrivosti i popratnim simulacijskim rezultatima u poglavlju 6, impedancijski parametri

slabije su osmotrivi tijekom punjenja baterije, a djelomična adaptacija varijance $\hat{R}_{\Delta SoC}$ ne uključuje nesigurnost s obzirom na estimate tih parametara. Slika 7.5 pokazuje kako se periodi u kojima estimirana srednja vrijednost kapaciteta divergira upravo poklapaju s periodima punjenja baterije, odnosno s periodima u kojima je zanemarena pogreška estimiranih impedancijskih parametara najveća.



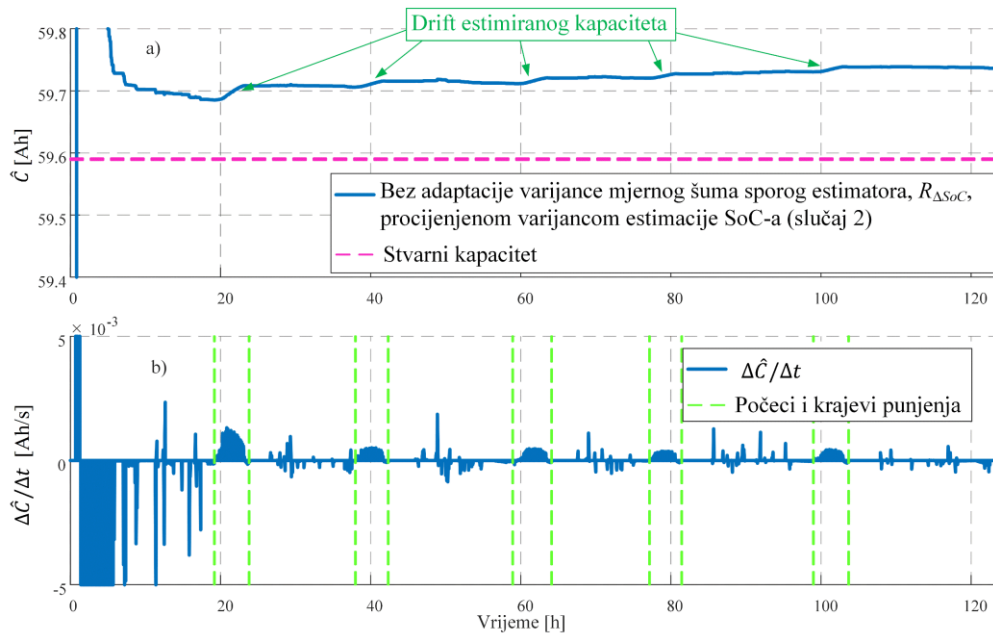
Slika 7.4: a) Srednja vrijednost i b) standardna devijacija estimiranog kapaciteta za različite oblike sprege brzog i sporog estimatora.

U slučaju bez adaptivne sprege (slučaj 4), mogu se uočiti oba prethodno diskutirana nedostatka. Naime, estimirani kapacitet sporo konvergira nakon pogrešne inicijalizacije, što je posljedica nedostatka povratne veze estimirane varijance $\hat{P}_C$ prema DEKF-u (slučaj 2). S druge strane, mogu se uočiti i periodi drifta estimiranog kapaciteta tijekom perioda punjenja, koji su karakteristični za slučaj djelomične adaptacije varijance $\hat{R}_{\Delta SoC}$ (slučaj 3). Zaključno, estimirana srednja vrijednost kapaciteta, zajedno s osjenčanim 3σ intervalom pouzdanosti, za slučaj potpuno spregnutog estimatora (slučaj 1) prikazana je na slici 7.6. Vide se brza konvergencija te točna estimacija u stacionarnom stanju.

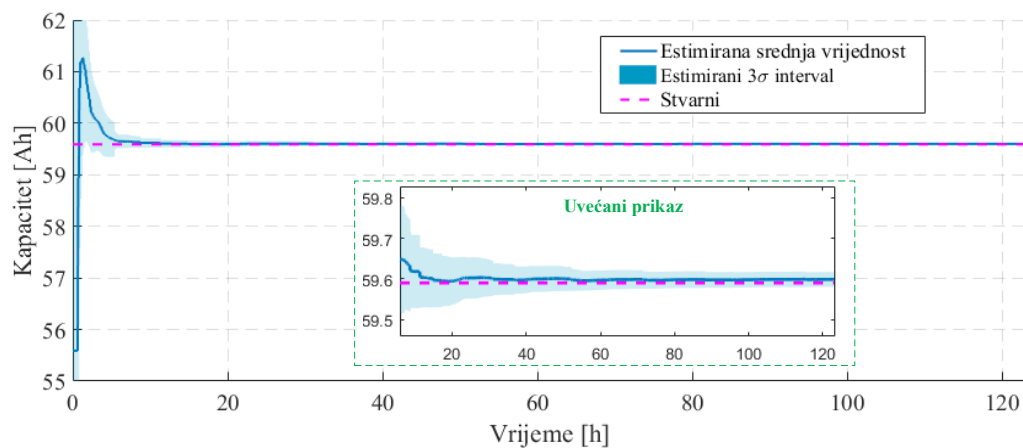
S obzirom na prikazane rezultate mogu se donijeti sljedeći zaključci u vezi utjecaja elemenata adaptivne sprege na kvalitetu estimacije kapaciteta:

- adaptacija kovarijance procesnog šuma $\mathbf{Q}_x$ ubrzava konvergenciju estimacije kapaciteta;

- adaptivni izračun varijance mjernog šuma, $\hat{R}_{\Delta SoC}$, sprječava pogreške estimacije u periodima slabije osmotrivosti impedancijskih parametara, smanjujući tako utjecaj na pogrešku estimacije u ustaljenom stanju.



Slika 7.5: a) Srednja vrijednost estimiranog kapaciteta za slučaj 3 sa slike 7.4 i b) promjena u estimiranom kapacitetu nakon svakog koraka uzrokovanja, s označenim periodima punjenja baterije.



Slika 7.6: Odziv estimiranog kapaciteta za cjeloviti estimator (s punom adaptivnom spregom brzog i sporog estimatora).

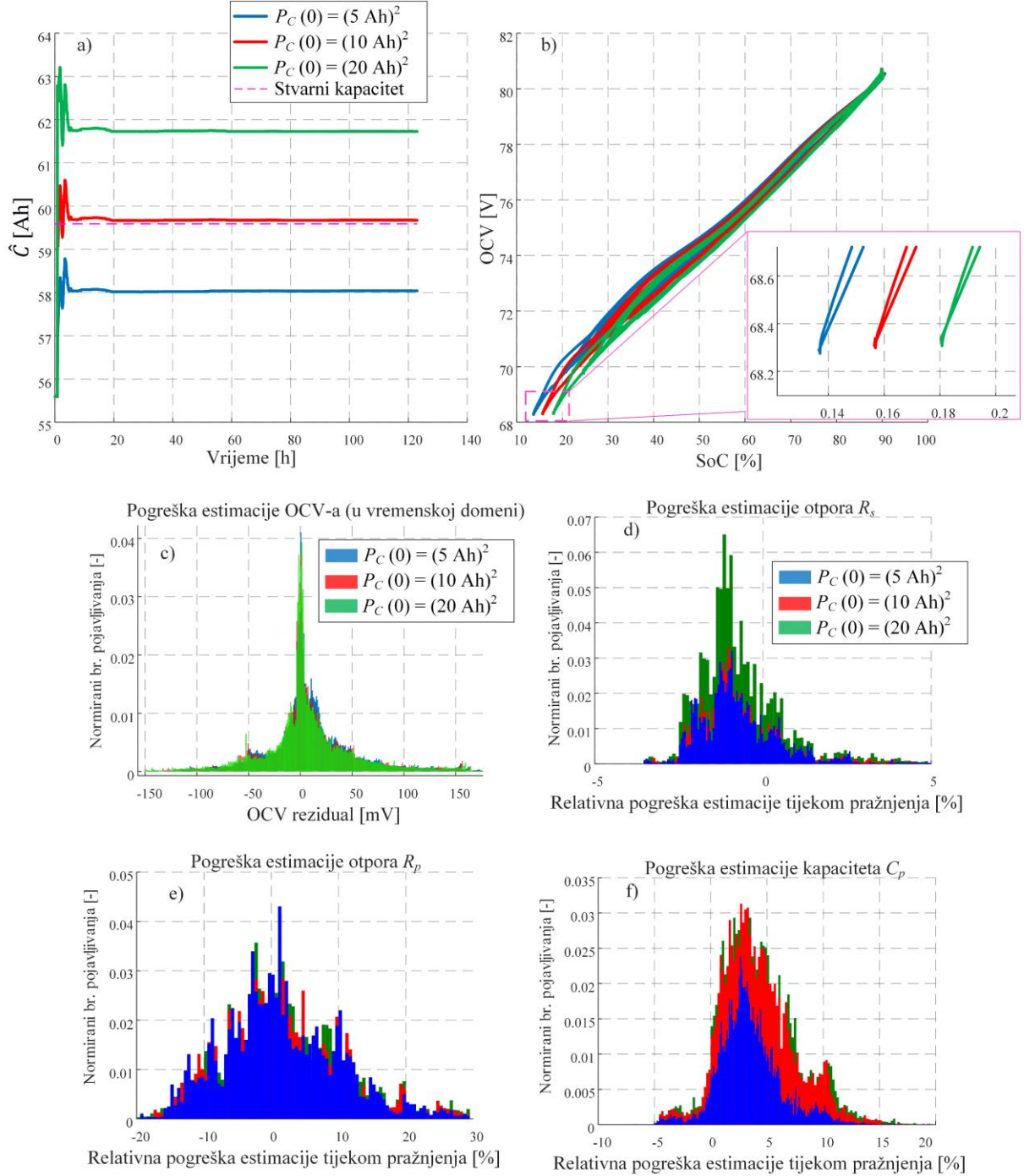
7.4.2. Uključena estimacija parametara OCV(SoC) karakteristike

Kada se u brzi estimator uključi i estimacija OCV-a (potpoglavlje 6.3), estimiraju se sva stanja i parametri matematičkog modela ECM-a prvog reda sa slike 4.4. Rezultati prikazani na slici 7.7a ukazuju da različita parametrizacija početne nesigurnosti u poznavanju kapaciteta,

$\hat{P}_C(0)$, rezultira različitim stacionarnim vrijednostima estimiranog kapaciteta. No, sa slike 7.7b vidi se kako dio DEKF-a zadužen za estimaciju OCV-a prilagođava estimirane regresijske parametre karakteristike $OCV(SoC)$ drugačijoj vrijednosti estimiranog kapaciteta. Dakle, kako je estimirani C viši (za više $\hat{P}_C(0)$), tako se i estimirana $OCV(SoC)$ karakteristika sužava kako bi vrijednost OCV-a u svakoj radnoj točki SoC-a ostala jednaka. Drugim riječima, kvaliteta estimacije OCV-a u vremenskoj domeni ostaje jednaka za sva tri podešenja parametra $\hat{P}_C(0)$, što se može vidjeti na histogramu sa slike 7.7c. Osim toga, slike 7.7d–7.7f pokazuju kako je kvaliteta estimacije impedancijskih parametara također zadržana neovisno o inicijalizaciji $\hat{P}_C$.

Dakle, niti jedan parametar ECM-a (6.7)–(6.9), uključujući i nabojni kapacitet C , nije zadan, odnosno estimator nema referentnu točku u odnosu na koju će postavljati ostale parametre. Primjerice, referentna točka u estimatoru iz prethodnog odjeljka bila je ogledna tablica $OCV(SoC)$, dok je u slučaju estimatora iz poglavlja 6 to bio iznos kapaciteta C . Slučaj bez referentne točke rezultira s beskonačno mnogo ravnotežnih stanja, pa izlazni napon $\hat{U}_b$ estimator može modelirati s različitim kombinacijama estimiranih parametara. Pokazuje se kako se te kombinacije očituju u odnosu $OCV(SoC)$ karakteristike i kapaciteta C , koji su povezani preko definicije SoC-a (3.5).

Može se zaključiti da estimator u punom obliku pokazuje značajnu osjetljivost na podešenje početnog parametra $\hat{P}_C(0)$, što nije bio slučaj kod estimatora s poznatom $OCV(SoC)$ karakteristikom (vidi sliku 7.3a). Kod primjene punog estimatora u praksi, kapacitet baterije mogao bi se izmjeriti van stvarnog vremena, te potom iterativno podesiti parametar $\hat{P}_C(0)$ kako bi estimator konvergirao u korektnu početnu vrijednost kapaciteta. No, ostaje nejasno bi li puni estimator bio osjetljiv i tijekom praćenja promjene kapaciteta zbog starenja, što bi trebalo detaljnije istražiti kroz budući rad. Ako bi odgovor bio potvrđan, trebalo bi istražiti moguće daljnje dorade estimatora, ili ga koristiti uz fiksne parametre $OCV(SoC)$ karakteristike, što se analizira u naredna dva potpoglavlja.



Slika 7.7: Srednje vrijednosti a) estimiranog kapaciteta i b) estimirane OCV(SoC) karakteristike, te histogrami pogreške estimacije c) OCV-a i d) – f) impedancijskih parametara, za različita podešenja $\hat{P}_C(0)$.

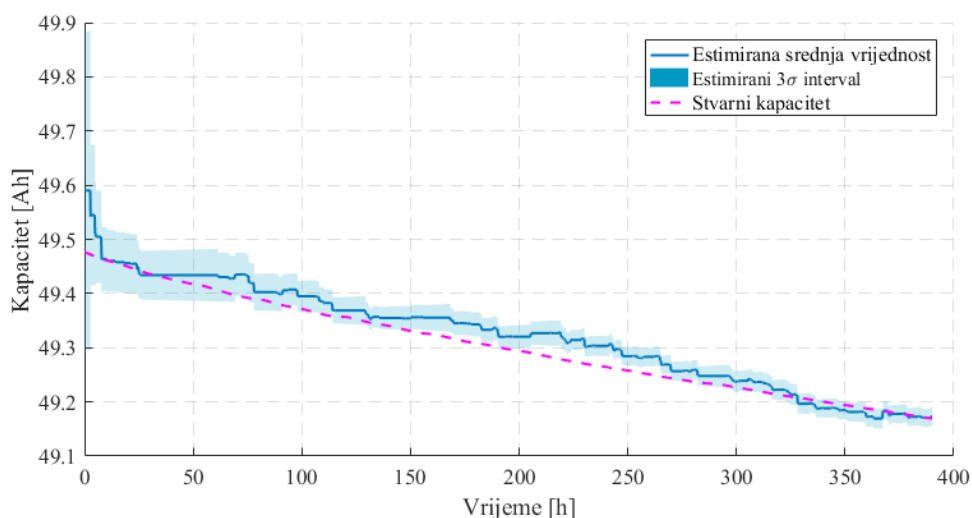
7.5. Praćenje pada nabojskog kapaciteta zbog starenja

Estimator preostalog nabojskog kapaciteta u BMS-ovima koristi se ponajprije za praćenje starenja baterije. Iz tog razloga provedena je dodatna simulacija baterije temeljem fizikalnog DFN modela implementiranog u GT-Autolion programskom alatu (vidi sliku 4.8). Model je

pobuđen odabranim snimljenim strujnim profilom baterije mopeda, koji uključuje 30 opterećenih ciklusa. Temperatura je postavljena na konstantnu vrijednost od 20 °C tijekom cijele simulacije, čime se izbjegava promjena parametara simulacijskog modela uzrokovana promjenom temperature, koja bi otežavala detekciju i analizu promjene parametara uzrokovane starenjem. U DFN model je dodatno uključen i model rasta SEI sloja (također unutar GT-Autoliona), kao općenito najznačajniji proces starenja grafitnih ćelija (vidi poglavlje 3), pogotovo u ovom slučaju relativno kratkog vremena simulacije (30 opterećenih ciklusa) i inicijalno zdrave baterije (dakle, početka životnog vijeka). SEI simulacijski model parametriran je kako je dano u prilogu B.3.

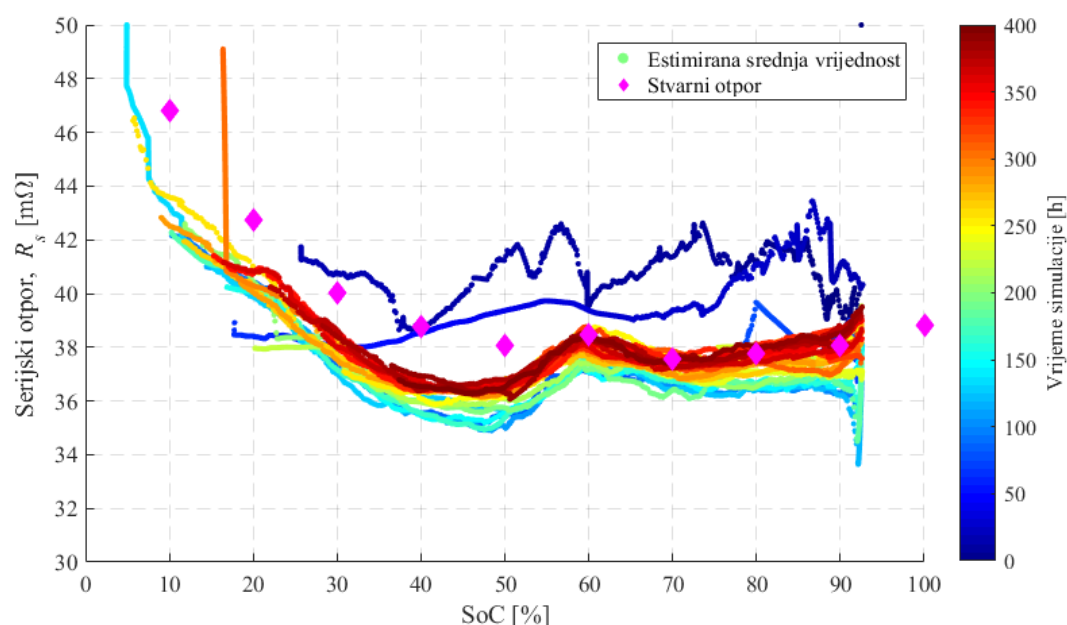
Ispitan je slučaj bez uključene estimacije OCV(*SoC*) karakteristike. S obzirom na to da je, za razliku od ostalih slučajeva iz ovog poglavlja, kapacitet simulacijskog modela promjenjiv, parametar procesnog šuma sporog estimatora postavljen je na pet puta veću vrijednost u odnosu na estimator iz odjeljka 7.4, odnosno $Q_C = 2,5 \text{ A}^2\text{s}^2$. Ostali parametri estimatora ostali su jednaki (vidi tablicu F.2 u prilogu F).

Na slici 7.8 prikazani su rezultati estimacije kapaciteta, na kojima se može vidjeti kako estimirani kapacitet dobro prati pad stvarnog kapaciteta simulacijskog modela. Nešto slabija točnost estimacije, primjetna na početku simulacije, oko $t = 50 \text{ h}$, može se objasniti činjenicom kako je u tom dijelu korištenog ciklusa moped bio bez opterećenja, tj. u mirovanju. To potvrđuje i interval pouzdanosti koji se ne smanjuje, sugerirajući kako se kapacitet ne estimira aktivno tijekom tog perioda.



Slika 7.8: Estimirani kapacitet fizikalnog DFN modela s uključenim SEI modelom starenja.

S obzirom da je, pored pada kapaciteta, povećanje otpora R_s također često korišten pokazatelj starenja [7], [24], na slici 7.9 prikazane su estimirane srednje vrijednosti otpora R_s tijekom faze pražnjenja baterije (jer otpori nisu zasebno osmotrivi tijekom punjenja). Estimirane točke prikazane su u funkciji SoC-a, a obojane su s obzirom na vrijeme simulacije. Ovi rezultati pokazuju kako estimirane vrijednosti u velikoj mjeri odgovaraju stvarnim vrijednostima identificiranim simulacijom EIS postupka (poglavlje 3) i prikazanim na slici 3.9b. S obzirom da je temperatura konstantna, jedini uzrok pomaku profila otpora u funkciji SoC-a može biti starenje baterije. Upravo takvo, blago povećanje otpora s vremenom simulacije može se uočiti na slici 7.9, što sugerira kako estimator dobro prati starenje i putem estimacije serijskog otpora.



Slika 7.9: Estimirane vrijednosti otpora R_s u funkciji estimiranog SoC-a, obojane s obzirom na vrijeme simulacije tj. vrijeme starenja, te uspoređene s stvarnim vrijednostima otpora identificiranim simulacijom EIS postupka u poglavlja 3.

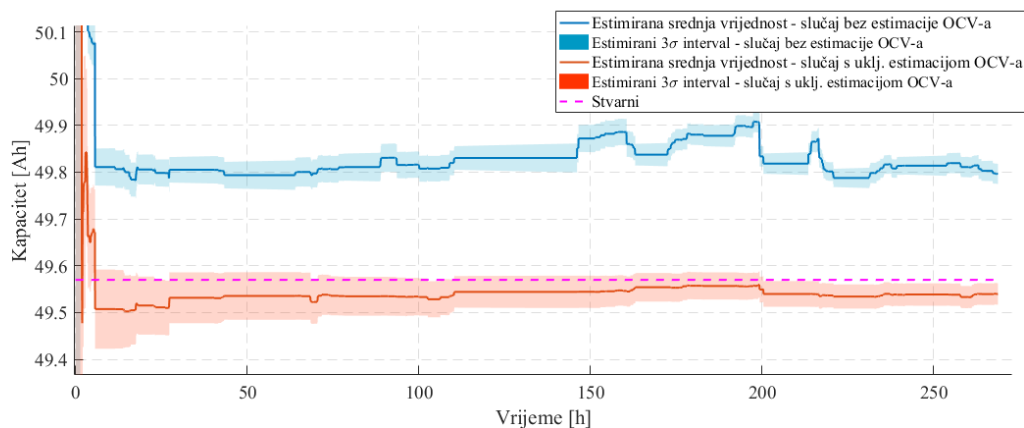
7.6. Eksperimentalni rezultati

Prethodno simulirani estimatori ispitani su i na eksperimentalnim podacima snimljeni na električnom mopedu (poglavlje 4). Na slici 7.10 prikazani su rezultati estimacije kapaciteta za slučajeve isključene i uključene estimacije parametara OCV karakteristike. U prvotnom slučaju (plavi graf), estimator brzo konvergira kao što je bio slučaj i u simulacijskom okruženju, no u ustaljenom stanju estimirani kapacitet je veći od identificiranog. Međutim, ta

vrijednost nalazi se unutar jedne standardne devijacije pogreške mjerenja kapaciteta u identifikacijskom eksperimentu iz poglavlja 4, koja iznosi 0,35 %.

U slučaju uključenja estimacije parametara OCV karakteristike (crveni graf na slici 7.10), stacionarna pogreška estimacije kapaciteta se smanjuje. No, kako je pokazano u potpoglavlju 7.4, istovremena estimacija kapaciteta i OCV(*SoC*) rezultira variranjem stacionarne točke ovisno o podešenju parametra $\hat{P}_C(0)$. S obzirom da je u ovom slučaju izmjeren nabojni kapacitet baterije (poglavlje 4), $\hat{P}_C(0)$ je podešen tako da odziv kapaciteta odgovara izmjerenom (slično slici 7.7a).

Usporedbom odziva na slici 7.10 može se primijetiti širi interval pouzdanosti slučaja s uključenom estimacijom OCV-a. To proizlazi iz činjenice da u slučaju bez estimacije OCV-a u mehanizmu adaptivne sprege nema proračuna nesigurnosti estimacije OCV(*SoC*) karakteristike, odnosno izraz (7.24) nije uključen u proračun varijance (7.23), pa je i ta varijanca onda niža. U stvarnim primjenama estimatora s isključenom procjenom parametara OCV karakteristike, mogla bi se, radi preciznije procjene intervala pouzdanosti, umjesto izraza (7.24) uključiti procjena nesigurnosti modeliranja ili mjerenja OCV(*SoC*) karakteristike.



Slika 7.10: Estimirani kapacitet baterije električnog mopeda za slučajeve bez i s estimacijom parametara OCV karakteristike.

Također, na slici 7.10 može se primijetiti veća valovitost, odnosno veće oscilacije estimiranog kapaciteta u slučaju bez estimacije OCV-a (plava linija). Dva su moguća uzroka tomu: i) u prethodnom pasusu diskutirani uži interval pouzdanosti, odnosno niže vrijednosti varijance izlaznog šuma $R_{\Delta SoC}$ za slučaj bez estimacije OCV-a, te ii) veća varijanca procesnog šuma (slučajnog hoda) kapaciteta, koja je ručno povećana s $Q_C = 0,5 \text{ A}^2\text{s}^2$ na $Q_C = 2,5 \text{ A}^2\text{s}^2$ u

potpoglavlju 7.5 kako bi se estimatoru omogućilo lakše praćenje pada kapaciteta zbog starenja.

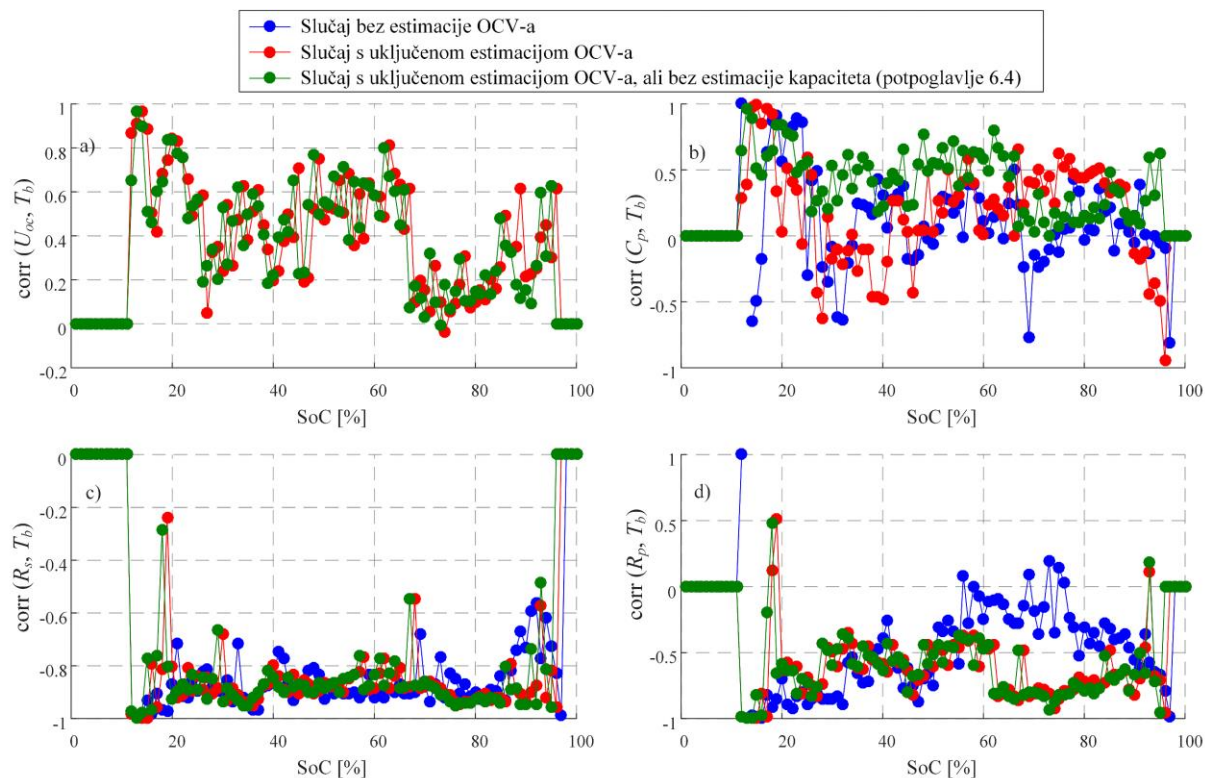
Sudeći prema odzivu estimatora na slici 7.10, stvarni kapacitet baterije mopeda očito nije značajnije pao iako je vrijeme estimacije usporedivo s onim sa slike 7.8. Razlozi tomu mogu biti sljedeći:

- Starenje sa slike 7.8 simulirano je od samog njegovog početka, dok su ciklusi korišteni na slici 7.10 uzeti nakon otprilike 1.000 odvoženih kilometara. Pritom treba imati na umu da je SEI proces, kao najznačajniji proces starenja, najaktivniji u početku životnog vijeka (vidi poglavlje 3 i sliku 3.13a).
- Simulacijski model SEI procesa, vezan uz rezultate sa slike 7.8, parametriran je tako da bude brži od zadane dinamike iz simulacijskog programskog alata, odnosno od očekivane dinamike stvarnog starenja. Točnije, za 30 opteretnih ciklusa korištenih u odjeljku 7.5 kapacitet bi sa zadanim parametrima SEI modela pao na 49,4 Ah, umjesto na 49,2 Ah sa parametrima iz tablice B.1 (vidi sliku 7.8). To znači kako je općenito pad kapaciteta u slučaju sa slike 7.8 brži nego što bi se očekivao u eksperimentalnim rezultatima sa slike 7.10.

Na slici 7.11 prikazani su rezultati estimacije parametara brzog estimatora, koji su dani u obliku korelacija s temperaturom (vidi poglavlje 6) kako bi se olakšala usporedba više estimatora. Plavim i crvenim točkama prikazane su korelacije estimatora redom bez i s uključenom estimacijom OCV-a, a zelenim točkama ponovljeni su rezultati sa slike 6.12 koji se odnose na slučaj bez primjene estimatora kapaciteta. Usporedbom crvenih i zelenih točaka može se zaključiti kako uvođenje estimatora kapaciteta praktički nije nikako utjecalo na kvalitetu estimacije OCV-a te otpora R_s i R_p , dok su primjetne manje razlike u estimiranim vrijednostima polarizacijskog kapaciteta C_p .

Što se tiče usporedbe dvaju slučajeva s uključenom estimacijom kapaciteta (crveno i plavo), najveća razlika može se primijetiti kod estimacije polarizacijskog otpora R_p (7.11d) pri vrijednostima SoC-a u rasponu 60–90%, kada temperaturna korelacija pada za slučaj bez estimacije OCV parametara (plave točke), dok u slučaju OCV estimacije (crvene točke) ova korelacija ostaje konzistentno visoka kako je i za očekivati (vidi diskusiju u poglavlju 6). Moglo bi se stoga zaključiti kako se estimacijom OCV-a poboljšava točnost estimacije otpora R_p (a time i polarizacijske vremenske konstante $\tau_p = R_p C_p$), odnosno da u slučaju bez

estimacije OCV-a estimator koristi parametar R_p kako bi kompenzirao pogreške modeliranja OCV(SoC) karakteristike. S druge strane, može se primijetiti kako temperaturna korelacija estimirane OCV(SoC) karakteristike (7.11a) pada u intervalu 60–90 % SoC -a, što bi moglo ukazivati na smanjenu točnost estimacije, dovodeći u pitanje prethodni zaključak. Naime, OCV, kao i stopa kemijskih reakcija općenito, uvijek pozitivno korelira s temperaturom [11].



Slika 7.11: Koeficijenti temperaturne korelacije estimiranih vrijednosti a) OCV-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora i d) polarizacijskog otpora, u slučaju ukupnog estimatora s dvije vremenske skale danog u tri varijante ovisno o uključenosti estimacije parametara OCV karakteristike i kapaciteta baterije.

7.7. Zaključne napomene

Budući rad mogao bi se usredotočiti na detaljnije eksperimentalno ispitivanje estimacije kapaciteta tijekom starenja baterije, uključujući i nelinearno starenje zbog LPL-a, koji može uzrokovati nagle i relativno visoke promjene kapaciteta. No, baterija koja počinje razvijati platirani litij na grafitnoj anodi vrlo je blizu kraja životnog vijeka, pa je i primjena estimatora manje značajna u tom periodu. Osim toga, moderni BMS-ovi, uključujući očito i onaj primijenjen na predmetnom mopedu, aktivno upravljaju punjenjem i temperaturom baterije kako bi se minimizirao rizik LPL-a.

Od interesa je detaljnije istražiti interakciju parametara OCV-a i kapaciteta u slučaju konačnog estimatora svih parametara ECM-a. S obzirom da je u odjeljku 7.4.2 pokazano kako se takvim estimatorom može postići bilo koja ravnotežna točka u smislu oblika OCV(*SoC*) karakteristike i iznosa nabojnog kapaciteta, bilo bi zanimljivo analizirati kako se taj odnos mijenja tijekom starenja baterije. Naime, činjenica da DEKF brzi estimator kvalitetno estimira sve parametre u vremenskoj domeni otvara mogućnost da estimator kapaciteta ipak kvalitetno prati starenje, ali ne u apsolutnom iznosu kao u slučaju iz potpoglavlja 7.5, nego relativno u odnosu na vrijednost estimiranog kapaciteta nakon početne konvergencije (slika 7.7a). S obzirom na učestalije uzorkovanje kod brzog estimatora, u kojem se provodi estimacija OCV-a, za očekivati je kako će estimator mijenjati upravo te parametre, odnosno sužavati OCV(*SoC*) karakteristiku slično kao slici 7.7b. To se pogotovo očekuje u slučaju uključene adaptacije OCV-a na histerezu jer se tada, uslijed adaptacijskog mehanizma, ionako učestalo podiže procesni šum estimacije parametara OCV-a.

U slučaju nepouzdanosti estimacije punog estimatora, mogu se koristiti njegove sljedeće podvarijante uz minimalne prilagodbe.

- Estimator iz poglavlja 6, koji ne uključuje estimaciju kapaciteta. U tom slučaju kapacitet se unaprijed postavlja na vrijednost izmjerenu van realnog vremena (ili nazivnu vrijednost), a starenje se prati putem promjene (rasta) estimiranog otpora R_s . Kapacitet se tijekom starenja može ažurirati povremenim mjerenjem sporim pražnjenjem (vidi poglavlje 4) ili pak korištenjem podacima vođenog modela promjene kapaciteta (vidi poglavlje 8).
- Estimator iz odjeljka 7.4.1, koji ne uključuje estimaciju OCV(*SoC*) karakteristike. OCV(*SoC*) se u ovom slučaju postavlja na najbolje moguće podešenje putem regresijskog modela ili ogledne tablice. Simulacijom fizikalnog modela baterije i njezinog starenja u potpoglavlju 7.6, pokazano je kako ovakav estimator i dalje vrlo dobro prati promjene kapaciteta i serijskog otpora tijekom starenja baterije.

Konačno, predloženi mehanizam adaptivne sprege može biti koristan i van predstavljene primjene. Naime, u svakoj aplikaciji u kojoj se koristi dualni filter stanja i parametara, gdje su parametri modelirani slučajnim hodom, nesigurnost estimacije stanja može se preciznije računati primjenom prikazane metodologije.

8. Podacima vođeno modeliranje starenja

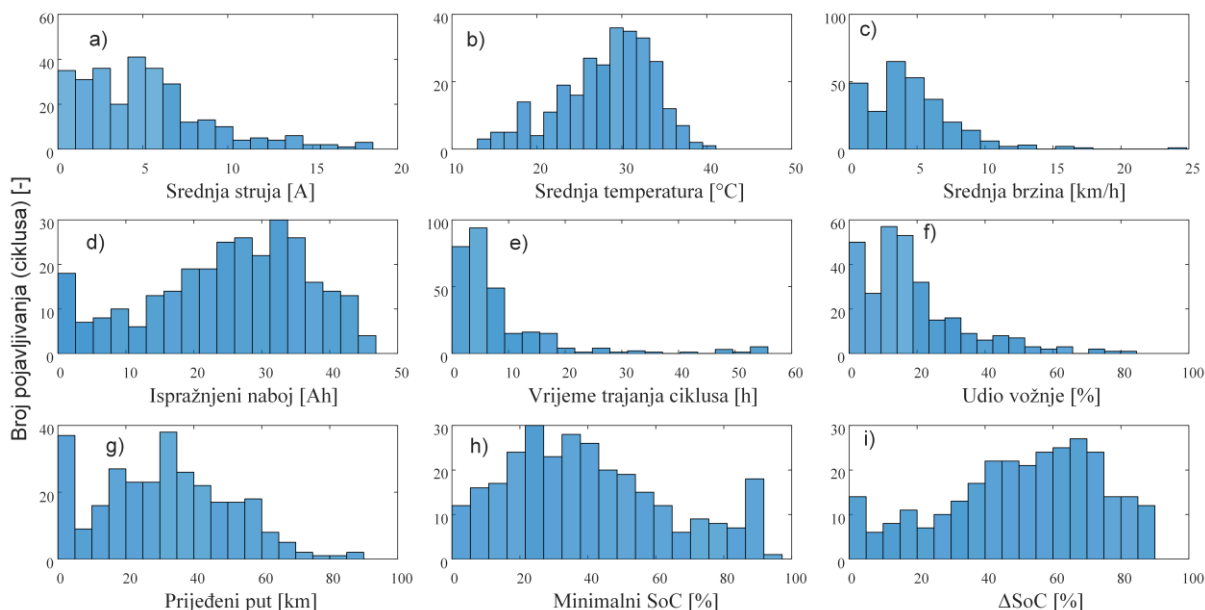
U ovom poglavlju opisana je metodologija podacima vođenog modeliranja dva najznačajnija procesa starenja litij-ionskih baterija: stvaranja SEI sloja i platiranja litija (LPL) na anodi ćelije. U prvom potpoglavlju opisani su snimljeni opteretni ciklusi baterije električnog mopeda, temeljem kojih su sintetizirani umjetni ciklusi korišteni potom za simulaciju SEI i LPL učinaka opisanih fizikalnim simulacijskim modelima. Potom su u drugom potpoglavlju iz širokog skupa kandidiranih značajki simuliranih opteretnih ciklusa izdvojene one najsignifikantnije s obzirom na pad kapaciteta pod utjecajem razmatranih procesa starenja. Konačno, u trećem potpoglavlju predstavljeni su modeli oba procesa starenja, temeljeni na izdvojenim značajkama, te njihova sprega u ukupni model starenja.

8.1. Simulacije starenja na temelju snimljenih opteretnih ciklusa

8.1.1. Snimljeni opteretni ciklusi

Skup snimljenih podataka baterije pokriva 9.641 km stvarne gradske vožnje električnog mopeda (vidi poglavlje 4 i sliku 4.9), grupiranih u ukupno 294 opteretna ciklusa. Opteretni ciklus baterije definira se kao period od prvog pražnjenja nakon završetka jednog punjenja do kraja sljedećeg punjenja baterije (nakon vožnje; vidi ilustraciju na slici 8.2a).

Na slici 8.1 dani su histogrami karakterističnih značajki opteretnih ciklusa za sve snimljene cikluse. Širina histograma srednje temperature, minimalnog SoC-a i razlike između maksimalnog i minimalnog SoC-a ciklusa (slike 8.1b, 8.1h i 8.1i), ukazuju na raznolik skup snimljenih podataka. S druge strane, srednje vrijednosti struje baterije i brzine mopeda (slike 8.1a i 8.1c) relativno su niskog iznosa uzevši u obzir nabojni kapacitet baterije od 50 Ah i maksimalnu brzinu mopeda iznosa 50 km/h (poglavlje 4). To je stoga što procedura snimanja uključuje i vremenski dugačke periode relaksacije baterije, a ne samo aktivnu vožnju mopeda. To se može vidjeti i na histogramu udjela vožnje (slika 8.1f) na kojem dominiraju niske vrijednosti.



Slika 8.1: Histogrami srednjih vrijednosti sljedećih varijabli po opterećenom ciklusu: a) struje, b) temperature i c) brzine, d) ispražnjenog naboja, e) vremena trajanja, f) udjela vožnje, g) prijeđenog puta, h) minimalnog SoC-a te i) razlike između maksimalnog i minimalnog SoC-a.

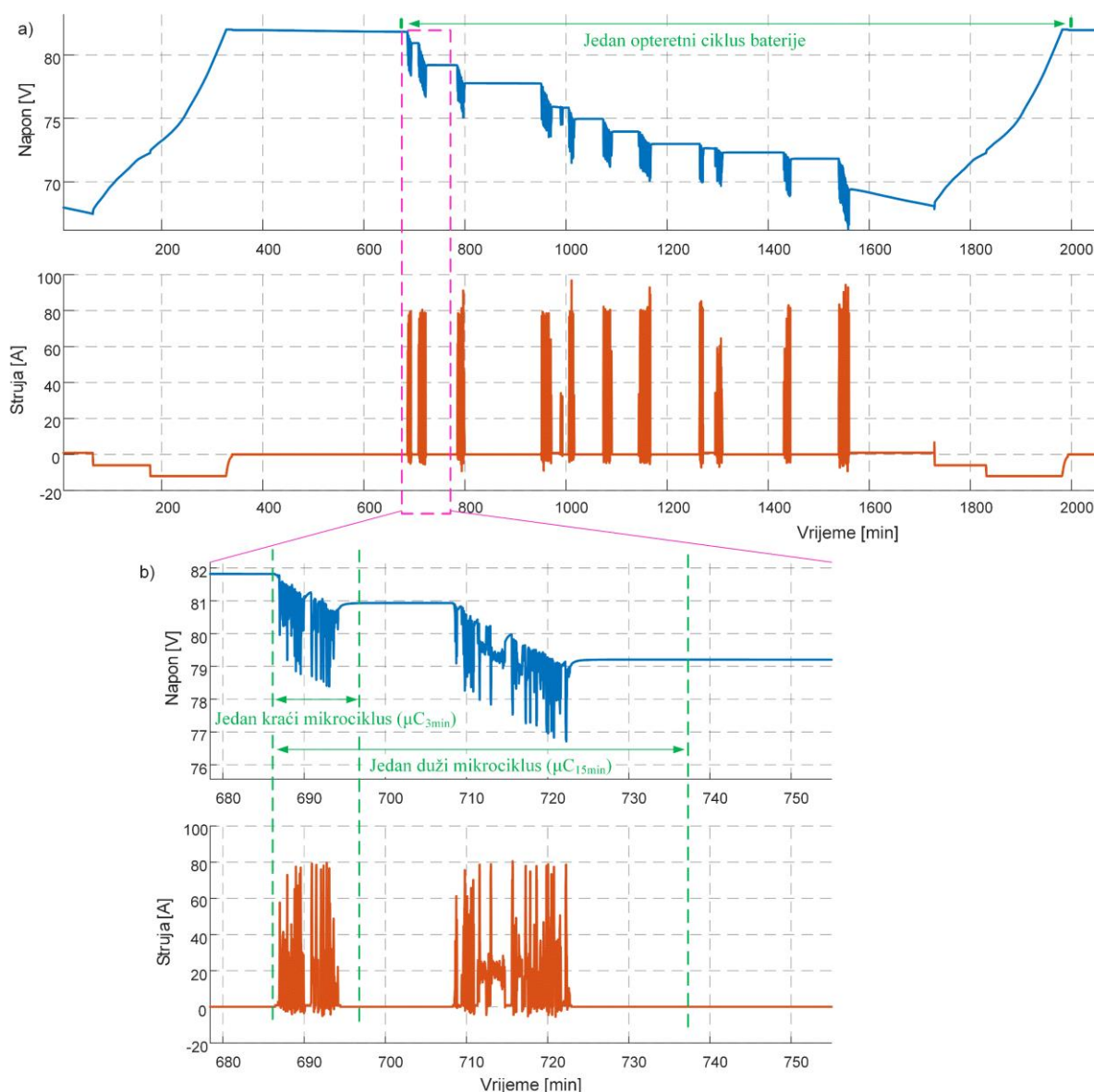
8.1.2. Sintetički opteretni ciklusi

Svaki snimljeni opteretni ciklus može se po nekom kriteriju podijeliti na više manjih ciklusa, tzv. mikrociklusa. Potom se slučajnim kombiniranjem mikrociklusa izdvojenih iz različitih snimljenih ciklusa mogu kreirati novi, sintetički opteretni ciklusi, čime se dobiva širi skup opteretnih ciklusa kao pobuda simulacijskom modelu starenja baterije u punom opsegu. Dodatno, ovim pristupom moguće je „upravljati“ dvjema bitnim značajkama opteretnog ciklusa: i) dubinom pražnjenja, tako da se mikrociklusi slažu do proizvoljnog ispražnjenog naboja, te ii) temperaturom baterije, tako da se biraju samo oni mikrociklusi sa srednjom temperaturom unutar proizvoljnih granica.

Mikrociklusi su izdvojeni tako da se baterija na njihovim krajevima nalazi u relaksiranom stanju, odnosno da su posljedično izjednačene koncentracije litija unutar čestica aktivnog materijala (vidi sliku 3.3 i pripadnu diskusiju). Dakle, definira se minimalni relaksacijski period baterije, Δt_{rel} , kao minimalno vrijeme proteklo od prestanka strujnog terećenja baterije, pa do trenutka kada se može započeti novi mikrociklus. Postupak izdvajanja mikrociklusa ilustriran je slikom 8.2b, a može se sažeti kako slijedi.

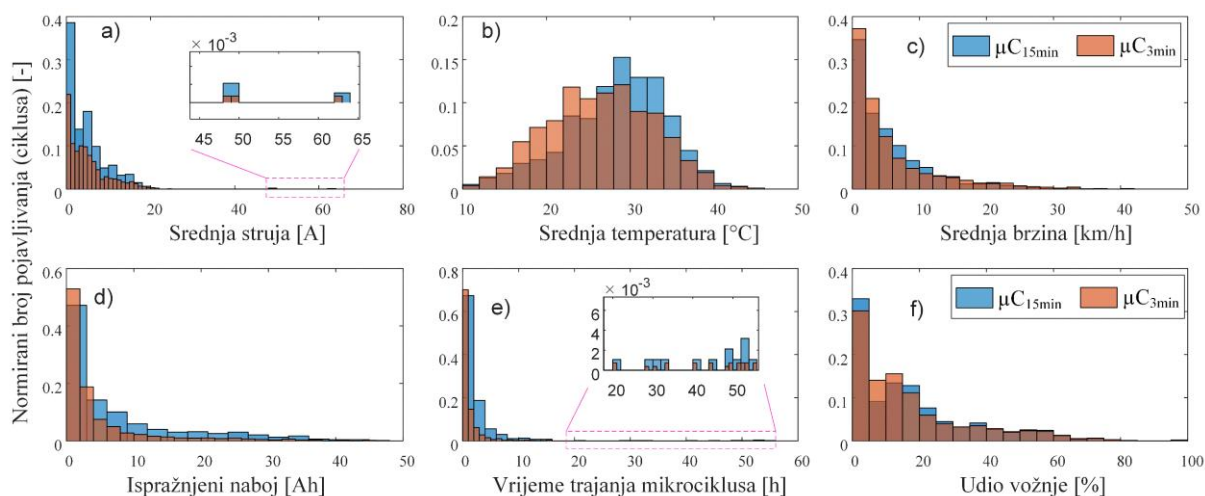
- i. prvim strujnim terećenjem, odnosno s početkom snimljenog opteretnog ciklusa, kreće i prvi optereni mikrociklus;

- ii. nakon što se po prestanku strujnog opterećenja (tj. vožnje) detektira završetak minimalnog relaksacijskog perioda u trajanju Δt_{rel} , završava izdvajanje prvog mikrociklusa;
- iii. sljedeći mikrociklus počinje s prvim sljedećim motorskim terećenjem baterije, a završava kako je opisano u t. ii);
- iv. kada se detektira početak punjenja, zatvara se izdvajanje trenutnog mikrociklusa (ako je bilo aktivno) bez obzira je li zadovoljen uvjet vezan uz Δt_{rel} i isti postupak pokreće se za sljedeći snimljeni opteretni ciklus.



Slika 8.2: Isječak snimljenih napona i struje baterije mopeda kao ilustracija uz definiciju a) jednog opteretnog ciklusa baterije te b) dva načina definiranja opteretnih mikrociklusa.

Minimalni relaksacijski period baterije mopeda procijenjen je na $\Delta t_{rel} = 15$ min s obzirom na identificirane vrijednosti polarizacijske vremenske konstante prikazane na slici 4.5c i uzimanjem u obzir da relaksacija traje minimalno pet vremenskih konstanti. No, među snimljenim podacima postoje opteretni ciklusi vrlo dinamične vožnje mopeda, koji tijekom cijelog svog trajanja ne uključuju tako dugačku relaksaciju. Stoga, kako bi se i takvi opteretni ciklusi mogli podijeliti u više mikrociklusa, koristi se i drugi način izdvajanja mikrociklusa, temeljen na kriteriju od $\Delta t_{rel} = 3$ min. Budući da je to vrijeme znatno kraće od iznosa pet vremenskih konstanti sa slike 4.5c, mikrociklusi izdvojeni ovim kriterijem neće biti omeđeni relaksiranim stanjima baterije. Drugim riječima, sintetički ciklusi dobiveni kombiniranjem ovih mikrociklusa manje vjerojatno će predstavljati opteretne cikluse mopeda u usporedbi sa ciklusima dobivenim kombinacijom mikrociklusa izdvojenih primjenom kriterija $\Delta t_{rel} = 15$ min. No, sintetički ciklusi temeljeni na $\Delta t_{rel} = 3$ min koriste se za pobudu modela baterije s dvostruko nižim kapacitetom od kapaciteta baterije mopeda; dakle, niti model baterije koji pobuđuju ti ciklusi nije vjeran bateriji mopeda. Skupovi mikrociklusa kreirani temeljem dva navedena kriterija označavaju se sa μC_{15min} , odnosno μC_{3min} (vidi sliku 8.2b).



Slika 8.3: Histogrami srednjih vrijednosti sljedećih varijabli po izdvojenom mikrociklusu a) struje, b) temperature i c) brzine, d) ispražnjenog naboja, e) vremena trajanja i f) udjela vožnje opteretnih mikrociklusa.

Na slici 8.3 prikazani su histogrami mikrociklusa iz skupova μC_{15min} i μC_{3min} . Zbog različitog ukupnog broja izdvojenih mikrociklusa iz svakog skupa (1065 za μC_{15min} i 3110 za μC_{3min}), histogrami su dani s normiranim brojem ciklusa: vrijednosti svakog stupa histograma podijeljene su s ukupnim brojem ciklusa. Dakle, histogram predstavlja procjenu funkcije gustoće vjerojatnosti odgovarajuće varijable. Usporedbom s histogramima snimljenih ciklusa sa slike 8.1, može se vidjeti kako mikrociklusi pružaju nešto širi temperaturni raspon, te više

srednje vrijednosti brzine mopeda i struje baterije zbog većeg udjela vožnje, odnosno većeg ispražnjenog naboja u kraćem vremenskom trajanju mikrociklusa.

8.1.3. Simulacije starenja

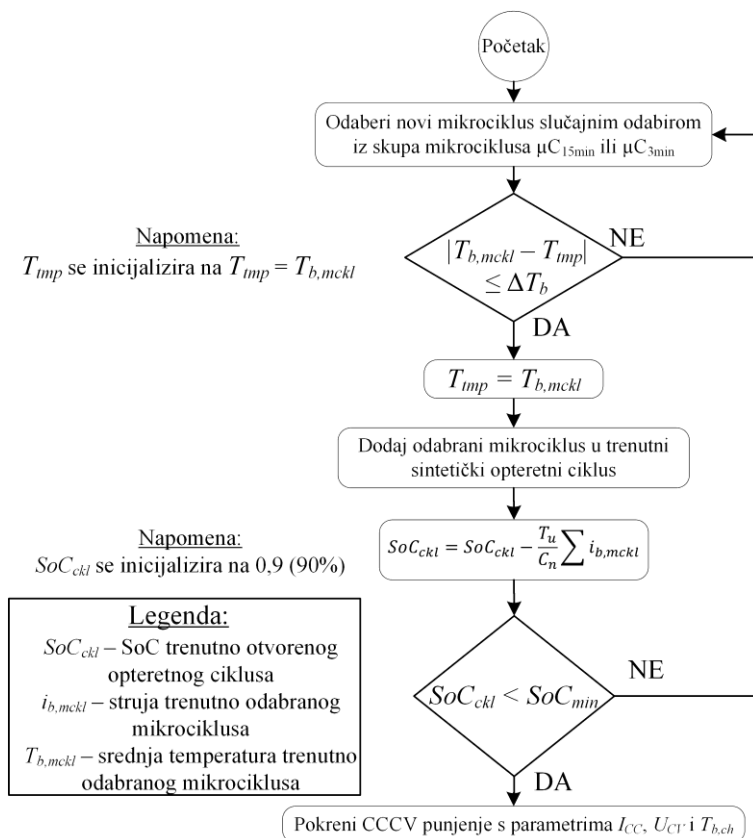
Simulacije starenja baterije izvedene su korištenjem GT-Autolion programskog paketa u kosimulaciji s Matlab/Simulinkom (vidi poglavlje 4). Simulira se C-NMC111 ćelija s parametrima danim tablicom 2.1 i uključenim modelima starenja prema tablici B.1. Ćelija je skalirana tako da modelira baterijski paket mopeda s 20 ćelija u serijskom (20s) i 23 u paralelnom (23p) spoju, čime se postiže ukupni nabojski kapacitet od 49,9 Ah (poglavlje 4). Dodatno, korištena je i 13p konfiguracija (28,2 Ah), čime se efektivno postiže veća C-razina opterećenja ćelije uz iste snimljene profile struje.

Prva simulacija starenja jest pobuda modela skupom snimljenih profila struje i temperature baterije mopeda (vidi sliku 4.9), odnosno skupom snimljenih opteretnih ciklusa iz odjeljka 8.1.1. Ostale simulacije izvedene su kombiniranjem mikrociklusa u sintetičke opteretne cikluse. Opteretni ciklusi za simulacije 23p baterije birani su iz skupa μC_{15min} , dok su simulacije 13p baterije vršene s mikrociklusima iz skupa μC_{3min} . Naime, ako bi se sintetički ciklusi za 13p konfiguraciju slagali na temelju skupa μC_{15min} , tada velik dio mikrociklusa ne bi mogao biti iskorišten jer je naboj tih ciklusa veći od nabojskog kapaciteta 13p baterijskog paketa, što je i bio razlog kreiranja drugog skupa mikrociklusa, kako je diskutirano u odjeljku 8.1.2. Drugim riječima, mikrociklusi (plave boje) sa ispražnjenim nabojem iznad 28,2 Ah sa slike 8.3d nisu dostupni za sintetiziranje.

Algoritam sinteze opteretnih ciklusa temeljem mikrociklusa dan je na slici 8.4. Nakon (uniformno raspodijeljenog) slučajnog odabira mikrociklusa iz danog skupa, provjerava se razlika srednje temperature baterije T_b (vidi sliku 8.3b) odabranog potencijalnog mikrociklusa i prethodno odabranog mikrociklusa. Ta razlika ograničava se zadanom vrijednosti ΔT_b kako bi parovi mikrociklusa činili realističan uzorak vožnje mopeda. Odabrani mikrociklusi slažu se sve dok omjer ukupnog naboja svih mikrociklusa koji čine trenutni sintetički opteretni ciklus i nazivnog nabojskog kapaciteta baterije ne bude veći ili jednak zadanoj vrijednosti SoC_{min} . Nakon završetka sintetičkog opteretnog ciklusa kreće CCCV punjenje (vidi sliku 4.8b) strujom I_{CC} do napona U_{CV} pri konstantnoj temperaturi baterije $T_{b,ch}$.

U tablici 8.1 dani su svi razmatrani simulacijski scenariji s ključnim simulacijskim parametrima. Minimalni SoC do kojeg se slažu mikrociklusi (SoC_{min}) odabire se slučajnim odabirom iz normalne vjerojatnosne raspodjele, a referentna raspodjela koja se koristi u većini

scenarija, $\mathcal{N}(40\%, 24\%)$, odgovara aproksimaciji histograma minimalnog SoC-a opterećenih ciklusa sa slike 8.1h. Valja istaknuti kako su u prva tri scenarija (v1–v3) obje konfiguracije punjene istim strujnim profilima (6 A i 12 A), pa su C-razine različite za 23p i 13p konfiguracije. U ostalim scenarijima snaga punjenja prilagođena je tako da se obje konfiguracije podjednako terete, odnosno istom C-razinom.



Slika 8.4: Algoritam slaganja mikrociklusa u sintetički opteretni ciklus.

Tablica 8.2 prikazuje dubine starenja, odnosno relativni kapacitet baterije na kraju posljednjeg opterećenog ciklusa, te broj ukupno prijeđenih kilometara kroz simulaciju. Očito je kako su simulacije u 23p konfiguraciji općenito dulje trajale od 13p konfiguracije, što se vidi i po dubini starenja i po prijeđenom putu. Naime, starenje baterije u svakom scenariju simulirano je sve dok GT-Autolion ne bi automatski prekinuo simulaciju zbog prekršenog nekog fizikalnog ograničenja. Najčešće je to bio slučaj prevelikog pada koncentracije litija na površini čestice elektrode, $c_{s,e}$ (vidi poglavlje 3), uzrokovanog prevelikim strujnim opterećenjem na niskim vrijednostima SoC-a (vidi, primjerice, sliku 3.3b). S obzirom da su strujna opterećenja, odnosno C-razine, dvostruko veća za 13p konfiguraciju, prejako smanjenje koncentracije se prije pojavljuje kod simulacije te konfiguracije.

Ukupno je provedena 21 simulacija starenja: jedna na temelju snimljenih ciklusa (u kojoj se skup od 9.641 km snimljenih ciklusa ponavlja sve do kraja simulacije) za 23p konfiguraciju, te po 10 na temelju sintetičkih ciklusa za 23p (sve osim v2) i 13p (sve osim v8) konfiguracije baterije. Provedene simulacije rezultirale su sa ukupno 41.347 simuliranih opteretnih ciklusa.

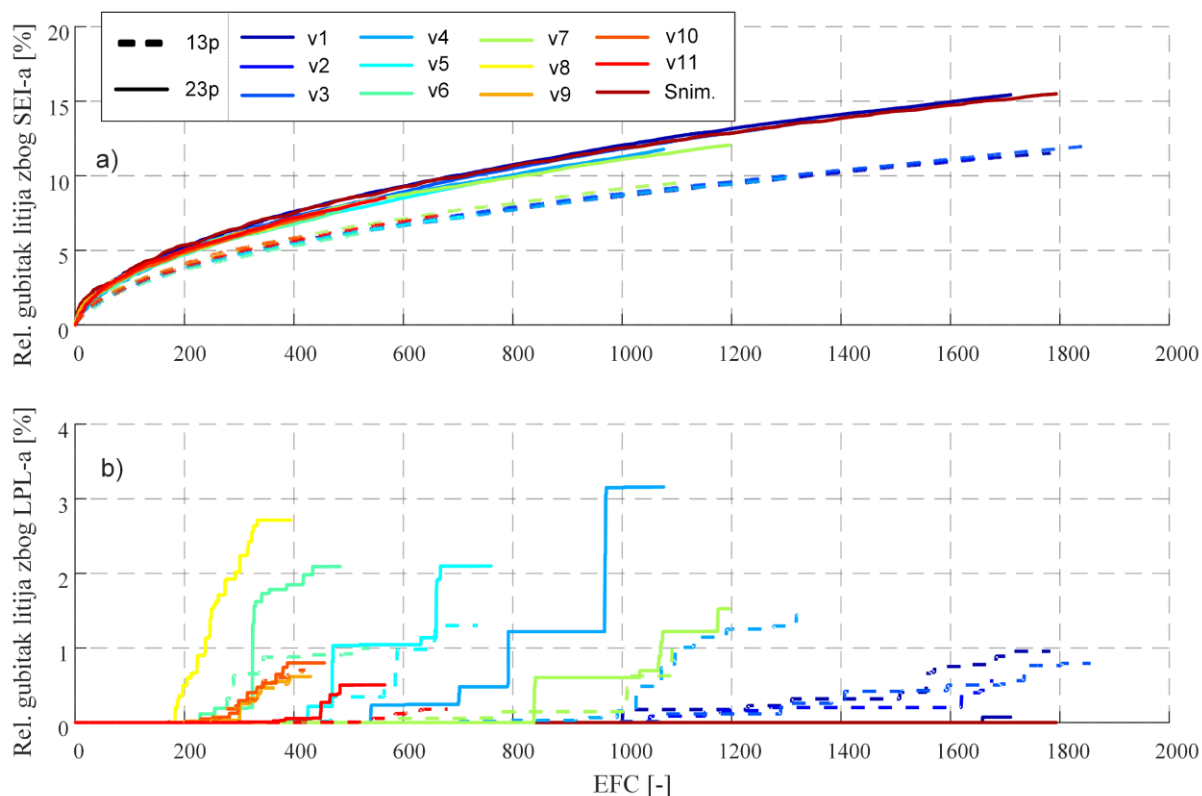
Tablica 8.1: Simulacijski scenariji (napomena: $\mathcal{U}$ i $\mathcal{N}$ redom označavaju uniformnu i normalnu vjerojatnosnu raspodjelu).

	I_{CC} [A] ili C-razina	U_{CV} [V]	SoC_{min} [%]	$T_{b,ch}$ [°C]	ΔT_b [°C]
Snimljeno	6 A ($SoC \leq 30\%$) 12 A ($SoC > 30\%$)	82	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	N/A
v1		$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v2		$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v3		$\mathcal{U}(80, 83)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v4	0,12C ($SoC \leq 30\%$) 0,24C ($SoC > 30\%$)	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v5		$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v6	1C	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v7	0,5C	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(60\%, 24\%)$	25	2
v8	$\mathcal{U}(0,2C, 1C)$	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(40\%, 24\%)$	25	3
v9	$\mathcal{U}(0,2C, 0,6C)$	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(50\%, 24\%)$	$\mathcal{U}(10, 40)$	3
v10	$\mathcal{U}(0,2C, 0,6C)$	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(50\%, 24\%)$	$\mathcal{U}(10, 40)$	2
v11	$\mathcal{U}(0,2C, 0,5C)$	$\mathcal{U}(80, 84)$	$\mathcal{N}(50\%, 24\%)$	$\mathcal{U}(10, 40)$	2

Tablica 8.2: Normirani kapacitet nakon posljednjeg opteretnog ciklusa i prijeđeni put za sve simulacije.

Konfiguracija	Kapacitet nakon posljednjeg ciklusa [%]		Prijeđeni put [km]	
	13p	23p	13p	23p
Snimljeno	N/A	83	N/A	99.000
v1	86	83	57.000	100.000
v2	86	N/A	54.000	N/A
v3	85	85	61.000	83.000
v4	87	84	43.000	66.000
v5	90	87	25.000	48.000
v6	92	90	18.000	31.000
v7	88	85	37.000	73.000
v8	N/A	90	N/A	25.000
v9	93	91	14.000	27.000
v10	93	91	15.000	29.000
v11	92	90	22.000	36.000

Na slici 8.5 prikazani su odzivi gubitka litija, odnosno nabojnog kapaciteta, zbog SEI i LPL procesa starenja za svaku od 21 simulacije, pri čemu je korišten proračun dan izrazima (4.7) i (4.8). Gubitak kapaciteta dan je u relativnom iznosu zbog različitih nazivnih nabojnih kapaciteta dviju konfiguracija baterije. Odzivi su prikazani u funkciji tzv. ekvivalentnih punih ciklusa (eng. *Equivalent Full Cycle*, EFC), definiranih kao omjer ukupnog naboja pražnjenja od početka životnog vijeka i nazivnog nabojnog kapaciteta baterije. EFC se koristi kako bi se vizualno mogli usporediti profili starenja s različitim dubinama pražnjenja opterećenih ciklusa.



Slika 8.5: Simulirani relativni gubici litija (odnosno nabojnog kapaciteta) zbog a) SEI i b) LPL učinaka starenja za sve simulirane scenarije iz tablice 8.1.

Iz odziva starenja na slici 8.5 može se uočiti kako SEI proces konzumira više udjela litija u 23p konfiguracijama (pune linije nasuprot crtkanima na slici 8.5a). Razlog tomu leži u činjenici da sintetički ciklusi te konfiguracije sadrže dulje relaksacijske periode nego 13p (15 min nasuprot 3 min), pa za isti ispražnjeni naboj ciklus traje vremenski duže, a vrijeme trajanja ciklusa pokazalo se kao najsignifikantnija lokalna značajka SEI procesa starenja (vidi potpoglavlje 8.2).

S druge strane, aktivacija i dinamika LPL procesa u najvećoj mjeri ovise o uvjetima punjenja baterije (vidi diskusiju u poglavlju 3). Može se stoga na slici 8.5b primijetiti kako se LPL najranije aktivira i najviše litija konzumira u scenarijima s višim temperaturama, CV

naponima i strujama punjenja (vidi tablicu 8.1. Također, s obzirom da je punjenje u scenarijima v1–v3 izvedeno istim strujama za obje konfiguracije (dakle, različitim C-razinama), može se primijetiti kako se u tim slučajevima LPL aktivira za 13p, ali ne i za 23p konfiguracije (tamnoplave crtkane linije se vidje na slici 8.5b, dok su pune linije polegnute u nulu).

Vrijedi također istaknuti kako modeli starenja simulirani preko prvih 9.641 km snimljenih ciklusa nisu pokazali značajniji pad kapaciteta. To se slaže s mjerenjima kapaciteta baterije mopeda, koji također nisu pokazali mjerljivu promjenu kapaciteta tijekom snimljenih vožnji. Slaba pobuda starenja može se pripisati konzervativnim ograničenja snage pražnjenja (0,5C prilikom vožnje konstantnom maksimalnom dopuštenom brzinom od 50 km/h; 1.25C prilikom maksimalnog ubrzanja) i snage punjenja (0,12C od 30 %, odnosno 0,24C nakon 30 % u CC fazi), te relativno niskom maksimalnom (odnosno, CV) naponu punjenja od 82 V, što odgovara vrijednosti od 4,1 V po ćeliji.

8.2. Izdvajanje statistički signifikantnih značajki opterećnih ciklusa

8.2.1. Kandidirane značajke opterećnih ciklusa

Značajke se kandidiraju proračunom statističkih pokazatelja različitih snimljenih i simuliranih profila vezanih uz bateriju i električni moped, te profila koji su dobiveni fizikalno-motiviranim nelinearnim kombinacijama temeljnih profila. Općenito se značajke mogu podijeliti u dvije skupine: lokalne i globalne značajke. Lokalne značajke računaju se na temelju jednog opterećnog ciklusa, dok se globalne značajke računaju za sve opterećne cikluse baterije tj. tijekom cijelog simuliranog životnog vijeka.

Prvi skup lokalnih značajki kreira se temeljem osnovnih snimljenih i simuliranih vremenskih profila:

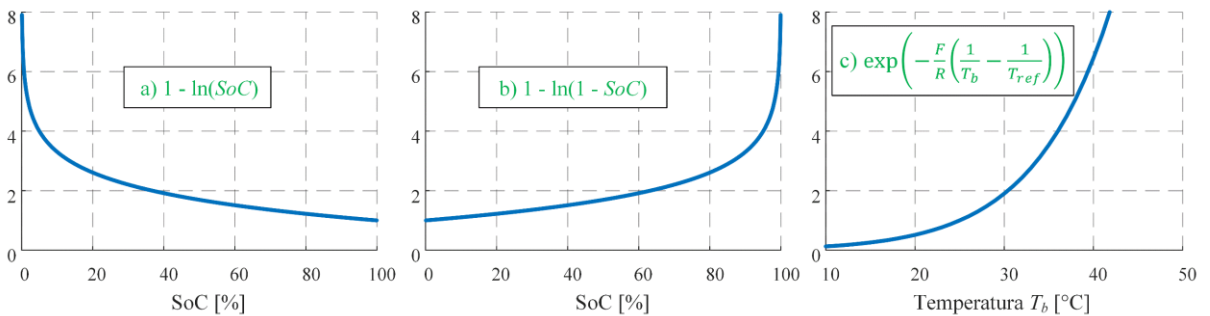
- i. Struja baterije i_b [A] (snimljeni profil, ulaz u simulacijski model),
- ii. Napon baterije U_b [V] (simulirani profil, izlaz simulacijskog modela – naime, baterija se simulira temeljem strujnog ulaza),
- iii. Napon otvorenog kruga baterije, U_{oc} [V] (simulirani profil, izlaz simulacijskog modela),
- iv. Temperatura baterije T_b [°C] (snimljeni profil, ulaz u simulacijski model),

- v. Prijeđeni put mopeda d [km] (snimljeni profil),
- vi. SoC baterije [%] (simulirani profil, izlaz simulacijskog modela),

te dodatnih vremenskih profila koji su definirani kao linearne ili nelinearne kombinacije osnovnih profila, imajući u vidu poznate fizikalne ovisnosti i očekivane relacije između nekih veličina baterije:

- vii. Snaga baterije $P_b = U_b \cdot i_b$ [W];
- viii. Napon polarizacije baterije, $U_p = U_{oc} - U_b$ [V];
- ix. Naglašena struja na niskim vrijednostima SoC-a danim u [%], $i_{lowSoC} = i_b(1 - \ln(SoC/100))$ [A];
- x. Naglašena struja na visokim vrijednostima SoC-a danim u [%], $i_{highSoC} = i_b(1 - \ln(1 - SoC/100))$ [A];
- xi. Naglašena struja na visokim temperaturama danim u [K], $i_{highT} = i_b \exp\left(-\frac{F}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$ [A], gdje je T_{ref} referentna temperatura, u ovom slučaju postavljena na 298,15 K.

Profili vii) – xi) predstavljaju stvarne fizikalne veličine (P_b i U_p), očekivana naprezanja baterije zbog povećanog električnog otpora pri krajnjim SoC-evima (vidi sliku 3.10 i pripadnu diskusiju), te ubrzanja stope kemijskih reakcija pri višim temperaturama (vidi Arrheniusovu jednadžbu (3.18)). Profili funkcija korištenih u definiciji značajki $i_{lowSoC}(i_b, SoC)$, $i_{highSoC}(i_b, SoC)$ i $i_{highT}(i_b, T_b)$ ilustrirani su na slici 8.6. Pritom valja napomenuti kako se svi navedeni vremenski profili odnose na period pražnjenja baterije, a samo neki od njih na period punjenja baterije. U potonjem slučaju se u indeksu kandidirane značajke dodaje oznaka 'ch'. Puna lista kandidiranih lokalnih značajki dana je tablicama H.1 i H.2.



Slika 8.6: Ilustracija funkcija korištenih za kreiranje značajki i_{lowSoC} (a), $i_{highSoC}$ (b) i i_{highT} (c).

Značajke su potom izračunate prema statističkim pokazateljima minimalne (x_{min}), maksimalne (x_{max}) i srednje vrijednosti ($\bar{x}$), te standardne devijacije (σ) i korijena srednje vrijednosti kvadrata (RMS) navedenih vremenskih profila. Pritom je u tablici H.1 definirano koji se pokazatelji primjenjuju kod kojih lokalnih značajki, što ukupno daje **38 izvedenih značajki**. Ostali statistički pokazatelji nisu računati zbog trivijalnosti izračuna, poput primjerice minimalne struje za samo pozitivne strujne profile, te standardne devijacije i RMS profila koji su gotovo konstantni (struja punjenja) ili se pak mijenjaju uvijek u istom smjeru (SoC ili napon punjenja).

Osim 38 značajki temeljenih na opisanim statističkim pokazateljima, definirane su i dodatne značajke trenutnog opteretnog ciklusa:

39. Vrijeme trajanja ciklusa t_{ckl} [h];
40. Broj relaksacijskih perioda, N_{rel} [-], gdje je relaksacijski period definiran kao dio ciklusa u kojem je struja jednaka nuli barem 15, odnosno 3 minute, ovisno o skupu mikrociklusa iz kojeg se generiraju sintetički ciklusi (vidi odjeljak 8.1.2);
41. Ukupno trajanje relaksacijskih perioda, t_{rel} [h];
42. Naboj pražnjenja unutar ciklusa, $Q_{ckl} = \int i_b dt$ [Ah];
43. Naboj punjenja unutar ciklusa, $Q_{ch} = \int i_{b,ch} dt$ [Ah];
44. Prijedeni put mopeda tijekom ciklusa, d_{ckl} [km];
45. Specifični prijedeni put mopeda tijekom ciklusa, $d_{wh} = d_{ckl} \int P_b dt$ [km.Wh], čime se uzima u obzir činjenica da će opteretni ciklusi 23p konfiguracije baterije inherentno imati veće prijedene udaljenosti zbog većeg nabojskog kapaciteta baterije od 13p konfiguracije;
46. Udio vožnje u ciklusu, w_v [%], definiran kao omjer vremena kada je brzina mopeda različita od nule i vremena kada je jednaka nuli.

Sve prethodno definirane značajke su lokalne, odnosno računaju se temeljem trenutnog ciklusa, ne uzimajući u obzir u kojoj fazi životnog vijeka baterije se taj ciklus nalazi. Pored njih, definiraju se i dvije globalne značajke, koje se računaju kumulativno za sve završene cikluse od početka životnog vijeka baterije:

47. Ukupni naboj svih pražnjenja, $Q_{uk} = \int i_b dt$ [Ah];
48. Vrijeme trajanja svih ciklusa, t_{uk} [h].

Sljedeću skupinu globalnih značajki predstavljaju značajke vezane uz fazu punjenja svakog opterećenog ciklusa, a radi se o prebrojavanju ciklusa s vrijednostima maksimalne struje i napona te srednje temperature punjenja. Dakle, značajku čini broj ciklusa od početka životnog vijeka baterije u kojem je zadovoljen dani uvjet, pri čemu su svi uvjeti za prebrojavanje značajki dani tablicom H.2 (**15 značajki**). Ova skupina značajki motivirana je dominantnim utjecajem punjenja na LPL proces, kako je ilustrirano na slici 3.14 i pripadnoj diskusiji, te autokatalitičnoj prirodi LPL-a.

Konačno, s obzirom da je aktivacija LPL-a uzrokovana i povećanjem otpora anode zbog kontinuiranog stvaranja SEI sloja (vidi poglavlje 3), posljednja kandidirana značajka je

64. Kumulativni gubitak nabojnog kapaciteta zbog SEI-a, $\sum \Delta C_{SEI}$, zapisan u [Ah].

Ukupno su, dakle, nominirane 64 značajke, od kojih je 46 lokalnih i 18 globalnih. Sve nominirane značajke, osim one posljednje, moguće je računati i u stvarnoj primjeni na vozilu. Naime, sve značajke temelje se na vremenskim profilima i) – vi) s početka ovog odjeljka, koje je moguće mjeriti (napon, struja, temperatura baterije i prijeđeni put vozila) ili estimirati (SoC i OCV). Posljednja, 64. značajka, vezana je uz rast SEI sloja i nije ju moguće direktno mjeriti, te nije niti direktno vezana uz temeljne vremenske profile. U modelu starenja koji se predlaže u ovom radu, ta značajka dobiva se temeljem izraza regresijskog modela rasta SEI sloja, kako je pokazano u potpoglavlju 8.3.

8.2.2. LASSO regresijska analiza

Razmatra se linearni regresijski (LR) model [97]:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_j x_{ij} + \dots + \beta_M x_{iM}; \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad j = 1, 2, \dots, M; \quad (8.1)$$

gdje je y_i zavisna izlazna varijabla, x_{ij} nezavisne varijable (prediktori), β_0 posmak, $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_j$ parametri regresijskog modela, N ukupan broj opažanja u snimljenim (i simuliranim) podacima, a M broj nominiranih značajki opterećenog ciklusa. Model se može zapisati u matričnom obliku kao

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}, \quad (8.2)$$

gdje $\mathbf{y}_{N \times 1}$ predstavlja vektor odziva, $\mathbf{X}_{N \times M}$ matrica dizajna, a $\boldsymbol{\beta}_{M \times 1}$ vektor koeficijenata. Model (8.2), prema kriteriju najmanjih kvadrata, ima poznato analitičko rješenje [85]:

$$\boldsymbol{\beta} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y}. \quad (8.3)$$

Pritom treba napomenuti da veliki broj ponekad i redundantnih značajki x_{ij} (odnosno, veliki iznos M) usložnjava strukturu i smanjuje interpretabilnost modela.

LASSO metoda regresije provodi odabir značajki „skupljanjem“ (L1 regularizacija) kako bi se poboljšala interpretabilnost i izbjegla prenapučenost LR modela (8.1). L1 regularizacija dodaje kaznu jednaku zbroju apsolutnih vrijednosti regresijskih koeficijenata u obliku ograničenja tipa nejednakosti $\|\beta\|_1 \leq t$ na kvadratnu funkciju gubitka definiranu u smislu najmanje kvadratne pogreške modela (8.2). Prema tome, LASSO estimat dobiva se kao rješenje linearnog optimizacijskog problema s L1 ograničenjem:

$$\min \left(\frac{\|\mathbf{y} - \mathbf{X}\beta\|_2^2}{N} \right) \text{ uz ograničenje } \|\beta\|_1 = \sum_{j=1}^M |\beta_j| \leq t, \quad (8.4)$$

gdje je t korisnički zadana gornja granica zbroja apsolutnih vrijednosti modela, tj. stupanj regularizacije. Optimizacijski problem (8.4) ekvivalentan je procjeni parametra $\hat{\beta}$ prema

$$\hat{\beta}(\lambda) = \arg \min_{\beta} \left(\frac{\|\mathbf{y} - \mathbf{X}\beta\|_2^2}{N} + \lambda \|\beta\|_1 \right), \quad (8.5)$$

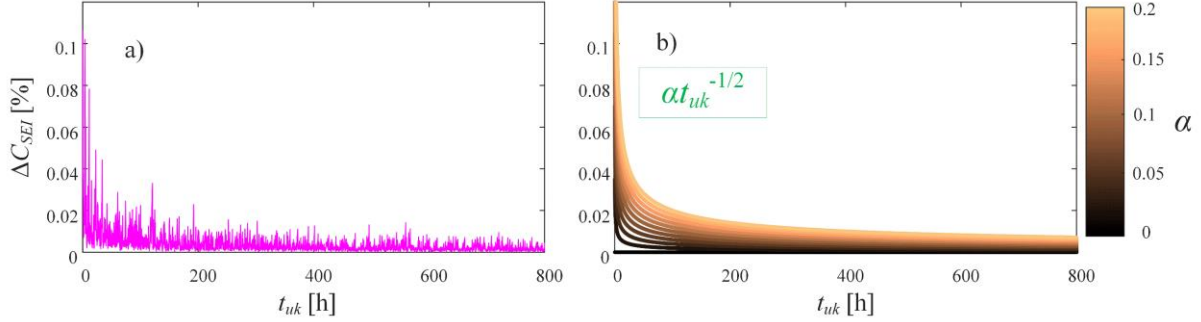
gdje λ predstavlja hiperparametar koji upravlja snagom penalizacije: kako se λ povećava, više regresijskih koeficijenata β smanjuje se na nulu i na taj se način eliminira veći broj nesignifikantnih značajki [98]. Pritom se vrijednost svake statističke značajke x_{ij} prethodno skalira na zajednički raspon od 0 do 1 prema principu min-max normiranja kako bi se poništio utjecaj različitih raspona vrijednosti raznih značajki [98].

U ovom radu izlazna varijabla predstavlja relativni pad kapaciteta u svakom opterećenom ciklusu uzrokovan pojedinim procesom starenja: $y_i = \Delta C_{SEI}$ ili $y_i = \Delta C_{LPL}$. Dakle, slike 8.5a i 8.5b predstavljaju kumulativne sume $\sum \Delta C_{SEI}$, odnosno $\sum \Delta C_{LPL}$ po svim simuliranim opterećenim ciklusima. U pogledu normiranja, valja napomenuti da je izlazna varijabla inherentno skalirana na raspon od 0 do 1 jer se radi o relativnom padu kapaciteta.

8.2.3. Statistički signifikantne značajke SEI procesa

Na slici 8.7a prikazan je relativan pad kapaciteta baterije nakon svakog voznog ciklusa, ΔC_{SEI} , u funkciji ukupnog vremena trajanja svih ciklusa t_{uk} (kandidirana značajka br. 48), tj. ukupnog vremena simulacije procesa starenja, za jedan odabrani scenarij starenja. Ovaj odziv ukazuje na dominantnu dinamiku SEI procesa s obzirom globalnu značajku t_{uk} , koja se u literaturi najčešće modelira inverznom korijenskom funkcijom $\alpha t_{uk}^{-1/2}$, ilustriranom na slici

8.7b za različite vrijednosti parametra α [99]. Takva dinamika proizlazi iz činjenice da je SEI proces aktivan i kada nema opterećenja, jer je uvjetovan kontaktom (reakcijom) između grafita i EC-a iz elektrolita (u prisustvu iona litija otopljenih u elektrolitu). Dakle, SEI proces starenja odvija se i kada baterija nije opterećena, a takvo starenje naziva se još i kalendarskim starenjem baterije.



Slika 8.7: a) Relativni pad kapaciteta zbog SEI učinka svakog opterećnog ciklusa jedne simulacije starenja u ovisnosti o ukupnom vremenu trajanja svih ciklusa te simulacije i b) ilustracija funkcije $\alpha t_{uk}^{-1/2}$ za različite vrijednosti parametra α .

Kako bi se eksplicitno uzela u obzir navedena dinamika, značajka $x_{i48} = t_{uk,i}$ izuzima se iz LR modela (8.1), koji se potom modulira funkcijom $\alpha t_{uk}^{-1/2}$:

$$\Delta C_{SEI,i} = (\beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_{M,SEI} x_{iM,SEI}) \alpha t_{uk,i}^{-1/2}, \quad (8.6)$$

te se prepisuje u standardnu LR formu s modificiranom izlaznom varijablom:

$$\begin{aligned} t_{uk,i}^{1/2} \Delta C_{SEI,i} &= \alpha \beta_0 + \alpha \beta_1 x_{i1} + \alpha \beta_2 x_{i2} + \dots + \alpha \beta_{M,SEI} x_{iM,SEI} \\ &= \beta_0^* + \beta_1^* x_{i1} + \beta_2^* x_{i2} + \dots + \beta_{M,SEI}^* x_{iM,SEI} \end{aligned} \quad (8.7)$$

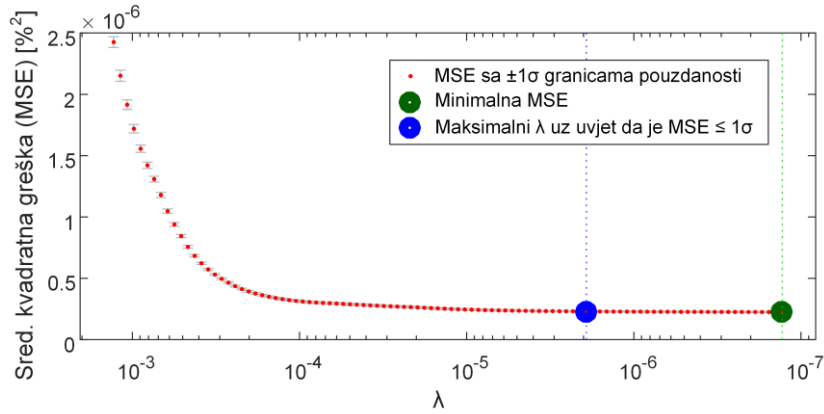
S obzirom da su originalni (β) parametri regresijskog modela skalirani istom konstantom α , LASSO analiza ovako moduliranog modela ne gubi na interpretabilnosti. Drugim riječima, značajke izdvojene LASSO postupkom i dalje se mogu interpretirati u smislu signifikantnosti s obzirom na SEI proces.

LASSO analiza provedena je u Matlab programskom paketu koristeći ugrađenu funkciju `lasso`. Faktor regularizacije λ odabran je unakrsnom validacijom u kojoj se 80% cijelog skupa podataka koristi za učenje modela, a 20% za njegovu validaciju. Pritom je ova podjela slučajna i provodi se svakim pozivom funkcije `lasso`. Dakle, za svaku vrijednost λ na skupu za učenje, estimira se vektor koeficijenata $\hat{\beta}(\lambda)$ rješavanjem minimizacijskog problema (8.5), nakon čega se na validacijskom skupu računa procjena izlazne varijable $\hat{y}$ (usporedi sa

izrazom (8.7)) prema izrazu (8.2). Kvaliteta estimacije kvantificira se srednjom kvadratnom pogreškom (eng. *Mean Squared Error*, MSE) koja se računa kao:

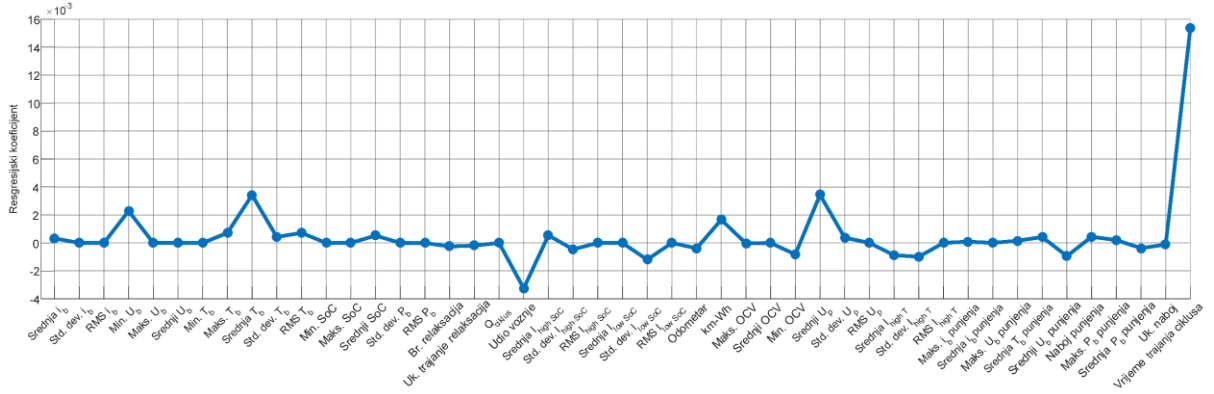
$$MSE = \frac{1}{N} \hat{\mathbf{y}}^T \hat{\mathbf{y}} = \frac{1}{N} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})^T (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}). \quad (8.8)$$

Na slici 8.8 prikazani su rezultati unakrsne validacije za skup svih 41.347 simuliranih ciklusa (odjeljak 8.1.3) i prvih 47 značajki iz odjeljka 8.2.1 ($N = 41.347$ i $M = 47$). Odabran je samo dio kandidiranih značajki zato jer je značajka broj 48 već iskorištena za modulaciju modela prema jednadžbama (8.6) i (8.7), dok je ostalih 16 globalnih značajki motivirano specifičnim karakteristikama LPL procesa i nisu relevantne za SEI učinak. Minimalna MSE (zelena točka) dobiva se za najmanji λ , odnosno za slučaj bez eliminacije značajki. Međutim, u primjeni LASSO regresije u odabiru modela (eng. *model selection*) često se za faktor regularizacije radije odabire najveći λ koji daje MSE unutar jedne standardne devijacije (1σ) od minimalnog MSE [100], kako je prikazano plavom točkom na slici 8.8.



Slika 8.8: Odabir faktora regularizacije λ unakrsnom validacijom s obzirom na MSE modela rasta SEI sloja.

Na slici 8.9 prikazani su rezultati LASSO analize za odabrani faktor regularizacije λ dan plavom točkom na slici 8.8. Odabrane značajke silazno su sortirane prema relevantnosti, odnosno prema apsolutnoj vrijednosti izračunatog regresijskog koeficijenta $|\hat{\beta}_j|$, kako je prikazano u tablici 8.3. Uvjerljivo najsignifikantnija značajka je vrijeme trajanja opterećenog ciklusa, što objašnjava agresivniji SEI kod 23p konfiguracije, kako je diskutirano uz sliku 8.5a.



Slika 8.9: Rezultati LASSO izdvajanja značajki modela rasta SEI sloja.

Sljedeće dvije najsignifikantnije značajke su srednje vrijednosti napona polarizacije i temperature baterije. Ovaj rezultat se može smatrati očekivan, jer je i) temperaturna ovisnost SEI dinamike vidljiva iz modela (3.21), a ii) napon polarizacije predstavlja razliku prepotencijala katode i anode iz jednadžbi (3.12) i (3.13), odnosno vrijedi da je $U_p = \eta_c - \eta_a$, što se putem izraza (3.11), tj.

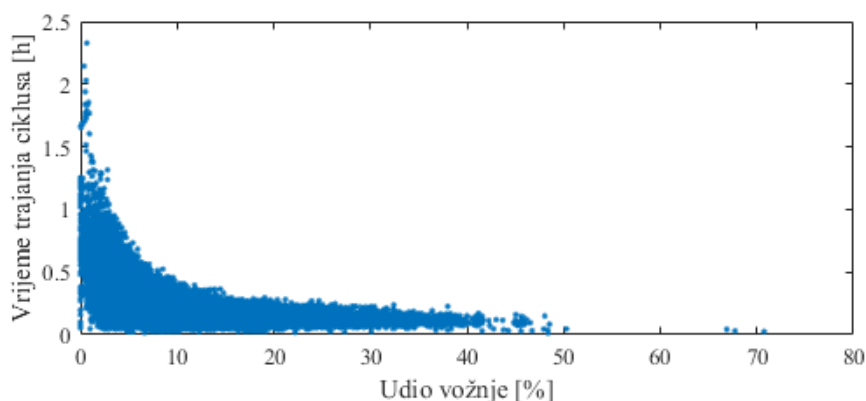
$$\eta = \phi_s - \phi_e - \phi_{ocv} - i_b R_{SEI}, \quad (8.9)$$

može povezati s prepotencijalom koji upravlja SEI modelom starenja (3.21):

$$\eta_{SEI} = \phi_s - \phi_e - U_{SEI} - i_b R_{SEI}. \quad (8.10)$$

Vrijedi napomenuti da napon polarizacije nije direktno mjerljiva veličina, no u primjeni na vozilu može se računati kao $U_p = U_{oc}(SoC) - U_b$, gdje se napon U_{oc} u trenutnoj radnoj točki SoC-a čita iz ogleadne tablice, računa temeljem regresijskog modela ili pak estimira kao što je predloženo u poglavlju 6, a napon U_b mjeri na stezaljkama baterije.

Četvrta signifikantna značajka je udio vožnje koji negativno korelira sa SEI starenjem. Razlog za to može se potražiti u činjenici da manji udio vožnje u ciklusu u prosjeku znači i sporije pražnjenje, odnosno dulje vrijeme trajanja ciklusa, kako je prikazano na slici 8.10. Značajka udjela vožnje ipak nije potisnuta LASSO analizom, bez obzira na dostupnost značajke trajanja ciklusa $t_{uk,i}$; vjerojatno zato jer korelacija sa slike 8.10 ipak nije potpuna (faktor korelacije iznosi $\rho = -0,53$). Ostale signifikantne značajke vezane su uz minimalni napon baterije, prijedeni put mopeda te standardnu devijaciju terećenja baterije na niskim SoC-evima (i_{lowSoC}) i visokim temperaturama (i_{highT}). Daljnja redukcija reda modela, odnosno skupljanje značajki, provedena je u potpoglavlju 8.3.



Slika 8.10: Odnos značajki udjela vožnje i vremena trajanja ciklusa za sve korištene opteretne cikluse (i snimljene i sintetičke).

Tablica 8.3: Izdvojene značajke SEI modela sortirane prema relevantnosti (od više prema manje relevantnim).

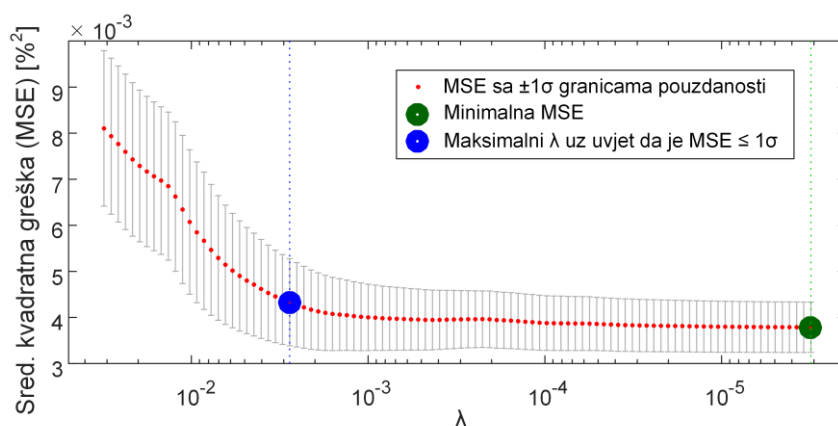
	Značajka	$ \beta_j $		Značajka	$ \beta_j $
1.	Vrijeme trajanja ciklusa, t_{ckl}	$15,4 \cdot 10^{-3}$	17.	Naboj punjenja, Q_{ch}	$0,44 \cdot 10^{-3}$
2.	Srednji napon polarizacije, $\overline{U_p}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	18.	$\sigma(T_b)$	$0,43 \cdot 10^{-3}$
3.	Srednja temperatura, $\overline{T_b}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	19.	$\overline{T}_{b,ch}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$
4.	Udio vožnje, w_v	$-3,2 \cdot 10^{-3}$	20.	Prijeđeni put, d_{ckl}	$-0,38 \cdot 10^{-3}$
5.	Minimalni napon, $\min(U_b)$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	21.	$\sigma(U_p)$	$0,37 \cdot 10^{-3}$
6.	Specifični prijeđeni put, d_{wh}	$1,7 \cdot 10^{-3}$	22.	$\overline{P}_{b,ch}$	$-0,37 \cdot 10^{-3}$
7.	$\sigma(i_{lowSoC})$	$-1,2 \cdot 10^{-3}$	23.	Srednja struja, $\overline{i_b}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
8.	$\sigma(i_{highT})$	$-0,98 \cdot 10^{-3}$	24.	Br. relaks. perioda, N_{rel}	$-0,25 \cdot 10^{-3}$
9.	Sred. napon punjenja, $\overline{U}_{b,ch}$	$-0,94 \cdot 10^{-3}$	25.	$\max(P_{b,ch})$	$0,20 \cdot 10^{-3}$
10.	Srednja i_{highT} , $\overline{i}_{highT}$	$-0,87 \cdot 10^{-3}$	26.	Trajanje rel. perioda, t_{rel}	$-0,19 \cdot 10^{-3}$
11.	Minimalni OCV, $\min(U_{oc})$	$-0,82 \cdot 10^{-3}$	27.	$\max(U_{b,ch})$	$0,16 \cdot 10^{-3}$
12.	Maksimalna temperatura, $\max(T_b)$	$0,72 \cdot 10^{-3}$	28.	Ukupni naboj, Q_{uk}	$-0,11 \cdot 10^{-3}$
13.	$RMS(T_b)$	$0,72 \cdot 10^{-3}$	29.	$\max(i_{b,ch})$	$0,09 \cdot 10^{-3}$
14.	Srednja $i_{highSoC}$, $\overline{i}_{highSoC}$	$0,54 \cdot 10^{-3}$	30.	$\max(U_{oc,max})$	$-0,03 \cdot 10^{-3}$
15.	Srednji SoC, $\overline{SoC}$	$0,53 \cdot 10^{-3}$	31.	$RMS(P_b)$	$-0,06 \cdot 10^{-4}$
16.	$\sigma(i_{highSoC})$	$-0,46 \cdot 10^{-3}$	/	/	/

8.2.4. Statistički signifikantne značajke LPL procesa

Kako je diskutirano u poglavlju 3, LPL proces aktivira se tek kada potencijal anode padne ispod 0 V. S obzirom da se stehiometrijski koeficijenti ćelije projektiraju tako da se potencijal anode drži u sigurnoj zoni, ovaj proces nije aktivan u početku životnog vijeka. Međutim, sa stvaranjem SEI sloja raste otpor anode i shodno tome pada njen potencijal, pa u određenom trenutku dolazi do aktivacije LPL procesa. Na trenutak aktivacije, osim SEI-a, dominantno

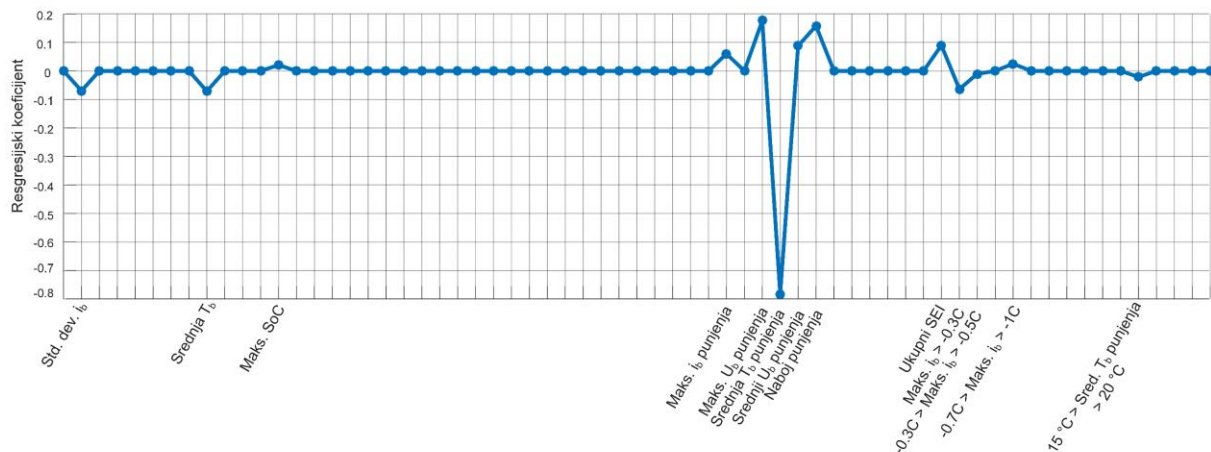
utječu snaga punjenja, visoke razine SoC-a i niske temperature (vidi sliku 3.14). Valja napomenuti da je u poglavlju 3 simulirano je starenje s velikim dubinama pražnjenja (95%), visokim strujama punjenja (1C) i visokim maksimalnim naponima punjenja (4,2 V, što je ekvivalentno 84 V za 20 serijski spojenih ćelija baterije mopeda). Stvarno korištenje baterije ipak je znatno umjerenije, pa je za očekivati da se i LPL proces rjeđe aktivira. Tako je od ukupno 41.347 simuliranih opteretnih ciklusa prema scenarijima iz tablice 8.1, u samo njih 491 aktiviran LPL proces.

Na slici Slika 8.11 prikazani su rezultati unakrsne validacije (odjeljak 8.2.3) LASSO LPL modela za $N = 491$ simulirani ciklus s aktivnim LPL-om i za skup od svih $M = 64$ značajki kandidiranih u odjeljku 8.2.1. Mogu se primijetiti veće MSE i šire 1σ granice nego u slučaju SEI modela sa slike 8.8, što ukazuje na nižu točnost i slabiju kvalitetu modela. Takav rezultat ne iznenađuje s obzirom na mali broj ciklusa za učenje i validaciju modela (491 nasuprot 41.347 kod analize SEI modela).



Slika 8.11: Odabir faktora regularizacije λ unakrsnom validacijom s obzirom na MSE modela LPL procesa.

Rezultati LASSO analize, prikazani na slici 8.12, ukazuju na očekivano izdvajanje signifikantnih značajki, koje su u tablici 8.4 dane silazno sortirane prema apsolutnoj vrijednosti izračunatog koeficijenta regresije. Najsignifikantnija značajka je srednja temperatura punjenja, koja negativno korelira s LPL starenjem, a sljedeće dvije značajke su maksimalni napon i napunjeni naboj. Izdvajanje značajki temperature punjenja i napona u CC fazi odgovara zaključcima jednostavnijih simulacija starenja iz potpoglavlja 3.4, dok napunjeni naboj vjerojatno korelira s maksimalnim naponom punjenja. Četvrta najsignifikantnija značajka je kumulativni gubitak nabojskog kapaciteta zbog rasta SEI sloja, što je također očekivan rezultat. Naime, SEI povećava otpor elektrode, što potom pridonosi nižem potencijalu negativne elektrode prilikom punjenja.



Slika 8.12: Rezultati LASSO izdvajanja značajki LPL modela.

Tablica 8.4: Izdvojene značajke LPL modela sortirane prema izračunatim regresijskim koeficijentima.

	Značajka	$ \beta_j $
1.	Srednja temperatura punjenja, $\bar{T}_{b,ch}$	-0,784
2.	Maksimalni napon punjenja, $\max(U_{b,ch})$	0,176
3.	Naboj punjenja, Q_{ch}	0,158
4.	Kumulativni SEI, $\sum \Delta C_{SEI}$	0,090
5.	Srednji napon punjenja, $\bar{U}_{b,ch}$	0,088
6.	Srednja temperatura, $\bar{T}_b$	-0,071
7.	$\sigma(i_b)$	-0,070
8.	$\max(i_{b,ch}) \geq -0.3C$	-0,064
9.	$\max(i_{b,ch})$	0,060
10.	$-0.7C < \max(i_{b,ch})$	0,025
11.	$15^\circ C < \bar{T}_{b,ch} \leq 20^\circ C$	-0,021
12.	$\max(SoC)$	0,021
13.	$-0.3C > \max(i_{b,ch}) \geq -0.5C$	-0,010

8.3. Modeliranje starenja

U ovom poglavlju postavljaju se modeli starenja na temelju najsignifikantnijih značajki izdvojenih u prethodnom potpoglavlju. U prvom odjeljku postavlja se model linearne regresije (LR model) rasta SEI sloja, te se dodatnom analizom kvalitete modela dodatno reducira broj najrelevantnijih značajki. SEI proces je potom, radi potvrde kvalitete LR modela, opisan i poopćenim modelom u vidu neuronske mreže (NN model), koja koristi sve kandidirane značajke SEI procesa (prvih 48 značajki iz potpoglavlja 8.2). U drugom odjeljku predlaže se pristup modeliranju LPL procesa koji se sastoji od klasifikatora temeljenog na neuronskoj mreži (NN klasifikator) te LR modela. NN klasifikator koristi sve 64 značajke iz

potpoglavlja 8.2, a modelira aktivaciju LPL procesa. LR model postavljen je temeljem izdvojenih značajki LPL procesa, a modelira pad kapaciteta u svakom opteretnom ciklusu u kojem NN model predviđa aktivaciju LPL procesa. Konačno, u trećem odjeljku postavljen je ukupan model starenja koji spreže modele SEI i LPL procesa, te također uključuje empirijski model AMI procesa iz poglavlja 3.

8.3.1. Starenje zbog stvaranja SEI sloja

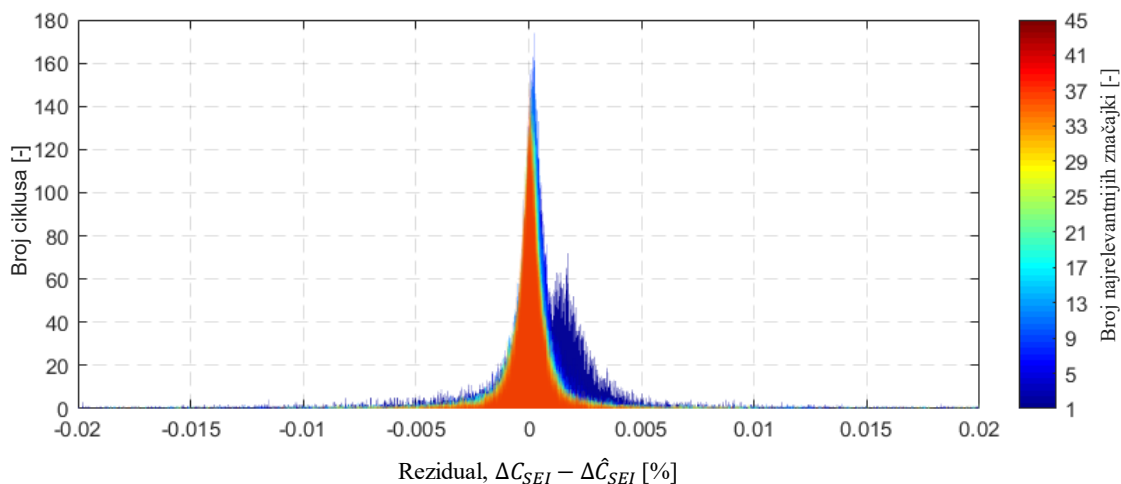
Nadalje se provodi učenje **LR modela** (8.7), odnosno proračun vektora parametara $\hat{\beta}^*$ prema izrazu (8.3) za svaki podskup od $S = 1, 2, \dots, M$ značajki sortiranih prema relevantnosti, odnosno kako je dano u tablici 8.3 [98]. U ovom slučaju vrijedi $M = 47$, što znači da se model, nakon sve 31 izdvojene značajke prema tablici 8.3, dodatno uči i na značajkama koje je LASSO analiza inicijalno eliminirala. Od 21 simulacije starenja sa slike 8.5, 4 su izdvojene za testiranje modela, a preostalih 17 koristi se za njegovo učenje. Pritom su za testiranje modela odabrani sljedeći simulacijski scenariji i konfiguracije baterije (vidi tablicu 8.1): v2 (13p), v5 (13p), v7 (23p) i v10 (13p).

Nakon testiranja modela (8.7), izlazna varijabla demodulira se kako bi se dobio procijenjeni pad kapaciteta nakon svakog opteretnog ciklusa: $\Delta\hat{C}_{SEI,i} = \hat{y}_i t_{uk,i}^{-1/2}$. Potom se definira rezidual modela kao razlika stvarnog (odnosno, simuliranog) i procijenjenog kapaciteta, $\Delta C_{SEI,i} - \Delta\hat{C}_{SEI,i}$. Na slici 8-13 prikazani su histogrami reziduala modela za svaki podskup značajki S , koji su iscrtani bojama tako da hladnije boje pripadaju skupovima s manje značajki. Na slici 8.14 prikazane su vrijednosti sljedećih metrika za analizu reziduala: srednja vrijednost i standardna devijacija, te koeficijent determinacije R^2 koji se računa kao:

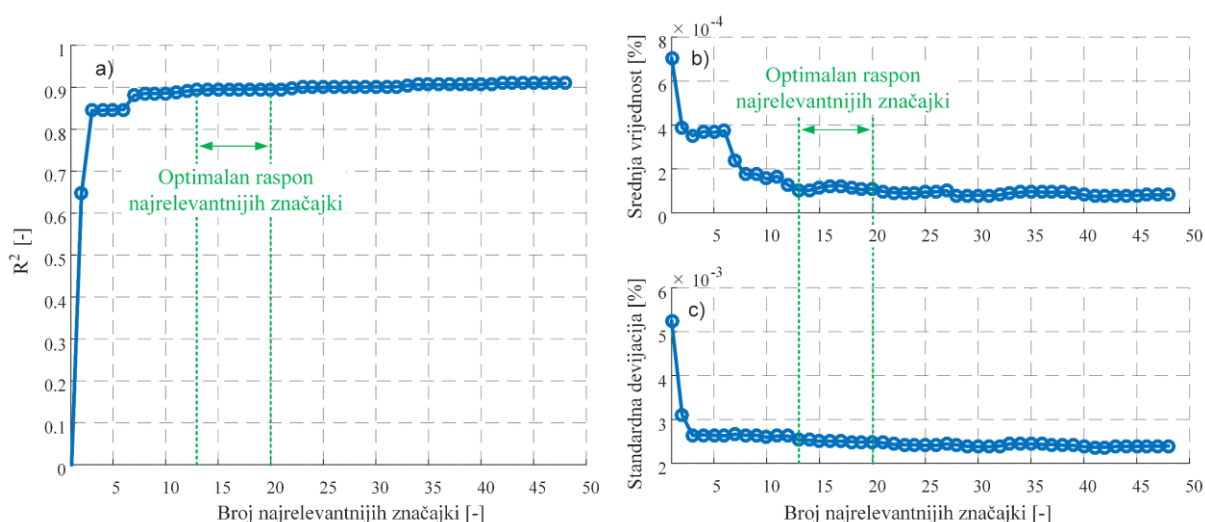
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta C_{SEI,i} - \Delta\hat{C}_{SEI,i})^2}{\sum_{i=1}^n (\Delta C_{SEI,i} - \Delta\bar{C}_{SEI})^2}, \quad (8.11)$$

gdje je n broj podataka u testnom skupu, a $\Delta\bar{C}_{SEI}$ srednja vrijednost svih stvarnih ΔC_{SEI} u testnom skupu. Koeficijent determinacije nalazi se u intervalu od 0 do 1, gdje 0 znači kako model predviđa izlazne podatke jednako loše kao slučajni šum, dok 1 znači savršeno modeliranje izlaznih podataka.

Već za prve dvije najrelevantnije značajke (t_{ckl} i $\overline{U_p}$; tablica 8.3), indeks R^2 i standardna devijacija postižu vrijednosti bliske najboljim performansama modela, dok srednja vrijednost konvergira minimalnoj vrijednosti tek nakon 13. značajke (slika 8.14). Zato je raspon od 13 do 20 najrelevantnijih značajki označen kao onaj u kojem se traži optimalan LR model SEI-a.



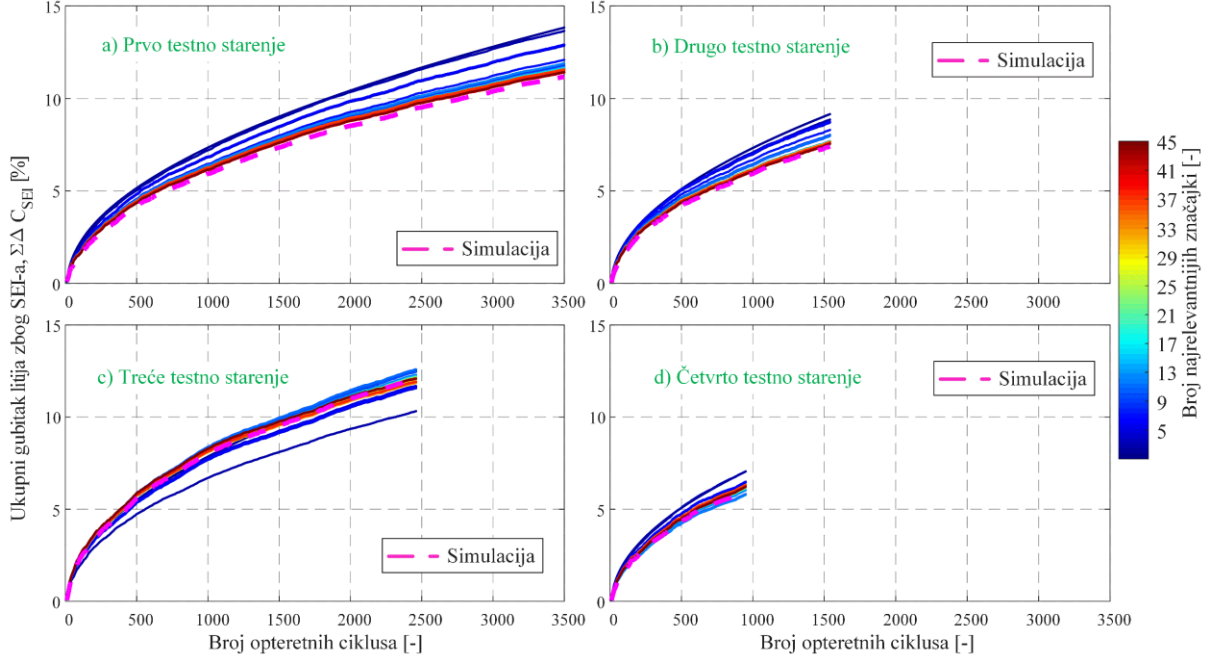
Slika 8-13: Histogram reziduala modeliranja SEI procesa za razne podskupove najrelevantnijih značajki.



Slika 8.14: a) R^2 vrijednost, b) srednja vrijednost i c) standardna devijacija reziduala modeliranja SEI procesa u funkciji broja najrelevantnijih značajki uključenih u LR model.

Pritom vrijedi napomenuti kako se ukupan gubitak nabojskog kapaciteta baterije računa se kao kumulativna suma izlaza modela $\Delta\hat{C}_{SEI}$ po svim opterećenim ciklusima starenja, uslijed čega čak i mali posmak srednjih vrijednosti reziduala sa slike 8.14b, može rezultirati značajnim driftom tj. relativno velikim pogreškama modeliranja starenja tijekom više tisuća ciklusa. Na slici 8.15 prikazana je procjena kumulativnog gubitka kapaciteta za sve četiri simulacije starenja iz testnog skupa podataka, gdje ponovno toplija boja označava modele višeg reda, odnosno onih s više uključenih značajki. Za sva četiri primjera može se primijetiti kako točnost modela nižih redova, odnosno onih s manje uključenih značajki, značajno opada ubrzo nakon početka simulacija. Stoga je raspon od 13 do 20 najrelevantnijih značajki

(svijetlo plave boje na slici 8.15) označen kao onaj u kojem se traži optimalan LR model SEI procesa.



Slika 8.15: Kumulativni relativni pad kapaciteta baterije ΔC uslijed SEI procesa starenja u funkciji broja najrelevantnijih značajki uključenih u LR model za sve četiri testne simulacije starenja.

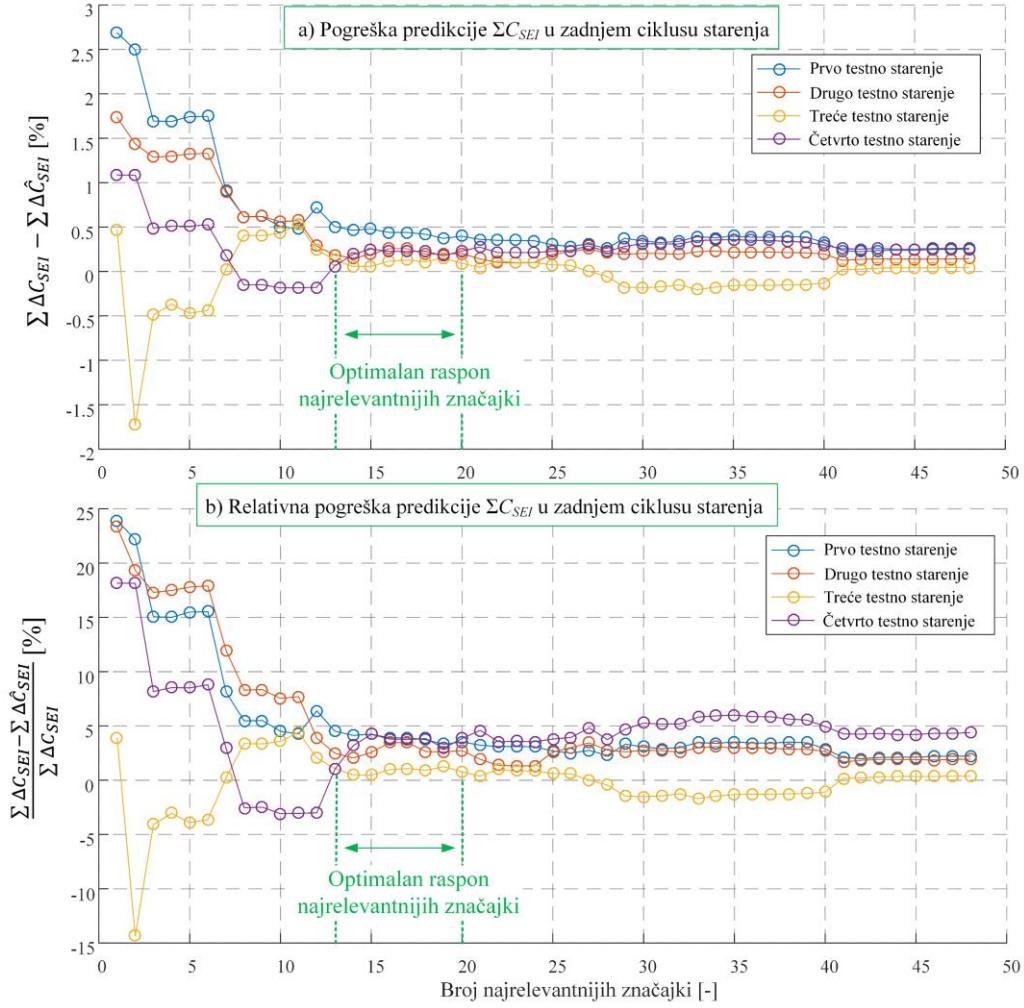
Kako bi se pronašao optimalan red modela, odnosno dovoljan broj značajki da pogreška modeliranja konvergira na niske vrijednosti, na slici 8.16 prikazani su reziduali apsolutnog i relativnog pada kapaciteta nakon posljednjeg opterećenog ciklusa testnih simulacija starenja (tj. u zadnjoj točki na slici 8.15). Ovi rezultati pokazuju da se, kao i kod rezultata sa slike 8.14, optimalan broj značajki može birati nakon 13 najsignifikantnijih značajki. To je minimalan broj značajki za koji apsolutna vrijednost kumulativne pogreške modela

$$\sum \Delta C_{SEI} - \sum \Delta \hat{C}_{SEI}, \quad (8.12)$$

kao i odgovarajuća apsolutna vrijednost relativne pogreške

$$\frac{\sum \Delta C_{SEI} - \sum \Delta \hat{C}_{SEI}}{\sum \Delta C_{SEI}}, \quad (8.13)$$

padnu ispod redom 0,5 % i 5% nakon posljednjeg opterećenog ciklusa simulacije.



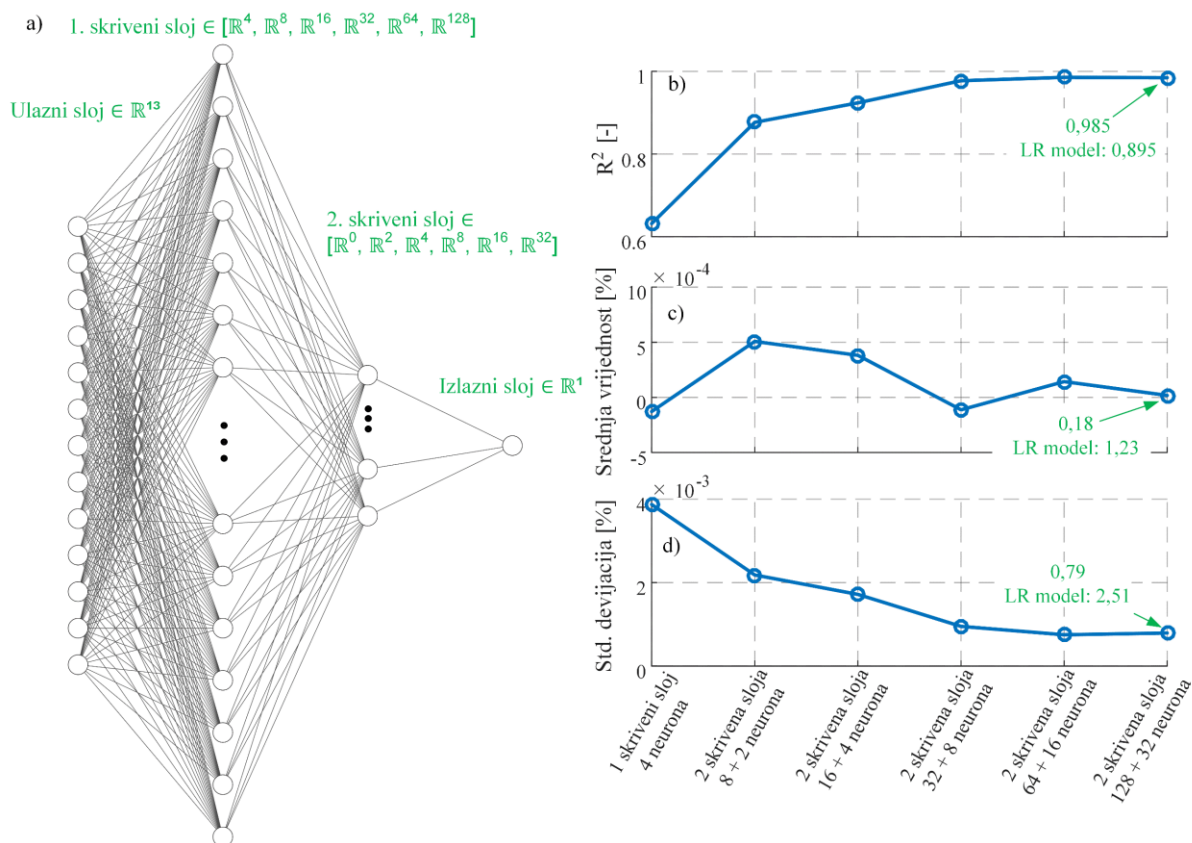
Slika 8.16: a) Pogreška modeliranja i b) relativna pogreška modeliranja SEI procesa starenja nakon zadnjeg opterećnog ciklusa simulacija starenja sa slike 8.15.

Konačno, predstavlja se općenitiji model temeljen na **unaprijednoj neuronskoj mreži**, kako bi se procijenilo koliko je točniji model moguće dobiti nelinearnom regresijom izdvojenih značajki u odnosu na prethodno razmatrani LR model. Neuronska mreža realizirana je unutar *Python* programskog okruženja korištenjem *Keras* modula s *Tensorflow* modulom kao pozadinom. Pritom se za učenje modela koristi ugrađeni optimizacijski algoritam ADAM sa zadanim postavkama, uz stopu učenja od $\eta = 10^{-3}$. Količina uzoraka iz koje se određuje gradijent te broj epoha učenja postavljeni su na 16, odnosno 100.

Ulazni sloj mreže sadrži 13 neurona: 12 za najsignifikantnije značajke iz tablice 8.3 i jedan za ukupno vrijeme starenja t_{uk} , koje se za razliku od modela (8.7) ne koristi više kao modulacijska značajka, nego kao jedna od nezavisnih značajki modela. Izlazni sloj sadrži jedan neuron koji predstavlja pad kapaciteta zbog SEI-a na kraju i -tog opterećnog ciklusa, $\Delta C_{SEI,i}$. S obzirom da se modelira relativni pad kapaciteta, koristi se sigmoidna izlazna

aktivacijska funkcija, a mreža se trenira temeljem funkcije gubitka definirane unakrsnom entropijom. Prilikom treniranja mreže, četiri simulacije starenja iz tablice 8.1 odabrane su kao validacijski skupovi podataka: v3 (13p), v3 (23p), v7 (13p), v11 (23p) (skup za testiranje ostaje isti kao i u LR analizi, dok se mreža trenira na preostalim podacima).

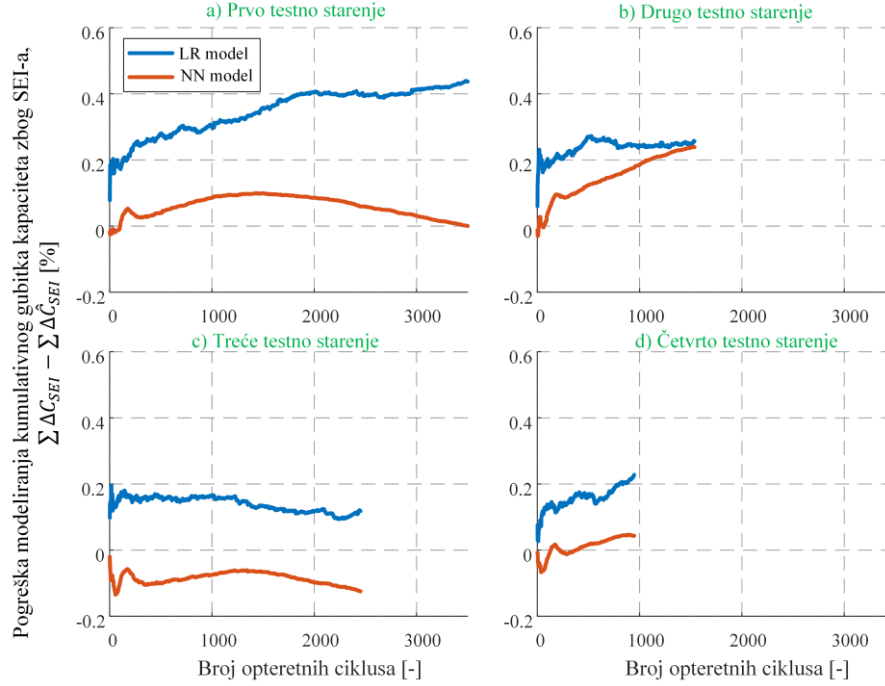
Kako bi se pronašla pogodna arhitektura mreže, provedena je jednostavna analiza reziduala nekoliko arhitekturi na testnom skupu podataka, počevši od najjednostavnije jednoslojne i dvoslojne mreže (slika 8.17a), projektirane prema metodi geometrijske piramide iz [101]. S obzirom da se performanse inicijalne dvije mreže nisu pokazale zadovoljavajuće (v. prvi par točaka na slikama 8.17b–8.17d), broj neurona u oba skrivena sloja povećavao se za dvostruko sve dok poboljšanje metrika nije ušlo u zasićenje.



Slika 8.17: a) Ilustracija arhitekture korištenih neuronskih mreži (NN), te b) R^2 vrijednost, c) srednja vrijednost i d) standardna devijacija reziduala u funkciji ispitanih NN arhitektura za testni skup podataka vezan uz modeliranje SEI procesa starenja.

Na slikama 8.18a–8.18d uspoređene su pogreške modeliranja kumulativnog gubitka nabojnog kapaciteta za LR model s 15 najsignifikantnijih značajki i NN model s dva skrivena sloja i 160 neurona (s ulaznih 12 najsignifikantnijih značajki te t_{uk}). Iako NN model postiže osjetno bolje metrike reziduala (usporedi slike 8.17b–8.17d sa slikom 8.14), točnost modeliranja kumulativnog kapaciteta nije značajnije poboljšana u općem slučaju u odnosu na LR model

(slike 8.18a–8.18d). Stoga se jednostavniji i interpretabilniji LR model može smatrati prihvatljivijim u primjeni.



Slika 8.18: a)–d) Pogreške modeliranja kumulativnog gubitka nabojnog kapaciteta uslijed SEI procesa starenja za LR i NN modele i četiri testna starenja.

8.3.2. Starenje zbog platiniranja litija

Kao što je diskutirano u potpoglavlju 8.2, LPL proces aktivira se vrlo rijetko, u samo 491 od ukupno 41.347 simuliranih opteretnih ciklusa. Zbog toga se modeliranju LPL-a, kao i u LASSO analizi, pristupa tako da se LR model

$$\Delta C_{LPL,i} = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_{M,LPL} x_{i13}, \quad (8.14)$$

gdje su x_{ij} izdvojene najsignifikantnije značajke LPL procesa, dane u tablici 8.4, uči samo na ciklusima kad je LPL aktivan, odnosno ciklusima za koje vrijedi $\Delta C_{LPL,i} \neq 0$.

Kako bi se mogla dobiti procjena ispunjenosti aktivacije LPL uvjeta, osim gubitka kapaciteta ΔC_{LPL} potrebno je modelirati i njegovu aktivaciju. U tu svrhu projektiran je klasifikator koji na temelju ulaznih značajki procjenjuje da li se u danom opteretnom ciklusu aktivirao LPL proces. Ako je procjena aktivacije potvrđna, $\hat{\Delta C}_{LPL}$ se proračunava na temelju LR modela, a ako nije, tada se postavlja $\hat{\Delta C}_{LPL} = 0$.

Klasifikator je projektiran u obliku neuronske mreže, koja je realizirana na isti način kao i u slučaju SEI modela u potpoglavlju 8.3, s tom razlikom što je količina uzoraka iz koje se računa gradijent funkcije cilja povećana sa 16 na 256 kako bi se povećala vjerojatnost da u

svakom uzroku tijekom treniranja bude barem jedan ciklus s aktiviranim LPL-om. Naime, budući da se radi o nebalansiranoj klasifikaciji (99% skupa podataka je dio jedne klase), preniska je vjerojatnost da će u 16 slučajno odabranih uzoraka biti odabran član rijetke klase. Također, razlikuje se i validacijski skup podataka, koji sada sadrži sljedeće simulacije iz tablice 8.1: v1 (13p), v4 (13p), v6 (23p) i v9 (13p). Ovo je promijenjeno kako bi se izjednačio broj aktivnih ciklusa po svim skupovima podataka (treniranje, validacija i testiranje), relativno u odnosu na njihovu veličinu.

Mreža je građena od ulaznog sloja sa 64 neurona, jednog skrivenog sloja s 512 neurona te izlaznog sloja s jednim neuronom i sigmoidnom aktivacijskom funkcijom. Dakle, klasifikator koristi sve 64 kandidirane značajke iz potpoglavlja 8.2. Prag odluke klasifikatora postavljen je na 0,5: kada je vrijednost izlaznog neurona veća od 0,5, klasifikator procjenjuje aktivan LPL, te obrnuto LPL proces je kvalificiran kao neaktivan za izlaznu vrijednost manju od 0,5. Nakon skrivenog sloja dodan je tzv. sloj za odbacivanje (eng. *dropout layer*), računalno efikasna metoda regularizacije koja pomaže u prevenciji prenaučivosti mreže [102]. Svaki neuron skrivenog sloja nakon kojeg se nalazi sloj za odbacivanje, ima određenu vjerojatnost da će biti zanemaren prilikom učenja. U ovom slučaju ta vjerojatnost postavljena je na 50%.

Rezultati klasifikatora, testiranog na ista četiri testna starenja kao i SEI model, dani su tzv. matricom zabune u tablici 8.5. Očekivano, daleko najviše je istinito negativnih rezultata jer za oko 99% skupa podataka vrijedi $\Delta C_{LPL,i} = 0$, tj. ne dolazi do aktivacije LPL učinka starenja. Preciznost (omjer istinito pozitivnih i svih procijenjeno pozitivnih rezultata) i opoziv (eng. *recall*; omjer istinito pozitivnih i svih stvarno pozitivnih) rezultata iznose 78%, odnosno 73%.

Tablica 8.5: Rezultati LPL klasifikatora u obliku tzv. matrice zabune dobivene na testnom skupu podataka.

		Predviđene oznake	
		0	1
Stvarne oznake	0	8362	20
	1	26	71

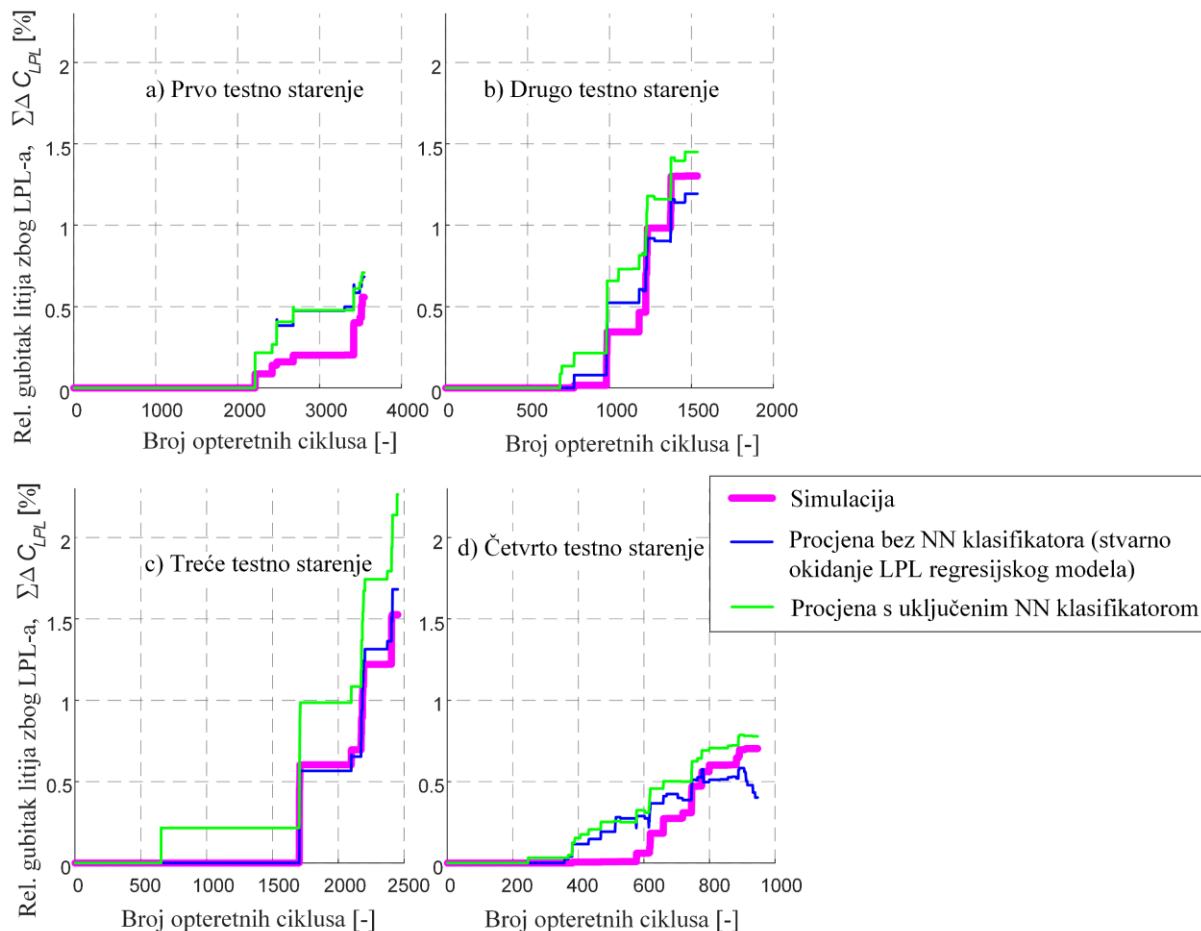
U slučaju pozitivnog izlaza klasifikatora, dakle procjene aktivnog LPL-a, potrebno je procijeniti i pad nabojskog kapaciteta u trenutnom opterećenom ciklusu uzrokovanog LPL procesom. U tu svrhu postavlja se LR model (8.14) te parametrira prema izrazu (8.3), koristeći skup podataka za učenje i validacijski skup. Pritom valja dodati kako, za razliku od pristupa u odjeljku 8.3.1, u ovom slučaju nije provedeno dodatno smanjenje broja značajki i to iz dva razloga: i) LASSO analiza već je reducirala broj značajki na dovoljno nizak broj (13

relevantnih značajki, vidi tablicu 8.4), te ii) mali broj opterećenih ciklusa uzrokuje osjetno smanjenje pouzdanosti LR modela LPL-a u odnosu na LR model SEI-a (usporedi slike 8.9 i 8.12). Jedna od najsignifikantnijih značajki LPL procesa je kumulativni rast SEI sloja (četvrti redak tablice 8.4), koja, kako je diskutirano u potpoglavlju 8.2, jedina nije temeljena na osnovnim vremenskim profilima iz kojih su konstruirane ostale značajke. To znači kako u stvarnoj primjeni nije direktno dostupna, nego ju je potrebno estimirati ili se može koristiti kumulativna suma izlaza SEI modela iz odjeljka 8.3.1. U ovom odjeljku, pak, koristi se kumulativna suma simuliranog SEI-a, odnosno precizna vrijednost te značajke, a to je napravljeno kako bi se eliminirao utjecaj pogreške SEI modela na pogrešku LPL modela. Drugim riječima, u ovom odjeljku LPL model analizira se zasebno, nezavisno od SEI modela iz prethodnog odjeljka, dok se njihova sprema u ukupan model starenja (dakle, korištenje izlaza SEI modela kao značajke LPL modela) daje u sljedećem potpoglavlju.

Na slici 8.19 dani su rezultati testiranja predloženog LPL modela za odabrane četiri testne simulacije starenja (tj. testni skup podataka). Plavom bojom prikazan je slučaj u kojem se postavljeni LR model evaluira stvarnim aktivacijama LPL-a, dok je zelenom bojom prikazan slučaj u kojem se postavljeni LR model okida izlazima NN klasifikatora (puni LPL model). Magenta bojom, pak, prikazan je referentni, simulirani pad kapaciteta zbog LPL-a. Za prvo i četvrto testno starenje (slike 8.19a i 8.19d) može se reći kako su pogreške modeliranja vrlo slične za slučajeve sa stvarnom aktivacijom i NN klasifikacijom, što sugerira da je LR model primarni uzrok pogreške u odnosu na simulirani pad kapaciteta (magenta liniju), a ne klasifikacija. S druge strane, veliku pogrešku modeliranja punog LPL modela na slici 8.19c očito uzrokuje lažno pozitivni izlaz klasifikatora malo nakon 500. opterećenog ciklusa. Dakle, ovdje se može reći kako je klasifikator primarni uzrok pogreški modeliranja, jer slučaj sa stvarnom aktivacijom (plava linija) dobro prati simulirani pad kapaciteta. No, i u ovom slučaju je moguć osjetan doprinos pogreške LR modela, koji možda procjenjuje prevelik pad kapaciteta za lažno pozitivnu aktivaciju NN klasifikatora. Konačno, u slučaju drugog testnog starenja sa slike 8.19b, oba slučaja otprilike podjednako griješe u modeliranju simuliranog odziva.

Temeljem prethodne diskusije relativno netočnih rezultata LR modela LPL-a sa slike 8.11, te dobrih rezultata NN klasifikatora iz tablice 8.5, može se zaključiti kako je LR model LPL-a primarni uzrok pogreški modeliranja simuliranog pada kapaciteta sa slike 8.19. Umjerene performanse LR modela LPL-a očekivano su povezane s činjenicom kako je LPL aktiviran u

samo 1% svih simulacija, odnosno samo 491 od ukupno 41.347 simuliranih opteretnih ciklusa bilo je dostupno za parametriranje LR modela (8.14).



Slika 8.19: Simulirani te estimirani (sa i bez NN klasifikatora) kumulativni relativni gubitak litija zbog LPL procesa za sve četiri testne simulacije starenja.

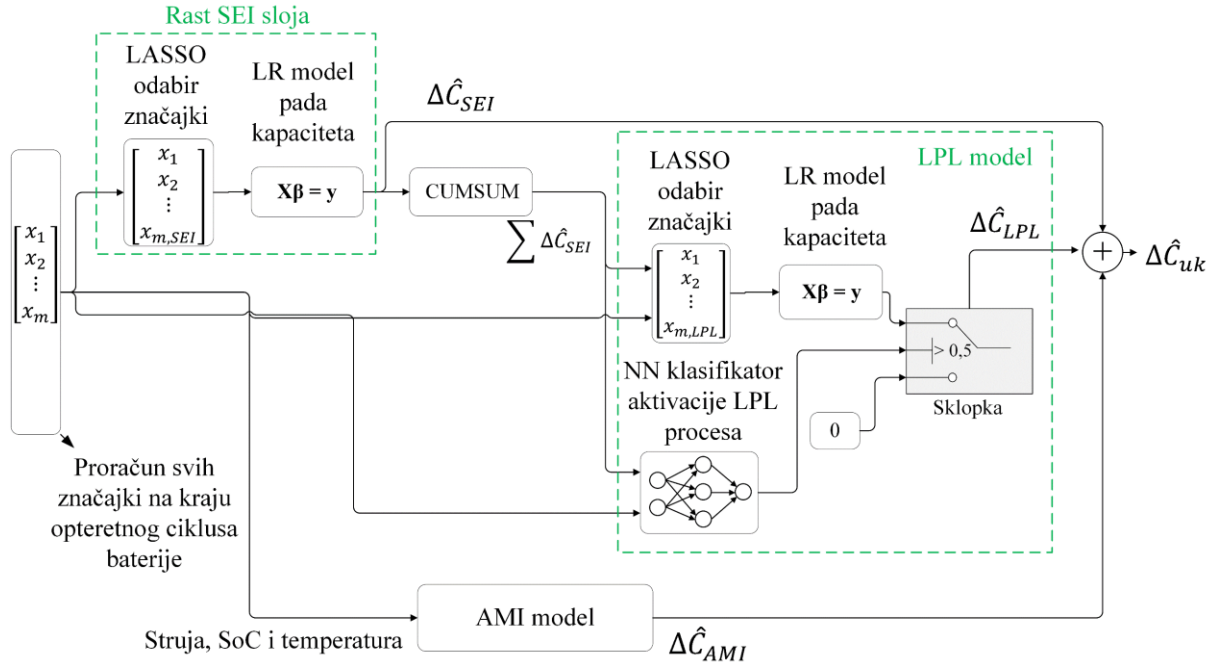
8.3.3. Ukupan model starenja

Predloženi ukupni model koji uključuje sve diskutirane procese starenja blokovski je prikazan na slici 8.20. Temeljni dijelovi modela su:

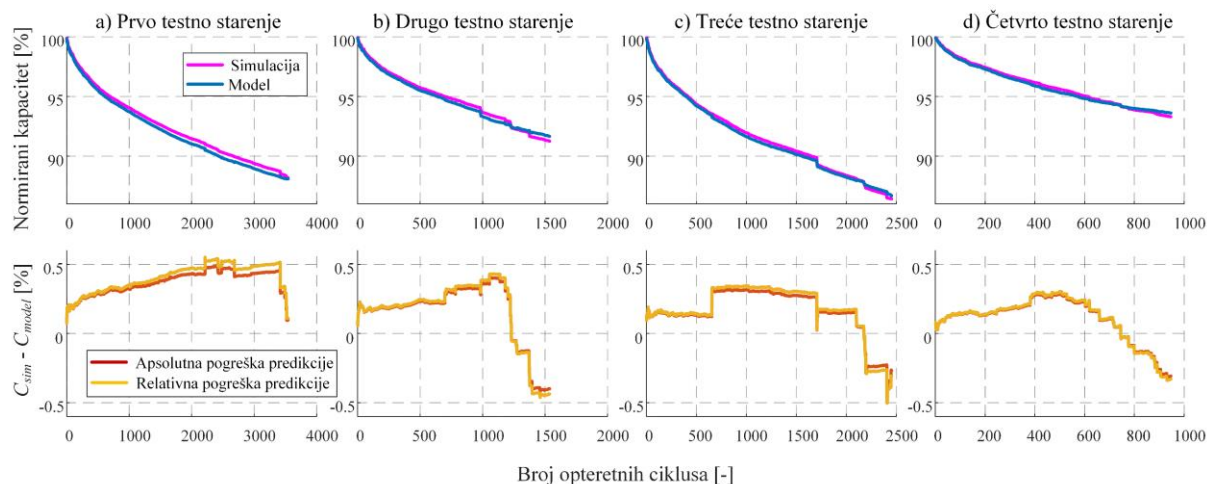
- Model SEI procesa, koji se sastoji od LR modela (8.7) s 13 najsignifikantnijih značajki iz tablice 8.3;
- Model LPL procesa, koji se sastoji od NN klasifikatora temeljenog na sve 64 kandidirane značajke, te LR modela sa svih 13 izdvojenih značajki iz tablice 8.4;
- Model AMI procesa, koji se usvaja u empirijskom obliku (3.32) kako je implementiran u simulacijskom okruženju GT-Autolion.

Za svaki opterećni ciklus baterije proračunava se skup od 64 kandidirane značajke iz poglavlja 8.2. Potom se odabranih 13 najrelevantnijih značajki za SEI proces (prvih 13 redaka iz tablice 8.3), zajedno s globalnom značajkom t_{uk} , koriste kao ulazi u LR model (8.7) kako bi se dobila procjena pada kapaciteta zbog SEI procesa u tekućem opterećnom ciklusu, $\Delta\hat{C}_{SEI}$. Kumulativna suma tog kapaciteta od početka životnog vijeka baterije, $\sum \Delta\hat{C}_{SEI}$, koristi se, zajedno sa ostalim odabranim značajkama iz tablice 8.4, za proračun pada kapaciteta zbog LPL-a u trenutnom opterećnom ciklusu, $\Delta\hat{C}_{LPL}$. Prethodno se sve kandidirane značajke koriste kao ulazi u NN klasifikator koji okida izvođenje LR modela LPL-a, odnosno računanje varijable $\Delta\hat{C}_{LPL}$. AMI model (3.32) koristi vremenske profile struje, SoC-a i temperature baterije za proračun pada kapaciteta $\Delta\hat{C}_{AMI}$. Konačno, izlazi sva tri modela zbrajaju se kako bi se dobio ukupan pad kapaciteta $\Delta\hat{C}_{uk}$.

Na slici 8.21 prikazan rezultat modeliranja spregnutih SEI i LPL modela, ponovno za ista četiri testna starenja. Apsolutne i relativne pogreške modeliranja nalaze se tijekom čitavog životnog vijeka za sva četiri testna starenja unutar $\pm 0,5\%$. Može se reći kako je to zadovoljavajuća greška predikcije starenja, odnosno da ukupan model starenja nije značajno utjecajan umjerenim performansama LPL modela. Naime, utjecaj LPL procesa značajno je manji od utjecaja SEI procesa, što se može vidjeti usporedbom ukupnog relativnog gubitka litija profila sa slika 8.5a i 8.5b.



Slika 8.20: Blokovska shema ukupnog modela starenja, koji sadrži spregnute modele SEI i LPL procesa, te empirijski AMI model.



Slika 8.21: Rezultati validacije ukupnog pada kapaciteta $\Delta\hat{C}_{uk}$: odzivi normiranog kapaciteta te apsolutnih i relativnih pogreški modeliranja preko cijelog skupa opteretnih ciklusa.

8.4. Zaključne napomene

Predložena metodologija podacima vođenog modeliranja starenja baterije temelji se na preciznim fizikalnim simulacijskim modelima procesa starenja. Pobuda takvih modela treba biti s jedne strane opsežna jer se radi o vrlo sporim procesima, a s druge strane mora vjerno predstavljati uvjete stvarne vožnje električnog vozila, odnosno terećenja njegove baterije. U tom smislu, predložen je i implementiran koncept izdvajanja mikrociklusa iz ograničenog skupa snimljenih voznih podataka, te njihovog kombiniranja u opsežne i vjerodostojne sintetičke cikluse. Pritom je kriterij izdvajanja mikrociklusa odabran tako da ima određenu fizikalnu pozadinu (npr. baterija je relaksirana na krajevima mikrociklusa), ali i da generira čim više mikrociklusa za razne radne parametre i uvjete. Sistematičniji pristup sintezi opteretnih ciklusa mogao bi biti uspostavljen po uzoru na sintezu voznih ciklusa primjenom postupka Markovljevihi lanaca [103], gdje bi parovi struje i temperature baterije (te eventualno njihovih vremenskih derivacija) bili ekvivalentni brzini i akceleraciji vozila kao stanjima Markovljevog lanca. Nadalje, korištena metoda sinteze u obzir uzima samo dio opterećenog ciklusa koji se odnosi na pražnjenje baterije, dok se punjenje simulira. Naime, razmatrani električni moped puni se uvijek u vrlo sličnim uvjetima i jednakim profilima struje/snage punjenja, pa su parametri simuliranog punjenja (snaga, temperatura i maksimalni napon) u ovom radu postavljeni na snimljene vrijednosti ili pak nasumično perturbirani između očekivanih realističnih krajnjih vrijednosti kako bi se pokrio širi opseg rada karakterističan za električne automobile. U slučaju dostupnosti većeg broja eksperimentalnih podataka različitih uvjeta i profila punjenja, daljnji rad mogao bi sistematičnije pristupiti sintezi i tog dijela

opteretnog ciklusa, na sličan način kao i dijela pražnjenja. Nadalje, punjenje je simulirano na konstantnoj temperaturi, čiji odabir je prikazan u tablici 8.1. S obzirom da GT-Autolion, programski alat korišten za simulaciju starenja, sadrži i toplinski model ćelije, on se može podesiti s obzirom na snimljenu dinamiku zagrijavanja baterije mopeda tijekom punjenja (vidi sliku 4.2b), te spregnuti s modelom ćelije kako bi se dobili realističniji toplinski uvjeti tijekom punjenja.

Za potrebe modeliranja SEI i LPL procesa starenja kandidiran je širok skup od 48, odnosno 64 značajke opteretnih ciklusa, koje održavaju temeljne veličine baterije i vozila, te neke njihove linearne i nelinearne kombinacije koje imaju fizikalnu pozadinu vezanu uz procese unutar ćelije. Iz kandidiranog skupa potom su LASSO regresijskom analizom izdvojene statistički signifikantne značajke za oba razmatrana procesa. Dominantna globalna dinamika SEI procesa uzeta je u obzir tako da se model temeljen na lokalnim značajkama modulira globalnom značajkom korijenja ukupnog proteklog vremena svih ciklusa tj. ukupnog vremena simulacije. Time LASSO analiza ne gubi na interpretabilnosti, a model procesa i dalje ostaje linearan u parametrima. Daljnjom LASSO analizom modela na testnim podacima, skup izdvojenih značajki dodatno je sužen na 13 najsignifikantnijih značajki, među kojim one najrelevantnije uključuju vrijeme trajanja ciklusa, srednji napon polarizacije i srednju temperaturu baterije. SEI proces potom je modeliran i nelinearnom regresijom, koristeći unaprijednu neuronsku mrežu s dva skrivena sloja i ukupno 160 neurona. Pokazalo se kako mreža može naučiti i razdvojiti spomenutu globalnu dinamiku od lokalnih značajki bez modulacije i na testnom skupu podataka pokazati osjetno bolje performanse od modela dobivenog linearnom regresijom. No, u modeliranju kumulativnog pada kapaciteta (tj. pada kapaciteta nakon posljednjeg ciklusa), LR model se pokazao jednako kvalitetan kao i NN model te mu se daje prednost, zbog njegove jednostavnosti i interpretabilnosti.

Za razliku od SEI procesa koji je aktivan tijekom čitavog životnog vijeka baterije, može se reći kako LPL proces ima impulsan karakter uz aktivaciju u funkciji značajki opteretnih ciklusa baterije. K tome, u uvjetima snimljenih vožnji i stvarnih, konzervativnih profila punjenja, ovaj proces javlja se vrlo rijetko. Iz tog razloga provedene su dodatne simulacije s pojačanim punjenjem kako bi se jače pobudio ovaj proces, a izdvajanje značajki i učenje dobivenog modela provedeno je samo za cikluse s aktiviranim LPL-om. Bez obzira na oskudan skup podataka i posljedično linearnu regresiju umjerene točnosti, LASSO analiza ispravno je izdvojila značajke napona i temperature punjenja te kumulativnog utjecaja SEI procesa kao najsignifikantnije. S obzirom da je model naučen samo u ciklusima aktivnog

LPL-a, potrebno je dodatno modelirati i njegovu aktivaciju. To je postignuto projektiranjem klasifikatora temeljenog na neuronskoj mreži s jednim skrivenim slojem i 512 neurona, s ulazima koji se sastoje od sve 64 kandidirane značajke. Rezultati testiranja cijelog LPL modela sugeriraju kako je netočnost linearne regresije dominantniji uzročnik pogreški predviđanja modela u odnosu na netočnost klasifikacije. Daljnji rad u ovom smjeru svakako treba počivati na kvalitetnijoj simulacijskoj pobudi LPL procesa, što se može postići većim udjelom takvih simulacijskih scenarija u ukupnom skupu podataka ili korištenjem stvarnih podataka koji uključuju brzo punjenje i/ili niske temperature punjenja. LPL će i tada vjerojatno ostati rijedak proces u odnosu na skup svih ciklusa, odnosno skup podataka za učenje podataka ostat će neuravnotežen. Klasifikator se stoga može unaprijediti nekom od metoda sinteze podataka klase koja se rijetko pojavljuje. Često korištena metoda kod takvih problema jest tehnika sintetičkog preuzorkovanja manjinske klase (eng. *Synthetic Minority Oversampling Technique*, SMOTE) [104]. SMOTE se temelji na interpolaciji stvarnih točaka manjinske klase u geometrijskom prostoru kojeg raspoređuje sve korištene značajke. Drugi popularan pristup neuravnoteženoj klasifikaciji je skaliranje težina manjinske klase prilikom treniranja neuronske mreže, čime se smanjuje broj lažno negativnih rezultata (povećava se opoziv), ali i povećava broj lažno pozitivnih (smanjuje preciznost) [105]. Konačno, moguć pristup može biti i razdvajanje klase aktivnog LPL-a: slabi LPL koji bi se mogao ignorirati i jači LPL koji bi onda jedini aktivirao linearni model LPL-a.

Ograničenje predložene metodologije modeliranja starenja jest oslanjanje na simulacijske modele. Iako se radi o detaljnim fizikalnim modelima, moguće je da se ovim pristupom u određenoj mjeri izostave ili pojednostavljeno opišu potencijalno utjecajni učinci stvaranja SEI sloja i platiniranja litija, ali i učinci ostalih procesa starenja. Pritom je manje vjerojatna prisutnost značajnije nemodelirane dinamike SEI i LPL procesa, ali ostali (nemodelirani) procesi starenja, poput izolacije aktivnog materijala (koja je u ovom radu modelirana samo empirijski i samo za anodu) mogu imati nezanemariv utjecaj. Ukoliko ne postoje pouzdani simulacijski modeli tih procesa, oni se mogu modelirati približnim empirijskim modelima (slično AMI modelu iz ovog rada). Ti modeli mogli bi se podesiti ako bi bio dostupan puni skup eksperimentalno snimljenih podataka starenja baterije. U slučaju dostupnosti punih eksperimentalnih podataka starenja, odnosno profila identificiranog pada kapaciteta baterije, ti profili mogu se koristiti za identifikaciju i podešavanje parametara SEI i LPL fizikalnih simulacijskih modela. Sve pogreške modeliranja mogu se potom pokušati pokriti podešavanjem empirijskih modela starenja, poput predstavljenog modela AMI procesa.

Nakon podešavanja simulacijskih modela, može se ponovno primijeniti predložena metodologija temeljena na simulaciji starenja, koja pruža mogućnost modeliranja starenja na rezoluciji svakog opterećenog ciklusa, a ujedno ima i eksperimentalnu pozadinu.

9. Zaključak

U prvom dijelu rada opisan je temeljni postupak projektiranja ćelija litij-ionskih baterija, koji je primijenjen na tri komercijalno najzastupljenija tipa litij-ionskih ćelija s obzirom na materijale anode, odnosno katode: C-NMC, C-LFP i LTO-NMC. Projektirane ćelije potom su implementirane u simulacijskom alatu GT-Autolion, koji omogućava simulaciju visokopreciznih fizikalnih (tj. elektrokemijskih) modela punog reda, uključujući i modele starenja, te sadrži opsežnu bazu eksperimentalnih podataka potrebnih za parametriranje takvih modela. Ovim pristupom projektirane su virtualne ćelije koje su u ostatku rada korištene u dijelovima u kojima potrebne podatke nije bilo moguće dobiti eksperimentalnim putem zbog kompleksnosti i prije svega vremenske zahtjevnosti mjerenja. Simulacija postupka elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) korištena je za validacijsku analizu nekoliko karakterističnih modela u obliku nadomjesnog električnog kruga (eng. *Equivalent-Circuit Model*, ECM), nakon čega je, za potrebe razvoja estimacijskih algoritama u ostatku rada, odabran ECM prvog reda. Nadalje, opisana su tri glavna procesa starenja litij-ionskih ćelija s grafitnom anodom: i) stvaranje sloja materijala na sučelju čvrste tvari i elektrolita (eng. *Solid-Electrolyte Interphase*, SEI), ii) platiiranje litija (eng. *Lithium plating*, LPL), te iii) izolacija aktivnog materijala (eng. *Active Material Isolation*, AMI). Prva dva procesa opisana su fizikalnim modelima punog reda, dok je za AMI dan jednostavni empirijski model iz literature. Simulacijom projektirane C-NMC ćelije ilustrirane su glavne karakteristike triju procesa starenja. SEI proces dominantan je u početku životnog vijeka i pozitivno koreliran s temperaturom, dok se LPL javlja impulsno u kasnijim fazama životnog vijeka, autokatalitične je prirode što može uzrokovati ubrzanje i nelinearni profil starenja, negativno je koreliran s temperaturom te je najznačajniji tijekom punjenja na visokim vrijednostima SoC-a. AMI model, s druge strane, nema globalnu dinamiku, odnosno jednako je aktivan tijekom cijelog životnog vijeka, a uvjetovan je razinom strujnog opterećenja i stanjem napunjenosti baterije (točnije, stehiometrijskim omjerom elektrode za koju se modelira, u ovom slučaju anode).

Polazišna točka razvoja sveukupnog estimacijskog algoritma bilo je postavljanje dualnog estimatora stanja (SoC i struja i_p) i impedancijskih parametara ECM-a (R_s , R_p i C_p), temeljenog na dualnom proširenom Kalmanovom filtru (eng. *Dual Extended Kalman Filter*, DEKF). Prethodno je provedena je analiza osmotrivosti impedancijskih parametara temeljem

postavljanja matrica osmotrivosti za razne karakteristične podskupove estimacijskih parametara. Kako bi se, pored apsolutne osmotrivosti, mogle usporediti i relativne osmotrivosti pojedinih parametara, predloženo je i računanje indeksa osmotrivosti temeljem recipročne vrijednosti uvjetovanosti odgovarajućih matrica. Pokazalo se kako pojedinačni impedancijski parametri nisu osmotrivi tijekom duljih perioda konstantne struje, što implicira neosmotrivost tijekom faze punjenja baterije. Ipak, ukupni omski otpor $R_s + R_p$ jest osmotriv, te je primjerice tijekom punjenja moguće estimirati ukupni otpor $R_{DC} = R_s + R_p$. U fazi pražnjenja baterije, tj. vožnje, strujna pobuda baterije je bogatija i sva tri impedancijska parametra općenito pokazuju određenu razinu osmotrivosti. Otpor R_s pokazuje uvjerljivo najveću osmotrivost, dok je polarizacijski kapacitet C_p najslabije osmotriv i to samo tijekom polarizacijskih prijelaznih pojava.

Svi nalazi analize osmotrivosti simulacijski su potvrđeni izvođenjem polaznog DEKF-a. Rezultati estimatora općenito su pokazali vrlo dobro praćenje sva tri impedancijska parametra te preciznu estimaciju SoC-a. Međutim, polazni DEKF je hipotetski bio parametriran vrlo preciznom oglednom tablicom $OCV(SoC)$ karakteristike, a koja se u stvarnosti mijenja s temperaturom i starenjem što, kako je pokazano, osjetno narušava kvalitetu estimacije DEKF-a. Stoga je predloženo proširenje parametarskog dijela DEKF-a estimacijom parametara regresijskog modela $OCV(SoC)$ karakteristike. Dodatno, predložen je i adaptacijski mehanizam jednokratnog povećanja elemenata odgovarajuće podmatrice kovarijanci procesnog šuma, koje se provodi na počecima punjenja i prvog motorskog terećenja nakon završetka punjenja, kako bi se estimacija OCV-a adaptirala na efekt histereze $OCV(SoC)$ karakteristike. Potom su simulacijski uspoređeni prošireni i polazni DEKF, a rezultati su pokazali kvalitetniju estimaciju SoC-a i impedancijskih parametara, potvrđujući time potrebu za estimacijom parametara $OCV(SoC)$ karakteristike u stvarnom vremenu. Konačno, prošireni DEKF ispitan je i eksperimentalno na snimljenim podacima s električnog mopeda, a rezultati su pokazali dobro slijeđenje identificiranih profila parametara za koje su ti profili bili poznati ili određeni identifikacijom van stvarnog vremena, te očekivane korelacije svih estimiranih parametara s temperaturom baterije.

Zbog vrlo spore dinamike promjene nabojskog kapaciteta baterije, taj parametar estimira se na nekoliko redova veličine sporijoj vremenskoj skali od estimatora SoC-a i impedancijskih ostalih parametara ECM-a, u ovom slučaju prethodno predstavljenog DEKF-a. Također, s obzirom na izraženu nelinearnost modela kapaciteta baterije, spori estimator izveden je

Kalmanovim filtrom temeljenim na sigma točkama (eng. *Sigma-Point Kalman Filter*, SPKF). Temeljni problem ukupne strukture estimatora povezan je s činjenicom kako izlaznu varijablu modela kapaciteta baterije predstavlja SoC baterije, a on se ne mjeri kao što je to slučaj u klasičnom filtriranju, nego estimira brzim estimatorom. To onemogućava jednostavnu parametrizaciju varijance 'mjernog' šuma sporog estimatora, jer to u ovom slučaju nije mjerni šum, nego estimirana varijanca SoC-a. Nadalje, pokazano je da brzi estimator u predloženoj strukturi dualne estimacije, s impedancijskim parametrima modeliranim slučajnim hodom, prilikom estimacije varijance SoC-a ne uzima u obzir nesigurnost estimacije parametara ECM-a koja može prouzročiti pogrešku estimacije SoC-a. S druge strane, dio brzog estimatora koji sadrži model SoC-a definiran je putem kapaciteta, pa greška u estimaciji kapaciteta utječe na kvalitetu estimacije brzog estimatora. Dakle, brzi i spori estimator u punoj su sprezi. Kako bi se osigurao usklađeni rad oba estimatora, predložen je i detaljno matematički formuliran mehanizam adaptivne sprege brzog i sporog estimatora, koji se sastoji od dva temeljna dijela:

- adaptacije varijance mjernog šuma sporog estimatora procijenjenom varijancom SoC-a, koja uključuje i procjenu doprinosa estimiranih nesigurnosti svih estimiranih parametara ECM-a; te
- adaptacije dijela varijance procesnog šuma brzog estimatora estimiranom varijancom kapaciteta baterije, dobivenom na strani sporog estimatora.

Prvi dio mehanizma pruža sporom estimatoru preciznu informaciju o pouzdanosti estimacije SoC-a, koja uključuje i utjecaj impedancijskih parametara. Spori estimator time usporava dinamiku estimiranog kapaciteta u uvjetima slabije osmotrivosti brzog estimatora te tako smanjuje oscilacije i pogrešku u ustaljenom stanju estimirane srednje (očekivane) vrijednosti kapaciteta. Drugi dio mehanizma adaptivne sprege pruža pak brzom estimatoru informaciju o nesigurnosti trenutno estimiranog kapaciteta. S obzirom da se model SoC-a unutar DEKF-a temelji na tzv. brojanju naboja (odnosno, integraciji snimljene struje), u uvjetima velike nesigurnosti estimacije kapaciteta taj model može davati neprecizne estimate. U takvim uvjetima, predložena adaptacija djeluje na DEKF automatskim povećanjem Kalmanovog pojačanja, odnosno pomakom „balansa“ estimacije s mjerene struje (modela SoC-a) ka mjerenom naponu. Simulacijski je pokazano kako ovaj dio sprege najviše utjecaja ima prilikom pokretanja estimatora u prisustvu pogreške početnog stanja kapaciteta. S adekvatnom povratnom informacijom o nesigurnosti poznavanja kapaciteta, brzi estimator

automatski odgađa primjenu modela SoC-a, odnosno „dozvoljava“ dovoljno vremena sporom estimatoru da konvergira ka stvarnom kapacitetu. Time se ubrzava konvergencija estimirane srednje vrijednosti kapaciteta u odnosu na slučaj bez uključenog ovog dijela adaptivne sprege.

Adaptivno spregnuti estimator potom je ispitan u uvjetima starenja baterije, koji su simulirani terećenjem virtualne ćelije s uključenim fizikalnim modelom rasta SEI sloja. Rezultati su pokazali kako estimirana srednja vrijednost kapaciteta dobro slijedi pad kapaciteta uslijed starenja, a pogreška estimacije ostaje unutar ili vrlo blizu granica intervala pouzdanosti. K tome, potvrđeno je dobro praćenje starenjem uzrokovanog porasta serijskog otpora R_s , odnosno pomaka profila tog otpora u funkciji SoC-a prema višim vrijednostima tijekom trajanja simulacije. Estimator kapaciteta provjeren je i na eksperimentalnim podacima, gdje se potvrdila kvaliteta estimacije kapaciteta iz simulacije u pogledu brze konvergencije iz netočnog početnog stanja i niske pogreške u stacionarnom stanju (estimirana srednja vrijednost kapaciteta nalazi se unutar jedne standardne devijacije mjerenog kapaciteta baterije mopedu).

Konačno, simulirana je i struktura ukupnog estimatora, u kojoj je brzi estimator izveden s predloženim proširenjem, odnosno estimacijom regresijskih parametara $OCV(SoC)$ karakteristike. Time se estimiraju sva stanja i parametri ECM-a, odnosno niti jedan parametar nije unaprijed zadan kao referentna točka. Drugim riječima, ne postoji samo jedna kombinacija estimiranih parametara koja će minimizirati estimirani izlazni napon baterije, pa različitim podešenjima početne varijance kapaciteta sporog estimatora, on može konvergirati ka bilo kojem iznosu kapaciteta ovisno o početnom parametru $\hat{P}_C(0)$. No, brzi estimator reagira kompenzacijom „širine“ $OCV(SoC)$ karakteristike čime zadržava točnost estimacije OCV -a u vremenskoj domeni, a time i SoC -a te impedancijskih parametara, a u konačnici i izlaznog napona. Iako opisani nedostatak konvergencije estimiranog kapaciteta ka njegovoj stvarnoj vrijednosti na prvi pogled čini ovakvu strukturu estimatora nepraktičnom, činjenica kako estimator kapaciteta ne divergira niti oscilira, te kako se zadržava točnost brzog estimatora, otvara mogućnost primjeni takvog estimatora. K tome, u uvjetima starenja, odnosno pada kapaciteta, moguće je da bi ovakav estimator mogao pratiti *relativni* pad kapaciteta, slično kao što je pokazano za estimator bez proširenja DEKF-a estimacijom $OCV(SoC)$ karakteristike.

U posljednjem dijelu rada predložena je metoda podacima vođenog modeliranja starenja litij-ionske baterije električnog vozila, koja se temelji na eksperimentalno snimljenim ulaznim

podacima baterije (struji i temperaturi) te precizno simuliranoj dinamici starenja unutar GT-Autolion simulacijskog okruženja. Snimljeni podaci obuhvaćaju skoro 10.000 km gradskih vožnji električnog mopeda tijekom svih godišnjih doba i raznih uvjeta vožnje. U svrhu postizanja različitih profila starenja, snimljeni ciklusi prvo su podijeljeni na mikrocikluse koji su potom slučajno perturbirani (s određenim realnim fizikalnim ograničenjima) kako bi se dobio velik skup sintetičkih opterećnih ciklusa. Dobiveni ciklusi iskorišteni su za 21 simulaciju punog starenja virtualne baterije u dvije konfiguracije ćelija (sa 13 odnosno 23 reda serijski spojenih ćelija) s uključenim simulacijskim modelima SEI, LPL i AMI procesa starenja. Temeljem snimljenih i simuliranih profila kandidiran je širok skup od ukupno 64 statističke značajke opterećnih ciklusa. Korištenjem LASSO regresijske analize, u kojoj se modelira promjena kapaciteta na kraju svakog ciklusa, iz tog skupa potom je izdvojeno po 13 statistički signifikantnih značajki linearnih regresijskih (LR) modela SEI i LPL procesa. Pritom je LR model SEI procesa prethodno moduliran globalnom značajkom ukupnog proteklog vremena životnog vijeka baterije, čime se kompenzira globalna dinamika SEI sloja i olakšava LASSO analiza, a model ne gubi na interpretabilnosti. Kod SEI procesa kao najutjecajnije značajke pokazale su se ukupno vrijeme trajanja ciklusa, srednji napon polarizacije i srednja temperatura ciklusa, dok su kod LPL procesa to srednja temperatura, maksimalni napon i naboj tijekom punjenja, te kumulativni učinak SEI procesa.

Regresijski model rasta SEI sloja pokazuje visoku točnost za odabranih 13 značajki. Kao dodatna potvrda kvalitete modeliranja, provedena je i tvorba nelinearnog regresijskog modela primjenom umjetnih neuronskih mreža (NN) i uključivanja svih kandidiranih značajki kao ulaza modela. Ultimativne generalizacijske sposobnosti neuronske mreže omogućile su NN modelu da nauči i adekvatno modelira globalnu dinamiku s obzirom na ukupno proteklo vrijeme, bez eksplicitne modulacije kao u slučaju LR modela. Konačno, NN model pokazao je nešto veću točnost modeliranja kumulativne promjene kapaciteta baterije na testnim starenjima, no ne toliko veću da bi opravdao povećanje složenosti i manjak interpretabilnosti NN modela u odnosu na LR model.

Za razliku od SEI sloja koji se kontinuirano stvara i raste tijekom životnog vijeka baterije, plitiranje litija događa se u rijetkim diskretnim vremenskim intervalima primarno povezanim s uvjetima punjenja na niskim temperaturama, velikim strujama te visokim vrijednostima SoC-a tj. napona baterije. LASSO regresijska analiza stoga je provedena samo na ciklusima za koje je LPL proces aktiviran. Pritom se LPL aktivacija ostvaruje klasifikatorom temeljenim na neuronskoj mreži (NN klasifikator), koji temeljem svih kandidiranih značajki procjenjuje

je li u datom ciklusu LPL aktivan ili ne. Na četiri testne simulacije starenja provjerene su dvije karakteristične verzije LPL modela: LR model sa idealiziranom (stvarnom) aktivacijom preuzetom iz simulacije, te LR model pogonjen na ulazu s NN klasifikatorom. U dva testna starenja pogreške modeliranja bile su gotovo jednake za oba slučaja, sugerirajući kako su one poglavito uzrokovane netočnim LR modelom, a manje pogreškama klasifikacije. Konačan model starenja sadrži spregnute SEI i LPL modele, gdje se kumulativna suma izlaza SEI modela koristi kao jedna od značajki LPL modela (i u NN klasifikatoru i u LR dijelu). K tome, konačan model sadrži i empirijski AMI model. Rezultati validacije ukupnog modela pokazali su kako je pogreška modeliranja ukupnog pada kapaciteta unutar $\pm 0,5\%$ za na sva četiri testna starenja.

Mogućnosti budućeg rada diskutirane su u zaključnim razmatranjima pojedinog poglavlja, a ovdje se navode samo u glavnim odrednicama. U budućem radu vezanom uz estimaciju varijabli stanja, bilo bi zanimljivo istražiti korištenje drugačijih regresijskih OCV(*SoC*) modela u proširenom DEKF-u, koji bi omogućili primjenu tog estimatora i na ostale tipove ćelija, poput LPL tipa koji je karakteriziran ravnom OCV karakteristikom u širokom rasponu *SoC*-a. Nadalje, cjelokupni estimator svih stanja i parametara, uključujući OCV i kapacitet, trebao bi se ispitati i po potrebi doraditi u uvjetima promjenjivog kapaciteta, dakle u punom životnom vijeku baterije. Konačno, predlaže se da buduće istraživanje na području podacima vođenog modeliranja starenja krene od ponavljanja trenutnih simulacijskih scenarija kako bi se povećao skup podataka za učenje LR modela LPL procesa, te razmatranju naprednijih metoda sinteze opterećenih ciklusa, poput Markovljevih lanaca.

Temeljem izloženog, mogu se izdvojiti sljedeći znanstveni doprinosi doktorskog rada:

- Robustan algoritam istovremene estimacije stanja napunjenosti i preostalog kapaciteta baterije malog električnog vozila, koji zadržava točnost tijekom cijelog životnog vijeka baterije u uvjetima stvarne vožnje.
- Metoda izdvajanja statističkih značajki opterećenih ciklusa koje dominantno utječu na starenje baterije malog električnog vozila u uvjetima stvarne vožnje.
- Podacima vođen model starenja baterije električnog vozila temeljen na izdvojenim statističkim značajkama opterećenih ciklusa te estimiranim varijablama stanja baterije.

Literatura

- [1] A. Manthiram, “A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020.
- [2] J. Xie and Y. C. Lu, “A retrospective on lithium-ion batteries,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 9–12, 2020.
- [3] “Trends and developments in electric vehicle markets.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021/trends-and-developments-in-electric-vehicle-markets>. [Accessed: 26-Apr-2022].
- [4] Y. Baik, R. Hensley, P. Hertze, and S. Knupfer, “Making electric vehicles profitable McKinsey Center for Future Mobility Making electric vehicles profitable,” *McKinsey Co.*, no. March, 2019.
- [5] “This is it: the 1,000km-range Mercedes Vision EQXX.” [Online]. Available: <https://www.topgear.com/car-news/electric/it-1000km-range-mercedes-vision-eqxx>. [Accessed: 27-Apr-2022].
- [6] M. Anderman, “2025 xEV Battery Characteristics An Extract from The xEV Industry Insider Report (presented at AABC Europe 2019),” 2019.
- [7] W. Waag, C. Fleischer, and D. U. Sauer, “Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles,” *J. Power Sources*, vol. 258, pp. 321–339, 2014.
- [8] G. L. Plett, “Equivalent-Circuit Cell Models, lecture slides,” 2014.
- [9] G. L. Plett, *Battery Management Systems, Volume II: Equivalent-Circuit Methods*. Artech House, 2016.
- [10] J. Keil and A. Jossen, “Electrochemical Modeling of Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 11, p. 110535, 2020.
- [11] G. L. Plett, *Battery Management Systems, Volume I: Battery Modeling*. Artech House, 2015.
- [12] Y. Li *et al.*, “Data-driven health estimation and lifetime prediction of lithium-ion batteries: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, no. April, 2019.
- [13] D. A. Howey *et al.*, “Free Radicals: Making a Case for Battery Modeling,” *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 29, no. 4, pp. 30–34, 2020.
- [14] J. Schmalstieg, C. Rahe, M. Ecker, and D. U. Sauer, “Full cell parameterization of a high-power lithium-ion battery for a physico-chemical model: Part I. Physical and electrochemical parameters,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. A3799–A3810, 2018.
- [15] H. Tu, S. Moura, Y. Wang, and H. Fang, “Integrating Physics-Based Modeling with Machine Learning for Lithium-Ion Batteries,” *arXiv:2003.04919 [physics, stat]*, 2021.
- [16] R. Drummond, A. M. Bizeray, D. A. Howey, and S. R. Duncan, “A Feedback Interpretation of the Doyle-Fuller-Newman Lithium-Ion Battery Model,” *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, vol. 28, no. 4, pp. 1284–1295, 2020.

-
- [17] M. Guo, G. Sikha, and R. E. White, "Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 2, p. A122, 2011.
- [18] A. M. Bizeray, J. H. Kim, S. R. Duncan, and D. A. Howey, "Identifiability and Parameter Estimation of the Single Particle Lithium-Ion Battery Model," *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, vol. PP, pp. 1–16, 2018.
- [19] S. G. Marquis, V. Sulzer, R. Timms, C. P. Please, and S. J. Chapman, "An Asymptotic Derivation of a Single Particle Model with Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 15, pp. A3693–A3706, 2019.
- [20] A. Aitio, S. G. Marquis, P. Ascencio, and D. Howey, "Bayesian parameter estimation applied to the Li-ion battery single particle model with electrolyte dynamics," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 53, no. 2, pp. 12497–12504, 2020.
- [21] A. Rodríguez and G. L. Plett, "Controls-oriented models of lithium-ion cells having blend electrodes. Part 2: Physics-based reduced-order models," *J. Energy Storage*, vol. 11, pp. 219–236, 2017.
- [22] J. L. Lee, A. Chemistruck, and G. L. Plett, "One-dimensional physics-based reduced-order model of lithium-ion dynamics," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 430–448, 2012.
- [23] A. Rodríguez and G. L. Plett, "Controls-oriented models of lithium-ion cells having blend electrodes. Part 1: Equivalent circuits," *J. Energy Storage*, vol. 11, pp. 162–177, 2017.
- [24] W. Waag, S. Käbitz, and D. U. Sauer, "Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application," *Appl. Energy*, vol. 102, pp. 885–897, 2013.
- [25] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D. U. Sauer, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5349–5356, 2011.
- [26] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, and M. Pecht, "A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 390, no. February, pp. 286–296, 2018.
- [27] T. Wada, Y. Wang, P. V. Orlik, Z. Sahinoglu, G. O. Sahinoglu, and M. Pajovic, "Battery State-of-Charge Estimation Based on Regular/Recurrent Gaussian Process Regression," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 65, no. 5, pp. 4311–4321, 2017.
- [28] X. Hu, S. E. Li, and Y. Yang, "Advanced Machine Learning Approach for Lithium-Ion Battery State Estimation in Electric Vehicles," *IEEE Trans. Transp. Electr.*, vol. 2, no. 2, pp. 140–149, 2016.
- [29] W. He, N. Williard, C. Chen, and M. Pecht, "State of charge estimation for Li-ion batteries using neural network modeling and unscented Kalman filter-based error cancellation," *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, vol. 62, pp. 783–791, 2014.
- [30] X. Chen, H. Lei, R. Xiong, W. Shen, and R. Yang, "A novel approach to reconstruct open circuit voltage for state of charge estimation of lithium ion batteries in electric vehicles," *Appl. Energy*, vol. 255, no. 5, p. 113758, 2019.
- [31] R. Yang, R. Xiong, H. He, H. Mu, and C. Wang, "A novel method on estimating the degradation and state of charge of lithium-ion batteries used for electrical vehicles," *Appl. Energy*, vol. 207, pp. 336–345, 2017.
- [32] B. Haus and P. Mercorelli, "Polynomial Augmented Extended Kalman Filter to

-
- Estimate the State of Charge of Lithium-Ion Batteries,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 69, no. 2, pp. 1452–1463, 2020.
- [33] S. Tong, M. P. Klein, and J. W. Park, “On-line optimization of battery open circuit voltage for improved state-of-charge and state-of-health estimation,” *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 416–428, 2015.
- [34] W. Waag and D. U. Sauer, “Adaptive estimation of the electromotive force of the lithium-ion battery after current interruption for an accurate state-of-charge and capacity determination,” *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 416–427, 2013.
- [35] G. L. Plett, “Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs - Part 3. State and parameter estimation,” *J. Power Sources*, vol. 134, no. 2, pp. 277–292, 2004.
- [36] G. L. Plett, “Sigma-point Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs. Part 2: Simultaneous state and parameter estimation,” *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 1369–1384, 2006.
- [37] M. Ye, H. Guo, R. Xiong, and H. Mu, “An Online Model-based Battery Parameter and State Estimation Method Using Multi-scale Dual Adaptive Particle Filters,” *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 4549–4554, 2017.
- [38] S. Atalay, M. Sheikh, A. Mariani, Y. Merla, E. Bower, and W. D. Widanage, “Theory of battery ageing in a lithium-ion battery: Capacity fade, nonlinear ageing and lifetime prediction,” *J. Power Sources*, vol. 478, p. 229026, 2020.
- [39] A. Smiley and G. L. Plett, “An adaptive physics-based reduced-order model of an aged lithium-ion cell, selected using an interacting multiple-model Kalman filter,” *J. Energy Storage*, vol. 19, no. June, pp. 120–134, 2018.
- [40] G. L. Plett, “Recursive approximate weighted total least squares estimation of battery cell total capacity,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2319–2331, 2011.
- [41] Z. Wei, J. Zhao, D. Ji, and K. J. Tseng, “A multi-timescale estimator for battery state of charge and capacity dual estimation based on an online identified model,” *Appl. Energy*, vol. 204, pp. 1264–1274, 2017.
- [42] Z. Wei, F. Leng, Z. He, W. Zhang, and K. Li, “Online state of charge and state of health estimation for a lithium-ion battery based on a data-model fusion method,” *Energies*, vol. 11, no. 7, 2018.
- [43] R. Xiong, F. Sun, Z. Chen, and H. He, “A data-driven multi-scale extended Kalman filtering based parameter and state estimation approach of lithium-ion polymer battery in electric vehicles,” *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 463–476, 2014.
- [44] N. Wassiliadis *et al.*, “Revisiting the dual extended Kalman filter for battery state-of-charge and state-of-health estimation: A use-case life cycle analysis,” *J. Energy Storage*, vol. 19, no. June, pp. 73–87, 2018.
- [45] C. Yang, X. Wang, Q. Fang, H. Dai, Y. Cao, and X. Wei, “An online SOC and capacity estimation method for aged lithium-ion battery pack considering cell inconsistency,” *J. Energy Storage*, vol. 29, no. December 2019, p. 101250, 2020.
- [46] W. Li, N. Sengupta, P. Dechent, D. Howey, A. Annaswamy, and D. U. Sauer, “One-shot battery degradation trajectory prediction with deep learning,” *J. Power Sources*, vol. 506, no. xxxx, p. 230024, 2021.
- [47] W. Li, N. Sengupta, P. Dechent, D. Howey, A. Annaswamy, and D. U. Sauer, “Online

-
- capacity estimation of lithium-ion batteries with deep long short-term memory networks,” *J. Power Sources*, vol. 482, p. 228863, 2021.
- [48] R. R. Richardson, M. A. Osborne, and D. A. Howey, “Battery health prediction under generalized conditions using a Gaussian process transition model,” *J. Energy Storage*, vol. 23, no. November 2018, pp. 320–328, 2019.
- [49] “Oxford Li-Ion Aging Dataset.” [Online]. Available: <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:03ba4b01-cfed-46d3-9b1a-7d4a7bdf6fac>. [Accessed: 28-Apr-2022].
- [50] K. A. Severson *et al.*, “Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation,” *Nat. Energy*, 2019.
- [51] “Stanford Li-Ion Aging Dataset.” [Online]. Available: <https://data.matr.io/1/>. [Accessed: 28-Apr-2022].
- [52] J. Wu, X. Cui, H. Zhang, and M. Lin, “Health Prognosis with Optimized Feature Selection for Lithium-Ion Battery in Electric Vehicle Applications,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 36, no. 11, pp. 12646–12655, 2021.
- [53] Y. Zhang, T. Wik, J. Bergström, M. Pecht, and C. Zou, “A machine learning-based framework for online prediction of battery ageing trajectory and lifetime using histogram data,” *J. Power Sources*, vol. 526, no. October 2021, p. 231110, 2022.
- [54] “Comparison of Open Datasets for Lithium-ion Battery Testing.” [Online]. Available: <https://medium.com/batterybits/comparison-of-open-datasets-for-lithium-ion-battery-testing-fd0de091ca2>. [Accessed: 28-Apr-2022].
- [55] “GT Autolion documentation (v2022),” 2022.
- [56] X. G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge, and C. Y. Wang, “Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging,” *J. Power Sources*, vol. 360, pp. 28–40, 2017.
- [57] M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge,” *Electrochim. Acta*, vol. 243, pp. 250–259, 2017.
- [58] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [59] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, and D. Aurbach, “Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6220–A6228, 2017.
- [60] The Boston Consulting Group, “Focus Batteries for Electric Cars,” *Outlook*, no. 1, pp. 1–18, 2010.
- [61] X. G. Yang, T. Liu, and C. Y. Wang, “Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles,” *Nat. Energy*, vol. 6, no. 2, pp. 176–185, 2021.
- [62] S. Taslimi Taleghani, B. Marcos, and G. Lantagne, “Modeling and simulation of a commercial graphite–LiFePO₄ cell in a full range of C-rates,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 12, pp. 1389–1400, 2018.
- [63] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.

-
- [64] P. Keil, "Aging of lithium-ion batteries in electric vehicles:," *Dissertation*, vol. 7, no. 1, pp. 41–51, 2017.
- [65] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, and M. Kurrat, "Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Energy Technol.*, vol. 4, no. 12, pp. 1620–1630, 2016.
- [66] J. Vetter *et al.*, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, 2005.
- [67] C. Delacourt and M. Safari, "Life Simulation of a Graphite/LiFePO₄ Cell under Cycling and Storage," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, pp. A1283–A1291, 2012.
- [68] G. Velasco-Quesada, M. Roman-Lumbreras, A. Conesa-Roca, and F. Jerez, "Design of a low-consumption fluxgate transducer for high-current measurement applications," *IEEE Sens. J.*, vol. 11, no. 2, pp. 280–287, 2011.
- [69] "LEM CAB 300 current transducer manual." [Online]. Available: <http://media.ev-tv.me/CAB300-CSP3.pdf>. [Accessed: 30-Aug-2019].
- [70] G. L. Plett, "Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs - Part 2. Modeling and identification," *J. Power Sources*, vol. 134, no. 2, pp. 262–276, 2004.
- [71] F. Maletić, M. Hrgetić, and J. Deur, "Dual nonlinear Kalman filter-based SoC and remaining capacity estimation for an electric scooter Li-NMC battery pack," *Energies*, vol. 13, no. 3, 2020.
- [72] M. Abdel Monem *et al.*, "Lithium-ion batteries: Evaluation study of different charging methodologies based on aging process," *Appl. Energy*, vol. 152, pp. 143–155, 2015.
- [73] N. Kim, A. Rousseau, and E. Rask, "Parameter Estimation for a Lithium-Ion Battery from Chassis Dynamometer Tests," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 65, no. 6, pp. 4393–4400, 2016.
- [74] Y. Xie *et al.*, "An improved electrothermal-coupled model for the temperature estimation of an air-cooled battery pack," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 2037–2060, 2020.
- [75] M. Thingvad, L. Calearo, A. Thingvad, R. Viskinde, and M. Marinelli, "Characterization of NMC Lithium-ion Battery Degradation for Improved Online State Estimation," *UPEC 2020 - 2020 55th Int. Univ. Power Eng. Conf. Proc.*, 2020.
- [76] X. G. Yang and C. Y. Wang, "Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 402, no. September, pp. 489–498, 2018.
- [77] "Bayes rule with multiple conditions." [Online]. Available: <https://math.stackexchange.com/questions/408774/bayes-rule-with-multiple-conditions>. [Accessed: 22-Nov-2021].
- [78] N. Bergman, "Navigation and Tracking Applications," *Linköping Univ.*, p. 37, 1999.
- [79] S. Sarkka, *Bayesian Filtering and Smoothing*. 2013.
- [80] "Conditional expectation, Lecture from Math 464/564 - Theory of Probability." [Online]. Available: https://www.math.arizona.edu/~tgk/464_07/cond_exp.pdf. [Accessed: 29-Oct-2021].
- [81] "Deriving the conditional distributions of a multivariate normal distribution." [Online]. Available: <https://stats.stackexchange.com/questions/30588/deriving-the-conditional->

-
- distributions-of-a-multivariate-normal-distribution. [Accessed: 29-Oct-2021].
- [82] S. J. Julier and J. K. Uhlmann, "Unscented filtering and nonlinear estimation," *Proc. IEEE*, vol. 92, no. 3, pp. 401–422, 2004.
 - [83] M. Vidyasagar, "Nonlinear systems analysis (2nd Ed)," *Prentice Hall*, p. 417, 1993.
 - [84] A. J. Whalen, S. N. Brennan, T. D. Sauer, and S. J. Schiff, "Observability and controllability of nonlinear networks: The role of symmetry," *Phys. Rev. X*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2015.
 - [85] I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, "Deep Learning: Machine Learning Book," p. 785, 2016.
 - [86] J. Meng, M. Boukhniifer, and D. Diallo, "Lithium-ion battery monitoring and observability analysis with extended equivalent circuit model," *2020 28th Mediterr. Conf. Control Autom. MED 2020*, pp. 764–769, 2020.
 - [87] S. Zhao, S. R. Duncan, and D. A. Howey, "Batteries in the Presence of Sensor Biases," vol. 25, no. 1, pp. 326–333, 2017.
 - [88] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao, "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries," *Mater. Today*, vol. 19, no. 2, pp. 109–123, 2016.
 - [89] F. Gustafsson, *Adaptive Filtering and Change Detection*. John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
 - [90] D. Pavković, "Procjena varijabli stanja automobilske pogona s primjenama u regulaciji," Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
 - [91] A. Barai, W. D. Widanage, J. Marco, A. McGordon, and P. Jennings, "A study of the open circuit voltage characterization technique and hysteresis assessment of lithium-ion cells," *J. Power Sources*, vol. 295, pp. 99–107, 2015.
 - [92] Y. Zheng, M. Ouyang, X. Han, L. Lu, and J. Li, "Investigating the error sources of the online state of charge estimation methods for lithium-ion batteries in electric vehicles," *J. Power Sources*, vol. 377, no. October 2017, pp. 161–188, 2018.
 - [93] S. Li, S. Pischinger, C. He, L. Liang, and M. Stapelbroek, "A comparative study of model-based capacity estimation algorithms in dual estimation frameworks for lithium-ion batteries under an accelerated aging test," *Appl. Energy*, vol. 212, no. July 2017, pp. 1522–1536, 2018.
 - [94] C. Hu, B. D. Youn, and J. Chung, "A multiscale framework with extended Kalman filter for lithium-ion battery SOC and capacity estimation," *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 694–704, 2012.
 - [95] F. Maletić, J. Deur, and I. Erceg, "A multi-timescale Kalman filter-based estimator of Li-ion battery parameters including adaptive coupling of SoC and capacity estimation (submitted for journal review)," 2021.
 - [96] F. Maletic and J. Deur, "Introducing state variance coupling within a multi-timescale Kalman filter for improved Li-ion battery capacity estimation convergence properties," *EPE'21 ECCE Eur. 23rd Eur. Conf. Power Electron. Appl. 6-10 Sept. 2021*, 2021.
 - [97] T. Hastie, R. Tibshirani, and J. H. Friedman, *The elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction*, 2nd ed. New York: Springer, 2009.
 - [98] J. Topić, "Modeliranje voznih ciklusa uključujući vremenski promjenjive značajke nagiba ceste, mase vozila i zagušenja prometa," Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2022.

-
- [99] P. M. Attia, W. C. Chueh, and S. J. Harris, "Revisiting the t 0.5 Dependence of SEI Growth," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 9, p. 090535, 2020.
- [100] Y. Chen and Y. Yang, "The One Standard Error Rule for Model Selection: Does It Work?," *Stats*, vol. 4, no. 4, pp. 868–892, 2021.
- [101] T. Masters, "Designing Feedforward Network Architectures," in *Neural Network Recipes in C++*, 1993, pp. 173–180.
- [102] "Dropout layer." [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Dilution_\(neural_networks\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Dilution_(neural_networks)). [Accessed: 04-Apr-2022].
- [103] B. Škugor, "Modeliranje i optimalno punjenje flote električnih dostavnih vozila," Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [104] N. V. Chawla, K. W. Bowyer, L. O. Hall, and W. P. Kegelmeyer, "SMOTE: Synthetic Minority Over-sampling Technique," *J. Artif. Intell. Res.*, vol. 16, no. Sept. 28, pp. 321–357, 2002.
- [105] Y. Sun, A. K. C. Wong, and M. S. Kamel, "Classification of imbalanced data: A review," *Int. J. Pattern Recognit. Artif. Intell.*, vol. 23, no. 4, pp. 687–719, 2009.
- [106] D. Tavella, "Mean and Variance of the Product of Two Random Vectors," 2013. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/332333452_Mean_and_Variance_of_the_Product_of_Random_Variables.

Prilozi

Prilog A – Proračun parametara baterijske ćelije

U ovom prilogu prikazan je proračun parametara cilindričnih baterijskih ćelija, korišten za projektiranje ćelija iz tablice 2.1. Ovdje je prikazan proračun za jednu elektrodu, a ekvivalentan proračun provodi se za drugu elektrodu, samo s drugačijim vrijednostima ulaznih parametara. Prvi korak je proračun mase premaza po površini elektrode

$$m_{coat} = \frac{C_{load}}{C_{1ch}\epsilon_{AM}} [\text{mg/cm}^2], \quad (\text{A.1})$$

te nadalje gustoća i volumen premaza:

$$\rho_{coat} = \frac{m_{coat}}{d_{coat}} = \frac{m_{coat}}{\frac{d_{elek} - d_{fol}}{2}} [\text{g/cm}^3], \quad (\text{A.2})$$

$$V_{coat} = A_{coat} d_{coat} [\text{cm}^3], \quad (\text{A.3})$$

gdje je C_{load} punjenje nabojem, C_{1ch} kapacitet prvog punjenja, ϵ_{AM} udio aktivnog materijala (AM) u premazu elektrode, d_{coat} ukupna debljina premaza, a d_{elek} i d_{fol} debljine elektrode i folije (vidi poglavlje 2). A_{coat} je ukupna površina premaza elektrode, koja se računa temeljem geometrije prikazane na slici 2.4 iz visine ćelije te vanjskog i unutarnjeg promjera ćelije, te podataka o debljinama premaza, folije i separatora (d_{sep}).

Iz izraza (A.2) i (A.3) računa se masa AM-a u premazu

$$m_{AM} = \rho_{coat} V_{coat} \epsilon_{AM}, \quad (\text{A.4})$$

te volumen AM-a na temelju njegove poznate gustoće

$$V_{AM} = \frac{m_{AM}}{\rho_{AM}}. \quad (\text{A.5})$$

Konačno, iz izračunatih parametara može se izračunati poroznost elektrode

$$\epsilon = 1 - \frac{V_{AM} + V_{bind} + V_{agent}}{V_{coat}} = 1 - \frac{C_{load}}{C_{1ch} d_{coat} \epsilon_{AM}} \left(\frac{\epsilon_{AM}}{\rho_{AM}} + \frac{\epsilon_{bind}}{\rho_{bind}} + \frac{\epsilon_{agent}}{\rho_{agent}} \right), \quad (\text{A.6})$$

koja je u glavnom dijelu rada dana kao izraz (2-3), te gdje su V_{bind} i V_{agent} volumeni dodatnih primjesa u premazu elektrode, a izrazi za te volumene mogu se izvesti analogno onima za AM iz jednadžbi (A.4) i (A.5).

Konačno, reverzibilni nabojski kapacitet ćelije računa se kao (izraz (2.4) u glavnom dijelu rada)

$$C_{rev} = C_{1dch}m_{AM} = C_{1dch} \frac{C_{load}}{C_{1ch}} A_{coat}. \quad (A.7)$$

Prilog B – Simulacijski detalji

U ovom prilogu poglavlju 3 dani su izrazi izvoda diskretnog SPM modela za jednu elektrodu, parametri simulacije modela u obliku nadomjesnih električnih krugova, te parametri simuliranih modela starenja.

B.1 Simulacijski model SPM-a

Jednočestični model (eng. *Single Particle Model*, SPM) modelira svaku elektrodu kao jednu česticu idealiziranog sfernog oblika, uz zanemarenje elektrolita. Sferna čestica radijusa R diskretizira se radijalno s N_R ljuski. Razmak između svake ljuske je konstantan i iznosi

$$\Delta R = \frac{R}{N_R}. \quad (\text{B.1})$$

Vanjska površina n -te ljuske (gledano od središta sfere) računa se kao:

$$A_n = 4\pi(n\Delta R)^2, \quad (\text{B.2})$$

a volumen kojeg zatvaraju dvije susjedne ljuske, primjerice n -ta i $n-1$ -va ljuska:

$$\Delta V_n = V_n - V_{n-1} = \frac{4}{3}\pi R_n^3 - \frac{4}{3}\pi R_{n-1}^3 = \frac{4}{3}\pi(n\Delta R)^3 - \frac{4}{3}\pi((n-1)\Delta R)^3. \quad (\text{B.3})$$

Gustoća toka litija u čestici iznosi $D\nabla c$ (vidi jednadžbu (3.7)), gdje je c skalarno polje koncentracije litija u čestici, u ovom slučaju diskretizirano u N_R vrijednosti, po jednoj za svaku granicu između dvije ljuske. Gustoća toka u $[\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}]$ može se potom radijalno diskretizirati:

$$N_c = -D\nabla c = -D \frac{\partial c}{\partial r} \approx -D \frac{\Delta c}{\Delta r} \leftrightarrow N_{c,n-1} = -D \frac{c_n - c_{n-1}}{\Delta R} [\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}], \quad (\text{B.4})$$

gdje negativan predznak gustoće toka označava smjer toka iz vanjske ljuske u unutarnju, odnosno iz n -te u $n-1$ -vu ljusku. Ukupan broj mola litija koji prelaze granicu između n -te i $n-1$ -ve ljuske (drugim riječima, brzina kojom litij prelazi tu granicu) računa se kao:

$$M_n = N_{c,n} A_n [\text{mol}/\text{s}], \quad (\text{B.5})$$

a ukupno povećanje broja mola litija u volumenu kojeg zatvaraju n -ta i $n-1$ -va ljuska, odnosno volumenu ΔV_n , računa se kao suma litija koji je ušao kroz vanjsku površinu ljuske (odnosno prešao je iz $n+1$ -ve u n -tu ljusku), A_n , i unutarnju površinu ljuske (odnosno stigao je iz $n-1$ -ve ljuske), A_{n-1} . Vremenska promjena koncentracije litija u n -toj ljusci, c_n , između dva diskretna koraka simulacije, jednaka je razlici brzine prelaska litija iz vanjske i unutarnje ljuske, $M_n - M_{n-1}$, normirane volumenom ΔV_n :

$$\frac{(c_n(k) - c_n(k-1))}{\Delta T} = \frac{(M_n(k-1) - M_{n-1}(k-1))}{\Delta V_n}, \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} c_n(k) &= c_n(k-1) + (M_n(k-1) - M_{n-1}(k-1)) \frac{\Delta T}{\Delta V_n} \\ &= c(k-1) \\ &\quad - D \left(\frac{c_{n+1}(k-1) - c_n(k-1)}{\Delta R} A_n - \frac{c_n(k-1) - c_{n-1}(k-1)}{\Delta R} A_{n-1} \right) \frac{\Delta T}{\Delta V_n}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Jednadžba (B.7) opisuje vremensku promjenu koncentracije litija između n -te u $n-1$ -ve ljuske, koju uzrokuje kretanje litija pod utjecajem difuzije s koeficijentom D . U relaksiranoj elektrodi, odnosno s uniformnom koncentracijom $c_1 = c_2 = \dots = c_{N_R}$, pokretanje procesa difuzije uzrokuje strujno opterećenje elektrode, koje mijenja koncentraciju na površini čestice:

$$c_{N_R}(k) - c_{N_R}(k-1) = j(k) A_{N_R} \frac{\Delta T}{\Delta V_{N_R}}, \quad (\text{B.8})$$

gdje indeks N_R označava vanjsku ljusku, odnosno površinu čestice, a varijabla j gustoću struje naboja izraženu u $\text{mol/m}^2/\text{s}$. Dakle, početna promjena koncentracije u vanjskoj ljusci, uzrokovana strujnim opterećenjem i opisana izrazom (B.8), prenosi se u ostale ljuske putem dinamičke jednadžbe (B.7).

Veza između struje ćelije i_b i gustoće struje j je:

$$j = \frac{i_b}{a_s V_{coat} F} = \frac{i_b}{(1 - \epsilon) \frac{S_{N_R}}{V_{N_R}} V_{coat} F}, \quad (\text{B.9})$$

gdje je V_{coat} volumen premaza elektrode (vidi poglavlje 2 i A), ϵ poroznost premaza elektrode, a F Faradeyeva konstanta. Gledajući izraz za poroznost (A.6), može se zaključiti kako faktor $1 - \epsilon$ označava udio volumena čvrste tvari (AM i primjese) u ukupnom volumenu premaza elektrode. Koeficijent $a_s = (1 - \epsilon) S_{N_R} / V_{N_R}$ naziva se specifičnom površinom sučelja (eng. *specific interfacial area*).

Simulirani model parametriran je sljedećim parametrima: $N_R = 20$, $R = 10 \mu\text{m}$, $c_1(0) = c_2(0) = \dots = c_{N_R}(0) = 9500 \text{ mol/m}^3$, $D = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $\Delta T = 1 \text{ s}$. Maksimalna dopuštena koncentracija litija (potrebna za računanje SoC-a u poglavlju 3) iznosi $c_{max} = 12000 \text{ mol/m}^3$.

B.2 Simulacije modela u obliku nadomjesnih električnih krugova (ECM)

Parametri simulacije ECM-ova sa slike 3.6 su (parametri D_{CPE_1} i n_{CPE_1} su vezani uz CPE_1 , a parametri D_{CPE_2} i n_{CPE_2} su vezani uz CPE_2 , usporedi sa izrazom (3.17)):

$$R_{ohm} = 14,74 \text{ m}\Omega, \quad R_{ct} = 23,3 \text{ m}\Omega, \quad C_{ct} = 3,5 \text{ mF}, \quad R_{diff} = 2 \text{ m}\Omega, \quad C_{diff} = 3 \text{ kF}, \quad D_{CPE_1} = 0,02 \frac{1}{\Omega \text{ rad}^n}, \quad n_{CPE_1} = 0,7, \quad D_{CPE_2} = 500 \frac{1}{\Omega \text{ rad}^n}, \quad n_{CPE_2} = 0,6$$

B.3 Parametri simulacije starenja

Parametri simulacijskih modela SEI, LPL i AMI starenja, opisanih u poglavlju 3 i implementiranih u GT-Autolion programskom alatu (poglavlje 4), dani su u tablici B.1. Parametri su podešeni temeljem podataka iz literaturi i unaprijed postavljenih vrijednosti u GT-Autolionu. Valja naglasiti kako su parametri $k_{0,SEI}$ i D_{EC} postavljeni 15-erostruko, odnosno 2-struko veći od zadanih vrijednosti kako bi SEI proces, kao glavni proces starenja, bio brži i time smanjio vremena simulacija starenja.

Tablica B.1: Popis parametara simulacije modela starenja [10], [56], [67].

Parametar	Iznos parametra	Aktivacijska energija
Model rasta SEI sloja, izrazi (3.21)–(3.27)		
Difuzivnost EC-a, D_{EC}	$2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$	70 kJ/mol
Poroznost, ϵ_{SEI}	0,05	N/A
Koeficijent stope reakcije, $k_{0,SEI}$	10^{-15}	115 kJ/mol
Potencijal U_{SEI}	0,4 V	N/A
Koeficijent α_{SEI}	0,5	N/A
Molarna masa SEI-a, M_{SEI}	162 g/mol	N/A
Gustoća SEI-a, ρ_{SEI}	1,69 g/cm ³	N/A
Model platiranja litija, izrazi (3.28)–(3.30)		
Gustoća struje izmjene, $i_{0,LPL}$	0,035 A/m ²	34 kJ/mol
Koeficijent α_{LPL}	0,5	N/A
Molarna masa litija, M_{Li}	6,94 g/mol	N/A
Gustoća litija, ρ_{Li}	0,534 g/cm ³	N/A
Model izolacije aktivnog materijala izraz (3.32)		
Koeficijent c_1	$2,68 \cdot 10^{-10}$	30 kJ/mol
Koeficijent c_2	$1,53 \cdot 10^{-9}$	30 kJ/mol

Prilog C – Izvod Jacobijevih matrica EKF-a i DEKF-a

U ovom prilogu prikazani su izvodi Jacobijevih matrica kao prilog izvodu koraka EKF-a i DEKF-a u poglavlju 5.

C.1 EKF

Potpuni diferencijal df iz jednadžbe (5.41) jednak je

$$\begin{aligned} df(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k)) &= \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} d\mathbf{x}(k) + \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} d\mathbf{u}(k) \\ &+ \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{w}(k)} d\mathbf{w}(k). \end{aligned} \quad (C.1)$$

Dijeljenjem obje strane jednadžbe (C.1) s $d\mathbf{x}(k)$ dobiva se

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}}(k) &= \frac{df(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{d\mathbf{x}(k)} \\ &= \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} + \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} \frac{d\mathbf{u}(k)}{d\mathbf{x}(k)} \\ &+ \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{w}(k)} \frac{d\mathbf{w}(k)}{d\mathbf{x}(k)}. \end{aligned} \quad (C.2)$$

S obzirom na to da trenutne vrijednosti determinističkog ulaza $\mathbf{u}(k)$ i procesnog šuma $\mathbf{w}(k)$ nisu funkcije trenutnog stanja $\mathbf{x}(k)$, drugi i treći članovi s desne strane jednadžbe (C.2) jednake su nuli, te totalni diferencijal (C.2) prelazi u parcijalnu derivaciju, odnosno Jacobijevu matricu:

$$\hat{\mathbf{F}}(k) = \frac{df(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{d\mathbf{x}(k)} = \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)}. \quad (C.3)$$

Na sličan način, dijeljenjem obje strane izraza (C.1) s $d\mathbf{w}(k)$ dobiva se izraz za $\hat{\mathbf{\Omega}}(k)$,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{\Omega}}(k) &= \frac{df(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{d\mathbf{w}(k)} \\ &= \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} \frac{d\mathbf{x}(k)}{d\mathbf{w}(k)} + \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} \frac{d\mathbf{u}(k)}{d\mathbf{w}(k)} \\ &+ \frac{\partial f(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{w}(k)}. \end{aligned} \quad (C.4)$$

Budući da trenutne vrijednosti determinističkog ulaza $\mathbf{u}(k)$ i stanja $\mathbf{x}(k)$ nisu funkcije trenutne vrijednosti procesnog šuma $\mathbf{w}(k)$ ⁴, totalni diferencijal (C.4) prelazi u Jacobijevu matricu

$$\hat{\mathbf{\Omega}}(k) = \frac{d\mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{d\mathbf{w}(k)} = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{w}(k))}{\partial \mathbf{w}(k)}. \quad (\text{C.5})$$

Slično se može pokazati i za potpuni diferencijal iz jednadžbe (5.42),

$$\begin{aligned} d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k)) &= \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} d\mathbf{x}(k) + \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} d\mathbf{u}(k) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} d\mathbf{v}(k). \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Dijeljenjem obje strane s $d\mathbf{x}(k)$ i $d\mathbf{v}(k)$ dobivaju se izrazi za $\hat{\mathbf{H}}(k)$, odnosno $\hat{\mathbf{\Psi}}(k)$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}(k) &= \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{x}(k)} \\ &= \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} + \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} \frac{d\mathbf{u}(k)}{d\mathbf{x}(k)} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} \frac{d\mathbf{v}(k)}{d\mathbf{x}(k)}, \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{\Psi}}(k) &= \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{v}(k)} \\ &= \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} \frac{d\mathbf{x}(k)}{d\mathbf{v}(k)} + \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} \frac{d\mathbf{u}(k)}{d\mathbf{v}(k)} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)}. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Slično kao i u prethodnoj diskusiji, $\mathbf{u}(k)$ nije funkcija $\mathbf{x}(k)$ ni $\mathbf{v}(k)$, a $\mathbf{x}(k)$ nije funkcija $\mathbf{v}(k)$, kao niti $\mathbf{x}(k)$ funkcija $\mathbf{v}(k)$, pa totalni diferencijali (C.7) i (C.8) prelaze u Jacobijeve matrice:

$$\hat{\mathbf{H}}(k) = \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{x}(k)} = \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)}, \quad (\text{C.9})$$

$$\hat{\mathbf{\Psi}}(k) = \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{v}(k)} = \frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{x}(k), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)}. \quad (\text{C.10})$$

C.2 DEKF

DEKF se sastoji dodatnog EKF-a, onog za estimaciju parametara $\boldsymbol{\theta}$. Jacobijani $\hat{\mathbf{F}}_{\boldsymbol{\theta}}$ i $\hat{\mathbf{\Omega}}_{\boldsymbol{\theta}}$ su trivijalni jer su parametri modelirani modelom slučajnog hoda, dok se matrice $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}$ i $\hat{\mathbf{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}}$ računaju kako je prikazano u ovom dijelu priloga.

⁴ $\mathbf{x}(k)$ jest funkcija *prethodne* vrijednosti šuma $\mathbf{w}(k-1)$ (vidi jednadžbu (5.1)), ali ne i trenutne.

Prvo je potrebno je izračunati linearizacijsku matricu

$$\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k) = \left. \frac{d\mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \right|_{\boldsymbol{\theta}(k-1)=\hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1)}, \quad (\text{C.11})$$

gdje je, prema pripadnom izrazu iz jednadžbe (5.82), unaprijed uvršteno $\mathbf{x}(k) = \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)$ i $\mathbf{w}(k) = 0$ zbog preglednijeg izvoda. Dakle, potpuni diferencijal može se zapisati kao

$$\begin{aligned} d\mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k)) &= \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)} d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)} d\boldsymbol{\theta}(k-1) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} d\mathbf{u}(k), \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

što nakon dijeljenja s $d\boldsymbol{\theta}(k-1)$ prelazi u

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} &= \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} + \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} \frac{d\mathbf{u}(k)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)}. \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Treći član s desne strane jednak je nuli jer deterministički ulaz ne ovisi o parametrima, dok prvi član s desne strane nije jednak nuli jer *a priori* stanje ovisi o $\boldsymbol{\theta}(k-1)$ prema jednadžbi (5.89). Dakle, potrebno je prvo pronaći potpuni diferencijal funkcije (5.89):

$$\begin{aligned} d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1) &= d\mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1)) \\ &= \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)} d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)} d\boldsymbol{\theta}(k-1) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \mathbf{u}(k-1)} d\mathbf{u}(k-1) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \mathbf{w}(k-1)} d\mathbf{w}(k-1). \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Potom, dijeljenjem potpunog diferencijala (C.14) s $d\boldsymbol{\theta}(k-1)$ dobiva se izraz za desni dio prvog člana s desne strane jednadžbe (C.13):

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} &= \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \\
&+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)} \\
&+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \mathbf{u}(k-1)} \frac{d\mathbf{u}(k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \\
&+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \mathbf{w}(k-1)} \frac{d\mathbf{w}(k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)}.
\end{aligned} \tag{C.15}$$

Zadnja dva člana s desne strane jednaka su nuli, no prvi član je ponovno različit od nule jer je *a posteriori* stanje u *prošlom* koraku jednako:

$$\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1) = \hat{\mathbf{x}}(k-1|k-2) + \mathbf{K}_x(k-1)(\mathbf{y}(k-1) - \hat{\mathbf{y}}(k-1)). \tag{C.16}$$

a $\hat{\mathbf{y}}(k-1)$ je funkcija od $\boldsymbol{\theta}(k-1)$ prema jednadžbi (5.77) ($\mathbf{y}$ je mjerena vrijednost, pa nije ovisna o $\boldsymbol{\theta}$). Diferenciranjem izraza (C.16) po $d\boldsymbol{\theta}(k-1)$ i primjenom jednadžbe (5.77) dobiva se izraz za desni dio prvog člana s desne strane jednadžbe (C.15):

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} &= \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-2)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} - \mathbf{K}_x(k-1) \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}(k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{e}(k-1))}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \\
&= \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-2)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} - \mathbf{K}_x(k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1),
\end{aligned} \tag{C.17}$$

gdje je zanemarena *slaba* ovisnost $\mathbf{K}_x(k-1)$ o $\boldsymbol{\theta}(k-1)$. Nadalje, diferencirajući jednadžbu (5.75) pokazuje se da vrijedi jednakost $d\boldsymbol{\theta}(k-1) = d\boldsymbol{\theta}(k-2)$, što, uvrštavajući u desni dio jednadžbe (C.17), daje

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} = \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-2)}{d\boldsymbol{\theta}(k-2)} - \mathbf{K}_x(k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1). \tag{C.18}$$

Prvi član s desne strane zapravo je izraz (C.15) u *prethodnom* koraku filtra, pa se može rekursivno računati kako je dano izrazom (C.21). Tako se, konačno, matrica $\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k)$ računa u sljedećim koracima određenim izrazima (C.11), (C.13) i (C.15):

$$\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k) = \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k|k-1)} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} + \frac{\partial \mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}(k|k-1), \hat{\boldsymbol{\theta}}(k|k-1), \mathbf{u}(k))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)}, \tag{C.19}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\mathbf{x}}(k|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} &= \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)} \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} \\
&+ \frac{\partial \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k-1), \mathbf{w}(k-1))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k-1)},
\end{aligned} \tag{C.20}$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-1)}{d\boldsymbol{\theta}(k-1)} = \frac{d\hat{\mathbf{x}}(k-1|k-2)}{d\boldsymbol{\theta}(k-2)} - \mathbf{K}_x(k-1)\hat{\mathbf{H}}_{\boldsymbol{\theta}}(k-1). \tag{C.21}$$

S druge strane, analogno matrici (C.8), matrica $\hat{\boldsymbol{\Psi}}_{\boldsymbol{\theta}}$ iz izraza (5.86) jednostavno prelazi u Jacobijan:

$$\begin{aligned}
\hat{\Psi}_{\theta}(k) &= \frac{dg(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{d\mathbf{v}(k)} \\
&= \frac{\partial g(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{x}(k)} \frac{d\mathbf{x}(k)}{d\mathbf{v}(k)} \\
&+ \frac{\partial g(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \boldsymbol{\theta}(k)} \frac{d\boldsymbol{\theta}(k)}{d\mathbf{v}(k)} \\
&+ \frac{\partial g(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{u}(k)} \frac{d\mathbf{u}(k)}{d\mathbf{v}(k)} \\
&+ \frac{\partial g(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)} \frac{d\mathbf{v}(k)}{d\mathbf{v}(k)} = \frac{\partial g(\mathbf{x}(k), \boldsymbol{\theta}(k-1), \mathbf{u}(k), \mathbf{v}(k))}{\partial \mathbf{v}(k)}.
\end{aligned} \tag{C.22}$$

Prilog D – Izrazi za Lieve derivacije

Matrica osmotrivosti (5.101) sustava opisanog jednadžbama (5.99) i (5.100) formira se računanjem vektora prvih $n-1$ vremenskih derivacija izlazne jednadžbe y :

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\Phi} &= [y(t) \quad \dot{y}(t) \quad \ddot{y}(t) \quad \dots \quad y^{(n-1)}(t)]^T \\
&= [g(\mathbf{x}(t), u(t), t) \quad \dot{g}(\mathbf{x}(t), u(t), t) \quad \ddot{g}(\mathbf{x}(t), u(t), t) \quad \dots \quad g^{(n-1)}(\mathbf{x}(t), u(t), t)]^T.
\end{aligned} \tag{D.1}$$

S obzirom da je maksimalan red sustava čija osmotrivost se analizira u ovom radu jednak $n=4$, potrebne su prve tri derivacije. Prema lančanom pravilu računanja potpune vremenske derivacije skalarnog vektora, prve tri vremenske derivacije jednadžbe $y(t) = g(\mathbf{x}(t), u(t), t)$ dane s (5.100) su [83]:

$$\dot{g} = \frac{d}{dt} g = \frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{f} + \mathbf{h}u) = \frac{\partial g}{\partial u} \dot{u} + L_{\mathbf{f}}g + uL_{\mathbf{h}}g, \tag{D.2}$$

$$\begin{aligned}
\ddot{g} &= \frac{d}{dt} \dot{g} = \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mathbf{x}} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{f} + \mathbf{h}u) = \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (L_{\mathbf{f}}g + uL_{\mathbf{h}}g)(\mathbf{f} + \mathbf{h}u) \\
&= \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + L_{\mathbf{f}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} + L_{\mathbf{f}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u + uL_{\mathbf{h}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} + uL_{\mathbf{h}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u \\
&= \frac{\partial g}{\partial u} \ddot{u} + \dot{u}L_{\mathbf{h}}g + L_{\mathbf{f}}^2g + uL_{\mathbf{f}}L_{\mathbf{h}}g + uL_{\mathbf{h}}L_{\mathbf{f}}g + u^2L_{\mathbf{h}}^2g,
\end{aligned} \tag{D.3}$$

$$\begin{aligned}
\ddot{g} &= \frac{d}{dt} \dot{g} = \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mathbf{x}} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{f} + \mathbf{h}u) \\
&= \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\dot{u} L_{\mathbf{h}} g + L_{\mathbf{f}}^2 g + u L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}} g + u L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} g + u^2 L_{\mathbf{h}}^2 g) (\mathbf{f} + \mathbf{h}u) \\
&= \frac{\partial \dot{g}}{\partial t} + \dot{u} L_{\mathbf{h}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} + L_{\mathbf{f}}^2 \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} + u L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} + u L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} + u^2 L_{\mathbf{h}}^2 \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} \\
&\quad + \dot{u} L_{\mathbf{h}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u + L_{\mathbf{f}}^2 \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u + u L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u + u L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u + u^2 L_{\mathbf{h}}^2 \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{h}u \quad (D.4) \\
&= \frac{\partial g}{\partial u} \ddot{u} + \ddot{u} L_{\mathbf{h}} g + \dot{u} L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}} g + \dot{u} L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} g + 2u \dot{u} L_{\mathbf{h}}^2 g + \dot{u} L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} g + L_{\mathbf{f}}^3 g \\
&\quad + u L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} g + u L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}}^2 g + u^2 L_{\mathbf{h}}^2 L_{\mathbf{f}} g + \dot{u} u L_{\mathbf{h}}^2 g + u L_{\mathbf{f}}^2 L_{\mathbf{h}} g + u^2 L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}}^2 g \\
&\quad + u^2 L_{\mathbf{h}} L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{h}} g + u^3 L_{\mathbf{h}}^3 g
\end{aligned}$$

gdje su oznake ovisnosti o t , $\mathbf{x}$ i u izostavljene zbog smanjenja duljine jednadžbi (odnosno, $g(\mathbf{x}(t), u(t), t) \rightarrow g$, $\mathbf{f}(\mathbf{x}(t), t) \rightarrow \mathbf{f}$ i $\mathbf{h}(\mathbf{x}(t), t) \rightarrow \mathbf{h}$), te gdje operator $L_{\mathbf{f}}^k g$ označava k -tu Lievu derivaciju skalarnog polja g duž vektorskog polja $\mathbf{f}$, koja se računa kako slijedi:

$$L_{\mathbf{f}}^0 g \equiv g, \quad (D.5)$$

$$L_{\mathbf{f}} g = \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} = \sum_{i=1}^n \mathbf{f}_{[i]} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}_{[i]}}, \quad (D.6)$$

$$L_{\mathbf{f}}^2 g = L_{\mathbf{f}} L_{\mathbf{f}} g = \frac{\partial (L_{\mathbf{f}} g)}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f}, \quad (D.7)$$

$$L_{\mathbf{f}}^k g = \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{f} L_{\mathbf{f}}^{k-1} g. \quad (D.8)$$

Analogan izračun je i za Lievu derivaciju $L_{\mathbf{h}}^k g$.

Konačno, uvrštavanjem izraza (D.2)–(D.4) u jednadžbu (D.1) te grupiranjem članove u Jacobijevu matricu dobiva se matrica osmotrivosti (5.101).

Prilog E – Pojašnjenje korištene matematičke notacije

U svrhu lakšeg indeksiranja podmatrica, u poglavljima 6 i 7 korištena je sljedeća matematička notacija:

- $X_{[i,j]}$ označava element koji pripada i -tom retku i j -om stupcu matrice X ;
- $X_{[i,:]}$ i $X_{[:,i]}$ označavaju i -ti redak, odnosno i -ti stupac matrice X ;
- $X_{[i_1:i_2;j_1:j_2]}$ označava podmatricu matrice X koja se sastoji od presjeka svih redaka od i_1 -vog do i_2 -gog i svih stupaca od j_1 -vog do j_2 -gog;
- $X_{[i_1:i_2,i_4;j_1:j_2,j_4]}$ označava podmatricu matrice X , koja se sastoji od presjeka svih redaka od i_1 -vog do i_2 -gog te retka i_4 , i svih stupaca od j_1 -vog do j_2 -gog te stupca j_4 ;

Prilog F – Parametri simuliranih estimatora

Parametri DEKF-a simuliranog u poglavlju 6 dani su u tablici F.1. Zadnji redci tablice prikazuju ograničenja koja se primjenjuju iznimno na navedene parametre iz vektora $\hat{\theta}$ definiranog izrazom (6.17), i to nakon izvršenja svakog koraka estimatora, a kako bi se pospješila konvergencija estimiranih veličina. Nadalje, parametri SPKF-a za estimaciju kapaciteta baterije, čiji rezultati su prikazani u poglavlju, dani su u tablici F.2.

Iako je većina parametara jednaka za sve strukture i simulacije estimatora, neki parametri su različito podešeni u različitim slučajevima. Za takve parametre je u pripadnom stupcu nakon iznosa parametra napisano u kojem dijelu teksta ili na kojim slikama su dani rezultati estimacije tog slučaja, odnosno strukture estimatora.

Tablica F.1: Popis parametara DEKF-a simuliranog u poglavlju 6.

Naziv parametra	Iznos parametra
Varijanca šuma mjerene struje [69], Q_x ili q_i	$(i_b(k)/600)^2$
Podmatrica kovarijanci procesnog šuma impedancijskih parametara, $Q_{\theta,[1:3]}$	diag($[4 \cdot 10^{-14} \quad 4 \cdot 10^{-14} \quad 1,6 \cdot 10^{-3}]$) (odjeljci 6.2.2 i 6.3.4, te potpoglavljja 7.4 i 7.5) diag($[10^{-14} \quad 10^{-14} \quad 10^{-2}]$) (potpoglavljja 6.4 i 7.6)
Podmatrica kovarijanci procesnog šuma OCV parametara, $Q_{\theta,[4:8]}$	$10^{-14} \cdot \mathbf{I}$
Varijanca izlaznog napona, R	$6 \cdot 10^{-2}$
Početni vektor stanja, $\hat{x}(0)$	$[90 \quad 0,1]^T$
Dio početnog vektora parametara vezan za impedanciju, $\hat{\theta}_{[1:3]}(0)$	$[50 \cdot 10^{-3} \quad 30 \cdot 10^{-3} \quad 10^3]^T$
Dio početnog vektora parametara vezan za OCV, $\hat{\theta}_{[4:8]}(0)$	$[66,93 \quad 0,39 \quad -13,79 \quad -0,90 \quad -0,58]^T$
Početna matrica kovarijanci stanja, $\hat{P}_x(0)$	diag($[10^{-3} \quad 10^{-6}]$)
Početna podmatrica kovarijanci impedancijskih parametara, $\hat{P}_{\theta,[1:3]}(0)$	diag($[25 \cdot 10^{-6} \quad 25 \cdot 10^{-6} \quad 0,25 \cdot 10^6]$)
Početna podmatrica kovarijanci OCV parametara, $\hat{P}_{\theta,[4:8]}(0)$	diag($[1 \quad 10^{-6} \quad 10^{-2} \quad 10^{-4} \quad 10^{-4}]$)
Jednokratno povećanje varijance prilikom adaptacije OCV-a na histerezu, k_{adapt}	10^{10}
Ograničenja estimiranog SoC-a	$1\% < \hat{x}_{[1;1]} < 99\%$
Ograničenja estimirane struje i_p	$-15 \text{ A} < \hat{x}_{[2;2]} < 150 \text{ A}$
Ograničenja estimiranog otpora R_s	$0 < \hat{\theta}_{[1;1]} < 150 \text{ m}\Omega$
Ograničenja estimiranog otpora R_p	$0 < \hat{\theta}_{[2;2]} < 150 \text{ m}\Omega$
Ograničenja estimiranog polarizacijskog kapaciteta C_p	$0,1 \text{ kF} < \hat{\theta}_{[3;3]} < 30 \text{ kF}$

Tablica F.2: Popis parametara SPKF estimatora kapaciteta simuliranog u poglavlju 7.

Naziv parametra	Iznos parametra
Početna varijanca kapaciteta, $\hat{P}_C(\mathbf{0})$.	(12 Ah) ² (Slika 7.6 i Slika 7.10, plavi odziv) (1 Ah) ² (Slika 7.8) (4 Ah) ² (Slika 7.10, crveni odziv)
Broj koraka uzorkovanja između dva estimata kapaciteta, L	5000
Varijanca procesnog šuma (slučajnog hoda), Q_C	(0,5 As) ² (Slika 7.6 i Slika 7.10, crveni odziv) (2,5 As) ² (Slika 7.8 i Slika 7.10, plavi odziv)
Početna vrijednost estimiranog kapaciteta, $\hat{C}(\mathbf{0})$	55,5 Ah (Slika 7.6 i 7.10) 49,5 Ah (7.8)

Prilog G – Dodaci izvodu izraza adaptivne sprege estimatora

G.1 Puni popis elemenata matrice $\mathbf{K}_{ocv}$

Matrica $\mathbf{K}_{ocv}$ je matrica kovarijanci regresijskog modela (6.15), prikazana izrazom (7.25):

$$\mathbf{K}_{ocv} = \begin{bmatrix} \text{Var}[K_0] & \cdots & \text{cov}[K_0, K_4 \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C})] \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}[K_0, K_4 \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C})] & \cdots & \text{Var}[K_4 \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C})] \end{bmatrix} \quad (\text{G.1})$$

Elementi matrice $\mathbf{K}_{ocv}$, nakon primjene operatora varijance, imaju sljedeće krajnje oblike:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{ocv,[1;1]} &= \hat{\mathbf{P}}_{\theta[4;4]}, & \mathbf{K}_{ocv,[2;2]} &= \frac{1}{\widehat{S\hat{O}C}^2} \hat{\mathbf{P}}_{\theta[5;5]}, \\ \mathbf{K}_{ocv,[3;3]} &= \widehat{S\hat{O}C}^2 \hat{\mathbf{P}}_{\theta[6;6]}, & \mathbf{K}_{ocv,[4;4]} &= \ln(\widehat{S\hat{O}C})^2 \hat{\mathbf{P}}_{\theta[7;7]}, \\ \mathbf{K}_{ocv,[5;5]} &= \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C})^2 \hat{\mathbf{P}}_{\theta[8;8]}, & \mathbf{K}_{ocv,[1;2]} &= -\frac{\hat{\mathbf{P}}_{\theta[4;5]}}{\widehat{S\hat{O}C}}, \\ \mathbf{K}_{ocv,[1;3]} &= -\widehat{S\hat{O}C} \hat{\mathbf{P}}_{\theta[4;6]}, & \mathbf{K}_{ocv,[1;4]} &= \ln(\widehat{S\hat{O}C}) \hat{\mathbf{P}}_{\theta[4;7]} \\ \mathbf{K}_{ocv,[1;5]} &= \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C}) \hat{\mathbf{P}}_{\theta[4;8]}, & \mathbf{K}_{ocv,[2;3]} &= \hat{\mathbf{P}}_{\theta[5;6]} \\ \mathbf{K}_{ocv,[2;4]} &= \frac{-\ln(\widehat{S\hat{O}C})}{\widehat{S\hat{O}C}} \hat{\mathbf{P}}_{\theta[5;7]}, & \mathbf{K}_{ocv,[2;5]} &= -\frac{\ln(1 - \widehat{S\hat{O}C})}{\widehat{S\hat{O}C}} \hat{\mathbf{P}}_{\theta[5;8]} \\ \mathbf{K}_{ocv,[3;4]} &= -\widehat{S\hat{O}C} \ln(\widehat{S\hat{O}C}) \hat{\mathbf{P}}_{\theta[6;7]}, & \mathbf{K}_{ocv,[3;5]} &= -\widehat{S\hat{O}C} \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C}) \hat{\mathbf{P}}_{\theta[6;8]}, \\ \mathbf{K}_{ocv,[4;5]} &= \ln(\widehat{S\hat{O}C}) \ln(1 - \widehat{S\hat{O}C}) \hat{\mathbf{P}}_{\theta[7;8]}, \end{aligned} \quad (\text{G.2})$$

gdje se a posteriori matrica kovarijanci brzog estimatora, $\hat{\mathbf{P}}_{\theta}$, računa iz rekurzivne jednadžbe (5.95). Valja primijetiti kako je matrica kovarijanci simetrična, odnosno vrijedi kako je $\mathbf{K}_{ocv,[i;j]} = \mathbf{K}_{ocv,[j;i]}$, s obzirom da za sve slučajne varijable X i Y vrijedi jednakost $\text{cov}[X, Y] = \text{cov}[Y, X]$.

G.2 Izvod izraza (7.26)

Potrebno je izvesti izraz za računanje drugog člana s desne strane jednadžbe (7.23), odnosno varijance

$$\begin{aligned} &\text{Var}[R_s(k)i_b(k) + R_p(k)i_p(k)] \\ &= \text{Var}[R_s(k)i_b(k)] + \text{Var}[R_p(k)i_p(k)] + 2\text{cov}[R_s(k)i_b(k), R_p(k)i_p(k)], \end{aligned} \quad (\text{G.3})$$

gdje se prva dva člana s desne strane razvijaju kako slijedi, koristeći pritom pravilo računanja varijance umnoška dvije slučajne varijable, [106]:

$$\begin{aligned}
\text{Var}[R_s(k)i_b(k)] &= i_b^2 \text{Var}[R_s] + \text{Var}[i_b] \hat{R}_s^2 + \text{Var}[R_s] \text{Var}[i_b] \\
&\quad + 2 \hat{R}_s i_b \sqrt{\text{Var}[R_s] \text{Var}[i_b]} \text{corr}(R_s, i_b) \\
&= i_b^2 \text{Var}[R_s] + \text{Var}[i_b] \hat{R}_s^2 + \text{Var}[R_s] \text{Var}[i_b],
\end{aligned} \tag{G.4}$$

$$\begin{aligned}
\text{Var}[R_p(k)i_p(k)] &= \text{Var}[i_p] \hat{R}_p^2 + i_p^2 \text{Var}[R_p] + \text{Var}[i_p] \text{Var}[R_p] \\
&\quad + 2 i_p \hat{R}_p \sqrt{\text{Var}[i_p] \text{Var}[R_p]} \text{corr}(i_p, R_p) \\
&= \text{Var}[i_p] \hat{R}_p^2 + i_p^2 \text{Var}[R_p] + \text{Var}[i_p] \text{Var}[R_p],
\end{aligned} \tag{G.5}$$

gdje je zanemarena korelacija između stanja i_p i parametra R_p (i slično između R_s i i_b), budući da su estimirani zasebnim Kalmanovim filtrima (EKF-om stanja, odnosno parametara DEKF-a). Treći član s desne strane jednadžbe (G.3) može se, koristeći definiciju kovarijance između dvije slučajne varijable X i Y [106],

$$\text{cov}[X, Y] = \mathbb{E}[XY] - \mathbb{E}[X]\mathbb{E}[Y], \tag{G.6}$$

zapisati kao

$$\text{cov}[R_s(k)i_b(k), R_p(k)i_p(k)] = \mathbb{E}[R_s(k)i_b(k)R_p(k)i_p(k)] - \mathbb{E}[R_s(k)i_b(k)]\mathbb{E}[R_p(k)i_p(k)]. \tag{G.7}$$

Temeljem pravila za računanje očekivane vrijednosti umnoška slučajnih varijabli [106], prvi član s desne strane jednadžbe (G.7) raspisuje se kao:

$$\begin{aligned}
\mathbb{E}[R_s(k)i_b(k)R_p(k)i_p(k)] &= \hat{R}_s i_b \hat{R}_p i_p + \hat{R}_s i_p \sqrt{\text{Var}[i_b] \text{Var}[R_p]} \text{corr}(i_b, R_p) \\
&\quad + \hat{R}_s i_b \sqrt{\text{Var}[R_p] \text{Var}[i_p]} \text{corr}(R_p, i_p) + \hat{R}_s \hat{R}_p \sqrt{\text{Var}[i_b] \text{Var}[i_p]} \text{corr}(i_b, i_p) \\
&\quad + i_b \hat{R}_p \sqrt{\text{Var}[R_{ohm}] \text{Var}[i_p]} \text{corr}(R_s, i_p) + i_b i_p \sqrt{\text{Var}[R_s] \text{Var}[R_p]} \text{corr}(R_s, R_p) \\
&\quad + \hat{R}_p i_p \sqrt{\text{Var}[R_s] \text{Var}[i_b]} \text{corr}(R_s, i_b) \\
&= \hat{R}_s i_b \hat{R}_p i_p + i_b i_p \sqrt{\text{Var}[R_s] \text{Var}[R_p]} \text{corr}(R_s, R_p),
\end{aligned} \tag{G.8}$$

gdje su korelacije stanja i parametara, parametara i ulaza te stanja i ulaza ponovno zanemarene. Korelacija parametara iz (G.8) računa se kao

$$\text{corr}(R_s, R_p) = \frac{\text{cov}(R_s, R_p)}{\sigma_{R_s} \sigma_{R_p}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{\theta}[1;2]}}{\sqrt{\text{Var}[R_s] \text{Var}[R_p]}} \tag{G.9}$$

Komponente drugog člana s desne strane jednadžbe (G.7) glase:

$$\mathbb{E}[R_s(k)i_b(k)] = \hat{R}_s i_b + \sqrt{\text{Var}[R_s]\text{Var}[i_b]} \text{corr}(R_s, i_b) = \hat{R}_s i_b, \quad (\text{G.10})$$

$$\mathbb{E}[R_p(k)i_p(k)] = \hat{R}_p \hat{i}_p + \sqrt{\text{Var}[R_s]\text{Var}[i_b]} \text{corr}(R_s, i_b) = \hat{R}_p \hat{i}_p. \quad (\text{G.11})$$

Uvrštavanjem (G.8)–(G.11) u (G.7) i sređivanjem proizlazi

$$\text{cov}[R_s(k)i_b(k), R_p(k)i_p(k)] = i_b \hat{i}_p \sqrt{\text{Var}[R_s]\text{Var}[R_p]} \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}[1;2]}{\sqrt{\text{Var}[R_s]\text{Var}[R_p]}} = i_b \hat{i}_p \hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}[1;2]. \quad (\text{G.12})$$

Konačno, uvrštavanjem (G.4), (G.5) i (G.12) u (G.3) dobiva se izraz

$$\begin{aligned} \text{Var}[R_s(k)i_b(k) + R_p(k)i_p(k)] \\ = i_b^2 \text{Var}[R_s] + \text{Var}[i_b] \hat{R}_s^2 + \text{Var}[R_s]\text{Var}[i_b] + \text{Var}[i_p] \hat{R}_p^2 + \hat{i}_p^2 \text{Var}[R_p] \\ + \text{Var}[i_p]\text{Var}[R_p] + 2i_b \hat{i}_p \hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}[1;2], \end{aligned} \quad (\text{G.13})$$

koji može biti zapisan u obliku (7.26) koristeći definiciju matrica kovarijanci $\hat{\mathbf{P}}_{\boldsymbol{\theta}}$, $\hat{\mathbf{P}}_{\mathbf{x}}$ i $\mathbf{Q}_{\mathbf{x}}$ danu izrazima (5.25), odnosno (5.31).

Prilog H – Kandidirane značajke opteretnih ciklusa

Ovaj prilog poglavlju 8 daje popis prvih 38 kandidiranih značajki (tablica H.1) i dodatnih 15 značajki specifičnih LPL procesu (tablica H.2).

Minimalna i maksimalna vrijednost varijable x određuje se prema

$$x_{min} = \min(x), \quad (H.1)$$

$$x_{max} = \max(x). \quad (H.2)$$

Srednja vrijednost, standardna devijacija i RMS vrijednost definirani su izrazima:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (H.3)$$

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_i)^2}, \quad (H.4)$$

$$RMS(x) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2}. \quad (H.5)$$

gdje je N ukupni broj uzorkovanih vrijednosti u x .

Tablica H.1: Opće statističke značajke odabranih diskretnih vremenskih profila (znak + označava da se dana značajka primjenjuje; ukupno 38 značajki).

	x_{min}	x_{max}	$\bar{x}$	σ	RMS
i_b	-	-	+	+	+
U_b	+	+	+	-	-
P_b	-	-	-	+	+
U_{oc}	+	+	+	-	-
T_b	+	+	+	+	+
SoC	+	+	+	-	-
U_p	-	-	+	+	+
i_{lowSoC}	-	-	+	+	+
$i_{highSoC}$	-	-	+	+	+
i_{highT}	-	-	+	+	+
$U_{b,ch}$	-	+	+	-	-
$T_{b,ch}$	-	-	+	-	-
$i_{b,ch}$	-	+	+	-	-
$P_{b,ch}$	-	+	+	-	-

Tablica H.2: Popis uvjeta koji se koriste u prebrojavanju dodatnih značajki LPL modela (15 značajki).

	Maksimalna struja punjenja	Maksimalni (CV) napon punjenja	Srednja temperatura punjenja
U V J E T	$\max(i_{b,ch}) \geq -0.3C$	$U_{CV} \leq 80 \text{ V}$	$\bar{T}_{b,ch} \leq 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$-0.3C > \max(i_{b,ch}) \geq -0.5C$	$80 \text{ V} < U_{CV} \leq 81 \text{ V}$	$15 \text{ }^{\circ}\text{C} < \bar{T}_{b,ch} \leq 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$-0.5C > \max(i_{b,ch}) \geq -0.7C$	$81 \text{ V} < U_{CV} \leq 82 \text{ V}$	$20 \text{ }^{\circ}\text{C} < \bar{T}_{b,ch} \leq 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$-0.7C < \max(i_{b,ch})$	$82 \text{ V} < U_{CV} \leq 83 \text{ V}$	$25 \text{ }^{\circ}\text{C} < \bar{T}_{b,ch} \leq 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	/	$83 \text{ V} < U_{CV} \leq 84 \text{ V}$	$30 \text{ }^{\circ}\text{C} < \bar{T}_{b,ch} \leq 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	/	/	$35 \text{ }^{\circ}\text{C} < \bar{T}_{b,ch}$

Popis slika

<i>Slika 1.1: Ilustracija glavnih elemenata BMS-a (adaptirano i dopunjeno na temelju ilustracije iz [8]).</i>	3
<i>Slika 2.1: Opća ilustracija strukture litij-ionske ćelije.</i>	18
<i>Slika 2.2: Ilustracija kristalne rešetke dva tipa materijala katode: a) slojevita, dvodimenzionalna (2D) i b) jednodimenzionalna (1D) kristalna struktura (slike su preuzete iz [57]).</i>	21
<i>Slika 2.3: Usporedni radarski prikaz karakteristika ćelija triju najčešćih tipova litij-ionskih ćelija (priređen temeljem podataka iz [59]).</i>	22
<i>Slika 2.4: Ilustracija građe cilindrične ćelije (preuzeto iz [61] i adaptirano).</i>	23
<i>Slika 3.1: Simulirani potencijali pozitivne (a i b) i negativne (c i d) elektrode za slučaj sporog pražnjenja tri tipa ćelija iz tablice 2.1, prikazani u funkciji ispražnjenog naboja (a i c) te stehiometrijskih omjera elektrodi (b i d).</i>	27
<i>Slika 3.2: Potencijali a) pozitivne i b) negativne elektrode u funkciji SoC-a, te c) napon otvorenog kruga (OCV) kao razlika ta dva potencijala također u funkciji SoC-a...</i>	27
<i>Slika 3.3: Rezultati simulacije SPM-a: a) strujna pobuda (plavo) i potencijal elektrode (crveno) te koncentracija litija po radijalnoj osi čestice za b) prvih 1800 s i c) sljedećih 3600 s simulacije.</i>	30
<i>Slika 3.4: Ilustracija odziva impedancije ćelije, dobivenog elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i prikazanog Nyquistovim dijagramom [64], [65].</i>	35
<i>Slika 3.5: Ilustracija modeliranja CPE-a pomoću četiri serijski spojena paralelna RC člana.</i>	36
<i>Slika 3.6: Četiri razmatrana ECM-a: a) ECM prvog reda, b) ECM drugog reda, te ECM-ovi prvog reda prošireni s c) jednim, odnosno d) dva CPE elementa.</i>	37
<i>Slika 3.7: Impedancijski odziv ćelije dobiven simulacijom EIS-a (magenta) te odzivi ECM-a prvog (plavo) i drugog reda (crveno) te modificiranih ECM-ova s jednim (zeleno) i dva (crno) CPE-a.</i>	38
<i>Slika 3.8: a) Amplituno- i b) fazno-frekvencijski odziv impedancije ćelije: referentni fizikalni model ćelije (magenta), odzivi ECM-a prvog (plavo) i drugog reda (crveno) te proširenih ECM-ova s jednim (zeleno) i dva CPE-a (crno).</i>	39
<i>Slika 3.9: Rezultati EIS simulacije nad DFN modelom C-NMC ćelije za različite vrijednosti a) temperature i c) SoC-a ćelije te serijski otpor R_s u funkciji b) temperature i d) SoC-a.</i>	40

<i>Slika 3.10: Simulirani odziv otpora prijelazu naboja kroz dvosloj za a) grafitnu anodu i b) NMC katodu, sa ucrtanim minimalnim i maksimalnim stehiometrijskim omjerima za primjer referentne C-NMC ćelije.</i>	<i>41</i>
<i>Slika 3.11: Funkcija $f(\text{SoC})$ iz jednadžbe (3.32).</i>	<i>46</i>
<i>Slika 3.12: Simulacija starenja Li-NMC ćelije za različite maksimalne napone punjenja (plava, crvena i zlatna) i različite ambijentalne temperature (ljubičasta, crvena i zelena).</i>	<i>47</i>
<i>Slika 3.13: Pojedinačni gubici kapaciteta zbog: a) stvaranja SEI sloja, b) platiranja litija (LPL) i c) izolacije aktivnog materijala (AMI).</i>	<i>48</i>
<i>Slika 3.14: Potencijal anode C-NMC ćelije za slučaj sporog pražnjenja (crna isprekidana linija) te brzog ($C/2$) pražnjenja i punjenja na temperaturi iznosa 25 °C (crvene linije) i 10 °C (plave linije).</i>	<i>48</i>
<i>Slika 4.1: Namjenski mjerni i telemetrijski sustav mopeda.</i>	<i>50</i>
<i>Slika 4.2: a) Napon, b) temperatura, c) struja i d) SoC baterije mopeda tijekom punjenja. ...</i>	<i>51</i>
<i>Slika 4.3: Rezultati sporog pražnjenja: a) mjereni napon, b) mjerena struja, c) SoC baterije estimiran u BMS-u baterije i preuzet s CAN sabirnice, te d) identificirana OCV(SoC) karakteristika.</i>	<i>53</i>
<i>Slika 4.4: ECM prvog reda.</i>	<i>55</i>
<i>Slika 4.5: Odzivi a) napona i b) struje baterije tijekom relaksacijskog identifikacijskog eksperimenta, te rezultati identifikacije c) polarizacijske vremenske konstante τ_p i d) serijskog otpora R_s.</i>	<i>55</i>
<i>Slika 4.6: Ilustracija korištenja SimulationX modela baterije: a) ulazni i izlazni profili struje i napona baterije, te b) shema i c) profili parametara simuliranog ECM-a.</i>	<i>57</i>
<i>Slika 4.7: Ilustracija pseudo2D modela ćelije korištenog u GT-AutoLion simulacijskom okruženju (preuzeto i adaptirano iz [11]).</i>	<i>58</i>
<i>Slika 4.8: a) Ilustracija Matlab/Simulink modela za kosimulaciju s Autolion modelom ćelije, te b) implementirani algoritam CCCV punjenja.</i>	<i>60</i>
<i>Slika 4.9: Snimljeni profili a) struje i b) temperature baterije električnog mopeda, te c) redni broj opterećenog ciklusa.</i>	<i>61</i>
<i>Slika 5.1: Procijenjene vjerojatnosne raspodjele OCV-a na 50 % (a) i 5 % (b) SoC-a, te krivulja napona otvorenog kruga $U_{oc}(\text{SoC})$ (c).</i>	<i>74</i>
<i>Slika 5.2: Relativne pogreške procjene očekivane vrijednosti (slike u lijevom stupcu) i varijance (slike u desnom stupcu) izlazne raspodjele u odnosu na Monte Carlom dobivenu raspodjelu za tri različite varijance (slike u recima) ulazne raspodjele. .</i>	<i>75</i>
<i>Slika 6.1: Odzivi odgovarajućih indeksa osmotrivosti za estimaciju: a) serijskog otpora R_s, b) polarizacijskog otpora R_p, c) istovremeno serijskog i polarizacijskog otpora, d)</i>	

<i>polarizacijskog kapaciteta C_p, te e) istovremeno svih impedancijskih parametara, izračunatih na temelju odziva ECM-a s obzirom na pobudni odziv struje baterije prikazane podgrafikonom (f).</i>	84
<i>Slika 6.2: Rezultati estimacije a) SoC-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora, te e) struja pobude i polarizacijske struje.</i>	88
<i>Slika 6.3: a) Estimirane standardne devijacije impedancijskih parametara te histogrami reziduala estimacije tih parametara tijekom b) pražnjenja i c) punjenja baterije.</i>	89
<i>Slika 6.4: a) Rezultati estimacije ukupnog istosmjernog otpora, $RDC = R_s + R_p$ te b) histogram reziduala estimacije tijekom punjenja.</i>	89
<i>Slika 6.5: pogreška modeliranja $U_{oc}SoC$ karakteristike baterije mopeda: a) prikaz snimljene i modelirane karakteristike, b) relativna pogreška modeliranja te c) histogram pogreški modeliranja.</i>	90
<i>Slika 6.6: Rezultati estimacije a) SoC-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora, te e) struja pobude i polarizacijska struja, za slučaj pogreške modeliranja $U_{oc}SoC$ karakteristike.</i>	91
<i>Slika 6.7: Rezultati estimacije a) SoC-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora, te e) struje pobude i polarizacijske struje, za slučaj estimatora koji uključuje estimaciju parametara regresijskog modela karakteristike $U_{oc}SoC$.</i>	94
<i>Slika 6.8: Histogram reziduala estimacije a) serijskog otpora, b) polarizacijskog otpora R_p i c) polarizacijskog kapaciteta C_p za slučajeve s i bez estimacije parametara karakteristike $U_{oc}(SoC)$.</i>	95
<i>Slika 6.9: a) Stvarna i estimirana karakteristika $U_{oc}(SoC)$ te b) odgovarajući rezidual estimacije ($U_{oc} - U_{oc}$).</i>	96
<i>Slika 6.10: Pogreška estimacije SoC-a za tri razmatrane varijante opisa ili estimacije karakteristike $U_{oc}(SoC)$.</i>	96
<i>Slika 6.11: Eksperimentalni rezultati estimacije a) OCV-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora, d) polarizacijskog otpora i e) polarizacijske vremenske konstante, prikazani u funkciji SoC-a te obojani s obzirom na snimljenu temperaturu baterije u pripadnoj radnoj točki.</i>	98
<i>Slika 6.12: Koeficijenti korelacije s temperaturom estimiranog a) OCV-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora i d) polarizacijskog otpora.</i>	99
<i>Slika 7.1: Struktura ukupnog estimatora varijabli stanja i kapaciteta na dvostrukoj vremenskoj skali.</i>	104
<i>Slika 7.2: Blokovski prikaz ukupnog algoritma estimacije uključujući adaptivne sprege između pojedinačnih estimatora izvršavanih s različitim vremenskim skalama....</i>	108

<i>Slika 7.3: Srednja vrijednost i standardna devijacija estimiranog kapaciteta baterije za različite inicijalne vrijednosti parametra PC0 (a i c) i omjera vremenskih skala sporog i brzog estimatora L (b i d).</i>	110
<i>Slika 7.4: a) Srednja vrijednost i b) standardna devijacija estimiranog kapaciteta za različite oblike sprege brzog i sporog estimatora.</i>	112
<i>Slika 7.5: a) Srednja vrijednost estimiranog kapaciteta za slučaj 3 sa slike 7-4 i b) promjena u estimiranom kapacitetu nakon svakog koraka uzrokovanja, s označenim periodima punjenja baterije.</i>	113
<i>Slika 7.6: Odziv estimiranog kapaciteta za cjeloviti estimator (s punom adaptivnom spregom brzog i sporog estimatora).</i>	113
<i>Slika 7.7: Srednje vrijednosti a) estimiranog kapaciteta i b) estimirane OCV(SoC) karakteristike, te histogrami pogreške estimacije c) OCV-a i d) – f) impedancijskih parametara, za različita podešenja PC0.</i>	115
<i>Slika 7.8: Estimirani kapacitet fizikalnog DFN modela s uključenim SEI modelom starenja.</i>	116
<i>Slika 7.9: Estimirane vrijednosti otpora R_s u funkciji estimiranog SoC-a, obojane s obzirom na vrijeme simulacije tj. vrijeme starenja, te uspoređene s stvarnim vrijednostima otpora identificiranim simulacijom EIS postupka u poglavlja 3.</i>	117
<i>Slika 7.10: Estimirani kapacitet baterije električnog mopeda za slučajeve bez i s estimacijom parametara OCV karakteristike.</i>	118
<i>Slika 7.11: Koeficijenti temperaturne korelacije estimiranih vrijednosti a) OCV-a, b) polarizacijskog kapaciteta, c) serijskog otpora i d) polarizacijskog otpora, u slučaju ukupnog estimatora s dvije vremenske skale danog u tri varijante ovisno o uključenosti estimacije parametara OCV karakteristike i kapaciteta baterije.</i>	120
<i>Slika 8.1: Histogrami srednjih vrijednosti sljedećih varijabli po opteretnom ciklusu: a) struje, b) temperature i c) brzine, d) ispražnjenog naboja, e) vremena trajanja, f) udjela vožnje, g) prijeđenog puta, h) minimalnog SoC-a te i) razlike između maksimalnog i minimalnog SoC-a.</i>	123
<i>Slika 8.2: Isječak snimljenih napona i struje baterije mopeda kao ilustracija uz definiciju a) jednog opteretnog ciklusa baterije te b) dva načina definiranja opteretnih mikrociklusa.</i>	124
<i>Slika 8.3: Histogrami srednjih vrijednosti sljedećih varijabli po izdvojenom mikrociklusu a) struje, b) temperature i c) brzine, d) ispražnjenog naboja, e) vremena trajanja i f) udjela vožnje opteretnih mikrociklusa.</i>	125
<i>Slika 8.4: Algoritam slaganja mikrociklusa u sintetički opteretni ciklus.</i>	127
<i>Slika 8.5: Simulirani relativni gubici litija (odnosno nabojskog kapaciteta) zbog a) SEI i b) LPL učinaka starenja za sve simulirane scenarije iz tablice 8.1.</i>	129

<i>Slika 8.6: Ilustracija funkcija korištenih za kreiranje značajki ilowSoC (a), ihighSoC (b) i ihighT (c).</i>	131
<i>Slika 8.7:a) Relativni pad kapaciteta zbog SEI-a svakog opterećenog ciklusa jedne simulacije starenja u ovisnosti o ukupnom vremenu trajanja svih ciklusa te simulacije i b) ilustracija funkcije $\alpha_{\text{tuk}} - 1/2$ za različite vrijednosti parametra α.</i>	135
<i>Slika 8.8: Odabir faktora regularizacije λ unakrsnom validacijom s obzirom na MSE modela rasta SEI sloja.</i>	136
<i>Slika 8.9: Rezultati LASSO izdvajanja značajki modela rasta SEI sloja.</i>	137
<i>Slika 8.10: Odnos značajki udjela vožnje i vremena trajanja ciklusa za sve opteretne cikluse.</i>	138
<i>Slika 8.11: Odabir faktora regularizacije λ unakrsnom validacijom s obzirom na MSE modela LPL procesa.</i>	139
<i>Slika 8.12: Rezultati LASSO izdvajanja značajki LPL modela.</i>	140
<i>Slika 8-13: Histogram reziduala za svaki podskup najrelevantniji značajki.</i>	142
<i>Slika 8.14: a) R^2 vrijednost, b) srednja vrijednost i c) standardna devijacija reziduala u funkciji broja najrelevantnijih značajki uključenih u LR model.</i>	142
<i>Slika 8.15: Kumulativni relativni pad kapaciteta baterije ΔC u funkciji broja najrelevantnijih značajki uključenih u LR model za sve četiri testne simulacije starenja.</i>	143
<i>Slika 8.16: a) Pogreška modeliranja i b) relativna pogreška modeliranja nakon zadnjeg opterećenog ciklusa simulacija starenja sa slike 8.15.</i>	144
<i>Slika 8.17: a) Ilustracija arhitekture korištenih neuronskih mreži (NN), te b) R^2 vrijednost, c) srednja vrijednost i d) standardna devijacija reziduala u funkciji ispitanih NN arhitektura za testni skup podataka.</i>	145
<i>Slika 8.18: a)–d) Pogreške modeliranja kumulativnog gubitka nabojskog kapaciteta LR i NN modela za četiri testna starenja.</i>	146
<i>Slika 8.19: Simulirani te estimirani (sa i bez NN klasifikatora) kumulativni relativni gubitak litija zbog LPL-a za sve četiri testne simulacije starenja.</i>	149
<i>Slika 8.20: Blokovska shema ukupnog modela starenja, koji sadrži spregnute modele SEI i LPL procesa, te empirijski AMI model.</i>	150
<i>Slika 8.21: Rezultati modeliranja ukupnog pada kapaciteta ΔC_{uk}: normirani kapacitet te apsolutne i relativne pogreške modeliranja.</i>	151

Popis tablica

<i>Tablica 2.1: Popis parametara projektiranih ćelija.</i>	25
<i>Tablica 4.1: Osnovni parametri električnog mopeda Govecs S2.6+.</i>	49
<i>Tablica 6.1: Matrice osmotrivosti i uvjeti vezani uz estimacijske modele reduciranog reda (iako intuitivna, notacija indeksiranja podmatrica pojašnjenja je u prilogu E).</i>	83
<i>Tablica 8.1: Simulacijski scenariji (napomena: $\mathcal{U}$ i $\mathcal{N}$ redom označavaju uniformnu i normalnu vjerojatnosnu raspodjelu).</i>	128
<i>Tablica 8.2: Normirani kapacitet nakon posljednjeg opterećenog ciklusa i prijedeni put za sve simulacije.</i>	128
<i>Tablica 8.3: Izdvojene značajke SEI modela sortirane prema relevantnosti (od više prema manje relevantnim).</i>	138
<i>Tablica 8.4: Izdvojene značajke LPL modela sortirane prema izračunatim regresijskim koeficijentima.</i>	140
<i>Tablica 8.5: Rezultati LPL klasifikatora u obliku tzv. matrice zabune dobivene na testnom skupu podataka.</i>	147
<i>Tablica B.1: Popis parametara simulacije modela starenja [10], [56], [67].</i>	172
<i>Tablica F.1: Popis parametara DEKF-a simuliranog u poglavlju 6.</i>	180
<i>Tablica F.2: Popis parametara SPKF estimatora kapaciteta simuliranog u poglavlju 7.</i>	181
<i>Tablica H.1: Opće statističke značajke odabranih diskretnih vremenskih profila (znak + označava da se dana značajka primjenjuje; ukupno 38 značajki).</i>	185
<i>Tablica H.2: Popis uvjeta koji se koriste u prebrojavanju dodatnih značajki LPL modela (15 značajki).</i>	186

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
A_{coat}	m^2	Ukupna površina premaza elektrode
a_s	$[1/m]$	Specifična površina sučelja
β	-	Regresijski koeficijenti
c	mol/m^3	Prostorna koncentracija litija
C_{load}	mAh/cm^2	Punjenje elektrode nabojem
C_n	Ah	Nazivni nabojski kapacitet
C_{rev}	Ah	Reverzibilni kapacitet
$c_{s,e}$	mol/m^3	Koncentracija litija na granici čestice AM-a i elektrolita
c_{sred}	mol/m^3	Srednja koncentracija litija unutar čestice AM-a
C_p	F	Polarizacijski kapacitet
D	m^2/s	Koeficijent difuzije
d_{coat}	M	Deblina premaza elektrode
ΔC_{LPL}	%	Relativan pad kapaciteta u opterećenom ciklusu zbog plitiranja litija
ΔC_{SEI}	%	Relativan pad kapaciteta u opterećenom ciklusu zbog rasta SEI sloja
δ	-	Indeks osmotrivosti
ϵ	-	Poroznost
F	As/mol	Faradayeva konstanta
i_0	$[A/m^2]$	Gustoća struje (eng. <i>current density</i>) izmjene
i_b	A	Struja na izlazu baterije
I_{CC}	A	Struja u CC fazi CCCV punjenja
i_p	A	Polarizacijska struja
j_{int}	$[mol/m^2/s]$	Gustoća toka (eng. <i>flux density</i>) interkalacije
j_{LPL}	$[mol/m^2/s]$	Gustoća toka litija koji odlazi u LPL posrednu reakciju
j_{SEI}	$[mol/m^2/s]$	Gustoća toka litija koji odlazi u SEI posrednu reakciju
L	-	Broj koraka uzorkovanja između dva estimata kapaciteta
λ	-	Hipeparametar koji upravlja snagom penalizacije u LASSO metodi
$\mathcal{O}$	-	Matrica osmotrivosti
$\hat{\mathbf{P}}$	-	Matrica kovarijanci estimiranih stanja/parametara
$\hat{P}_C$	Ah ²	Varijanca estimiranog kapaciteta

ϕ	V	Potencijal elektrode s obzirom na Li/Li ⁺
θ	-	Vektor parametara (varijabli slučajnog hoda)
Q	-	Matrica kovarijanci procesnog šuma
Q_C	Ah ²	Procesna varijanca estimatora kapaciteta
R	μm	Radijus čestice
R	-	Matrica kovarijanci izlaznog šuma
$R_{\Delta Soc}$	% ²	Varijanca izlaznog šuma estimatora kapaciteta
R_{ct}	Ω	Otpor prijelazu naboja kroz dvosloj (eng. <i>charge transfer resistance</i>)
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
R_{ohm}	Ω	Ohmski otpor
R_s	Ω	Serijski otpor
σ_C	Ah	Standardna devijacija estimiranog kapaciteta
SoC	%	Stanje napunjenosti baterije
t_{uk}	h	Ukupno proteklo vrijeme od početka životnog vijeka baterije
t_b	°C	Temperatura baterije
U_{oc}	V	Napon otvorenog kruga
U_b	V	Napon na izlazu baterije
U_{CV}	V	Napon u CV fazi CCCV punjenja, odnosno maksimalni napon punjenja
x	-	Stehiometrijski omjer
$\mathbf{x}$	-	Vektor varijabli stanja
μC_{15min}	-	Skup mikrociklusa izdvojenih kriterijem duže relaksacije
μC_{3min}	-	Skup mikrociklusa izdvojenih kriterijem kraće relaksacije

Popis kratica

AM	Aktivni materijal (elektrode) (eng. <i>Active Material</i>)
AMI	Izolacija AM-a (eng. <i>Active Material Isolation</i>)
BEV	Baterijsko električno vozilo (eng. <i>Battery Electric Vehicle</i>)
BMS	Sustava upravljanja baterijom (eng. <i>Battery Management System</i>)
CCCV	(Punjenje) konstantnom strujom i konstantnim naponom (eng. <i>Constant-Current, Constant-Voltage</i>)
CPE	Element konstantne faze (eng. <i>Constant Phase Element</i>)
DEKF	Dualni prošireni Kalmanov filter (eng. <i>Dual Extended Kalman Filter</i>)
DFN	Doyle-Fuller-Newmanov model
DoD	Dubina pražnjenja (eng. <i>Depth-of-Discharge</i>)
EC	Etilen karbonat (u elektrolitu)
ECM	Model u obliku nadomjesnog električnog kruga (eng. <i>Equivalent-Circuit Model</i>)
EFC	Ekvivalentan puni ciklus (eng. <i>Equivalent Full Cycle</i>)
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
EKF	Prošireni Kalmanov filter (eng. <i>Extended Kalman Filter</i>)
KF	Kalmanov filter
LFP	Litij-Željezo-Fosfat
LPL	Platiranje litija (eng. <i>lithium plating</i>)
LR	Linearna regresija
LTO	Litij-Titan-Oksid
MSE	Srednja kvadratna pogreška (eng. <i>Mean Squared Error</i>)
NMC	Nikal-Mangan-Kobalt
NN	Neuronska mreža (eng. <i>Neural Network</i>)
OCP	Potencijal otvorenog kruga (eng. <i>Open-Circuit Potential</i>)
OCV	Napon otvorenog kruga (eng. <i>Open-Circuit Voltage</i>)
ROM	Model reduciranog reda reduciranje reda (eng. <i>Reduced Order Model</i>)
RuL	Preostali životni vijek (baterije) (eng. <i>Remaining Useful Life</i>)
SEI	(Sloj na) sučelju čvrste tvari i elektrolita (eng. <i>Solid-Electrolyte Interface</i>)
SoC	Stanje napunjenosti (baterije) (eng. <i>State-of-Charge</i>)
SoH	Stanje zdravlja baterije (eng. <i>State-of-Health</i>)
SPKF	KF temeljen na sigma točkama (eng. <i>Sigma-Point Kalman Filter</i>)

Životopis

Filip Maletić rođen je 1991. godine u Zagrebu. Diplomirao je 2015. godine na Fakultetu Elektrotehnike i računarstva Sveučilišta u Zagrebu, gdje je i doktorski student, a u razdoblju od 2016. do 2022. godine radio je kao asistent na Fakultetu strojarstva i brodogradnje istog sveučilišta, na kolegijima s područja elektrotehnike i računalne matematike. Od 2022. godine zaposlen je u tvrtki AVL-AST d.o.o. u Zagrebu kao inženjer za modeliranje i numeričke proračune litij-ionskih baterijskih ćelija. Autor je i koautor tri članka objavljena u međunarodnim CC/SCI-indeksiranim časopisima, te pet članaka prezentiranih na međunarodnim konferencijama. Njegovi znanstveni interesi uključuju razvoj naprednih estimacijskih algoritama i podacima-vođeno modeliranje starenja litij-ionskih baterija.

Popis radova

F. Maletić, J. Deur, I. Erceg " A Multitimescale Kalman Filter-based Estimator of Li-Ion Battery Parameters Including Adaptive Coupling of State-of-Charge and Capacity Estimation", IEEE Transactions on Control Systems Technology, Early Access, pp. 15, 2022

F. Maletić, M. Hrgetić, J. Deur, "Dual Nonlinear Kalman Filter-Based SoC and Remaining Capacity Estimation for an Electric Scooter Li-NMC Battery Pack", Energies, Vol. 13, No. 3, pp. 16, 2020

J. Topić, J. Soldo, F. Maletić, B. Škugor, J. Deur, "Virtual Simulation of Electric Bus Fleets for City Bus Transport Electrification Planning", Energies, Vol. 13, No. 13, pp. 23, 2020

F. Maletić, J. Deur, "Introducing State Variance Coupling within a Multi-timescale Kalman Filter for Improved Li-ion Battery Capacity Estimation Convergence Properties", 23rd European Conference on Power Electronics and Applications (EPE '21), Ghent, Belgium, 2021

F. Maletić, J. Deur, "Analysis of ECM-based Li-Ion Battery State and Parameter Estimation Accuracy in the Presence of OCV and Polarization Dynamics Modeling Errors", 29th IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE 2020), Delft, The Netherlands, 2020

J. Deur, J. Topić, F. Maletić, "Electrification of City Bus Transport: An Overview and SOLEZ-gained Experience", International Conference on Smart solutions for urban and regional mobility in Europe, Brno, Czech Republic, 2019

F. Maletić, M. Hrgetić, J. Deur, "Simultaneous State and Parameter Estimation for an Electric Scooter Li-NMC Battery Pack", 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 2019

J. Topić, F. Maletić, B. Škugor, J. Deur, "Software Tool for Planning of City Bus Transport Electrification", Science and Traffic Development International Conference, Opatija, Croatia, 2018

Biography

Filip Maletić was born in 1991 in Zagreb. He graduated in 2015 from the Faculty of Electrical Engineering and Computing at the University of Zagreb, where he is also a PhD student. In the period from 2016 to 2022 he has been working as an assistant at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture at the same university, on courses in the fields of electrical engineering and computer mathematics. Since 2022 he is working in AVL-AST d.o.o. in Zagreb as a lithium-ion battery cell modelling and simulation engineer. He is the author and co-author of three articles published in international CC/SCI-indexed journals, and five articles presented at international conferences. His research interests include the development of advanced estimation algorithms and data-driven aging modeling of lithium-ion batteries.