

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

**DOKTORSKI STUDIJ ELEKTROTEHNIKE I
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE**

KVALIFIKACIJSKI DOKTORSKI ISPIT

**MODELIRANJE STANJA I ESTIMIRANJE
ŽIVOTNOG VIJEKA BATERIJSKIH
SUSTAVA**

Lucija Andabak

Split, rujna 2026.

SADRŽAJ

1. UVOD	3
1.1. Osnovni pojmovi i pokazatelji stanja baterije	4
1.2. Usporedba različitih vrsta baterija.....	6
1.3. Olovno-kiselinska baterija.....	7
1.3.1. Elektrokemijska reakcija i konstrukcija	7
1.3.2. Režimi rada i punjenja.....	8
1.3.3. Mehanizmi degradacije	8
2. METODE ISPITIVANJA BATERIJSKIH SUSTAVA	10
2.1. Metode ispitivanja baterija	10
2.1.1. Mjerenje napona	10
2.1.2. Mjerenje gustoće elektrolita	11
2.1.3. Mjerenje temperature	12
2.1.4. Ispitivanje kapaciteta (kapacitivna proba).....	13
2.1.5. Mjerenje unutarnje impedancije	14
2.3. Usporedba, mjerna nesigurnost i protokol kvalitete.....	16
3. ANALIZA REZULTATA MJERENJA PRIMJENOM NAPREDNIH METODA STROJNOG UČENJA	18
3.1. Bayesovo istraživanje podataka mjerenja pražnjenja baterijskih ćelija korištenjem višerazinskih modela	19
3.1.1. Istraživanje unutarnje impedancije baterije kroz više pražnjenja, uz grupiranje po ćelijama	20
3.1.2. Istraživanje unutarnje impedancije baterije kroz više pražnjenja, uz grupiranje po ciklusima pražnjenja.....	21
3.1.3. Višerazinski model s istovremenim grupiranjem po ćelijama i ciklusima.....	23
3.1.4. Bayesovi višerazinski model razvoja temperature baterijskih ćelija tijekom ciklusa pražnjenja	24
3.1.5. Usporedba Bayesovih modela	27
3.2. Bayesovi modeli mjerenja pražnjenja baterijskih ćelija korištenjem regresije Gaussovih procesa.....	28
3.2.1. Prostorna raspodjela temperaturnog polja baterije korištenjem GP-a s Matérnovim jezgrama	29
3.2.2. Regresija impedancije primjenom GP-a s tzv. „heavy-tailed“ latentnim koeficijentima i mjerenjima temperature	30
3.2.3. Sinteza nalaza olovno-kiselinskih mjerenja	32
4. MODELIRANJE ŽIVOTNOG CIKLUSA BATERIJSKOG PAKETA I PROCJENA KRAJA ŽIVOTNOG VIJEKA	33
4.1. Otvoreni skup podataka mjerenja pražnjenja Li-ion baterijskih ćelija	33
4.1.1. Bacon-Wattsovi modeli za kraj životnog vijeka baterije	35

4.1.2. Inženjering novih značajki iz podataka pražnjenja	36
4.1.3. Modeli strojnog učenja za predviđanje kraja životnog vijeka Li-ion baterija.....	38
4.2. Bayesovi modeli mjerenja pražnjenja Li-ion baterijskih ćelija.....	40
4.2.1. Priprema podataka, ciljne veličine i zajedničke pretpostavke.....	40
4.2.2. Višerazinski model s jednom značajkom	41
4.2.3. Višerazinski model s više značajki.....	42
4.2.4. Usporedba Bayesovih modela	43
5. ZAVRŠNA RAZMATRANJA	45
5.1. Ograničenja rada	46
5.2. Plan nastavka istraživanja	47
6. LITERATURA.....	49
POPIS OZNAKA I KRATICA	54
SAŽETAK.....	55
ABSTRACT	56

1. UVOD

Elektrifikacija prometa, porast udjela obnovljivih izvora, potreba za neprekinutim napajanjem i digitalizacija kritične infrastrukture povećavaju broj sustava čija pouzdanost neposredno ovisi o baterijama. Baterijski sustav u takvim primjenama nije samo spremnik energije. On je degradirajući elektrokemijski sustav čije su raspoloživi kapacitet, snaga i sigurnosna margina funkcije kemije, proizvodne varijabilnosti, temperature, povijesti punjenja i pražnjenja te načina održavanja. Posljedica je da jedan trenutačni pokazatelj – primjerice napon na stezaljkama – ne može samostalno dati pouzdanu procjenu preostale funkcionalnosti.

U stacionarnim postrojenjima olovno-kiselinske baterije i dalje su važan izvor pričuvene istosmjerne energije. Razlozi su dobro poznata tehnologija, velika sposobnost davanja struje, jednostavno održavanje u otvorenim izvedbama, etablirani postupci recikliranja i prihvatljiv trošak. Istodobno, dug boravak na naponu održavanja, rijetka duboka pražnjenja i visoki zahtjevi raspoloživosti stvaraju poseban dijagnostički problem: baterija može mjesecima izgledati uredno, a slabost pojedine ćelije postane vidljiva tek pri stvarnom nestanku mrežnog napajanja. Zbog toga preporučene prakse za otvorene i VRLA stacionarne baterije povezuju periodične preglede, mjerenja i ispitivanja kapaciteta baterija [1], [2], [3], [4].

Za litij-ionske baterije problem se pojavljuje u drukčijem operativnom okruženju, ali ima istu statističku strukturu. Kapacitet i unutarnji otpor mijenjaju se kroz cikluse, ćelije nominalno istog tipa imaju različite životne vijekove, a ubrzana degradacija često započinje nakon točke koljena. Suvremeni pregledni radovi stoga razlikuju fizikalne, ekvivalentno-sklopovske i podatkovno vođene modele te posebno naglašavaju važnost kvalitetnog inženjeringa značajki i validacije na ćelijama koje nisu korištene pri učenju [5], [6].

Cilj rada jest uspostaviti zajedničku metodološku nit između terenskog ispitivanja baterija i naprednog probabilističkog modeliranja. Prvo se razmatraju fizikalna osnova i metode ispitivanja baterijskih sustava. Zatim se ponovljena mjerenja impedancije i temperature oblikuju kao višerazinski podatci u kojima se opažanja gnijezde unutar ćelija i ciklusa. Na kraju se na otvorenom skupu Li-ion mjerenja prikazuje kako se rane krivulje pražnjenja i Bayesova regresija mogu koristiti za predviđanje EoL-a. Naglasak nije samo na točnosti točkaste prognoze nego i na tome koliko je model siguran, za koje ćelije griješi i može li se odluka reproducirati.

Znanstveni doprinos rada nastaje kombiniranjem rijetkih kvalitetnih oznaka i čestih posrednih mjerenja. Kapacitivna proba omogućava neposrednu ocjenu stanja baterijskog paketa, ali se zbog trajanja i nus-efekata provodi rijetko. Napon, temperatura i impedancija mogu se pratiti češće, ali njihova veza s kapacitetom ovisi o radnoj točki i konstrukciji baterijskog paketa. Statistički cilj nije zamijeniti referentnu kapacitivnu probu jednom veličinom, nego optimalno povezati obje razine informacije i transparentno prikazati preostalu nesigurnost.

Tri su očekivana doprinosa. Prvi je mjeriteljski: sustavan protokol koji odvaja promjenu stanja baterije od promjene temperature i SOC-a. Drugi je metodološki: usporedba potpunog, nikakvog i djelomičnog objedinjavanja te grupiranih učinaka stanja ćelije i ciklusa pražnjenja. Treći je prediktivno-odlučivački: GP i Bayesovi modeli koji osim srednje prognoze daju interval i vjerojatnost događaja relevantnog za održavanje.

Rad namjerno razdvaja potvrđene rezultate od istraživačkih procjena. Li-ion dio temelji se na javnom A123 skupu i priloženom radu. Olovno-kiselinski dio temelji se na osam eksperimentalno provedenih pražnjenja 24 ćelije, ali se modeli s divergencijama i upozorenjima konvergencije ne prikazuju kao konačno potvrđeni.

Termin strojno učenje u ovom radu koristi se široko, ali ne suprotstavlja se fizikalnom modeliranju. Regularizirana regresija, višerazinski Bayesovi model i GP uče iz podataka, no njihova struktura uključuje domensko znanje kroz izbor odziva, prediktora, jezgre, grupiranja i priora. Najvrjedniji model nije nužno najfleksibilniji, nego onaj čije se pretpostavke mogu provjeriti i čija pogreška ostaje prihvatljiva u stvarnom zadatku.



Slika 1.1. Tijek od mjerenja baterije do odluke o stanju i kraju životnog vijeka (shematski prikaz autora)

Istraživačka pitanja mogu se sažeti na sljedeći način:

- Koje mjerne veličine daju brz, a koje izravan dokaz o stanju baterije?
- Koliko se procjene impedancije i temperature razlikuju među ćelijama, ciklusima i radnim točkama?
- Kada djelomično objedinjavanje poboljšava procjenu u odnosu na potpuno objedinjavanje ili neovisno modeliranje svake ćelije?
- Mogu li Gaussovi procesi pouzdano interpolirati temperaturno polje i nelinearan razvoj impedancije uz realno mali broj mjernih točaka?
- Koje značajke ranih ciklusa nose informaciju o točki koljena i EoL-u Li-ion ćelija te kako iskazati nesigurnost prognoze?

1.1. Osnovni pojmovi i pokazatelji stanja baterije

Baterijska ćelija pretvara kemijsku energiju u električnu putem dviju polureakcija na elektrodama i prijenosa iona kroz elektrolit [7], [8]. Serijskim spajanjem ćelija povećava se napon, a paralelnim spajanjem raspoloživi kapacitet, odnosno struja. U stvarnom paketu električna konfiguracija stvara i problem najslabije ćelije: serijski niz pri pražnjenju mora biti zaustavljen kada prva ćelija dosegne dopušteni završni napon, pa raspoloživa energija niza nije određena prosječnom nego graničnom ćelijom.

Nazivni kapacitet C_n iskazuje se u amper-satima i odnosi se na propisanu struju, temperaturu i završni napon. Isporučeni kapacitet pri struji I definira se vremenskim integralom struje do završetka ispitivanja [3],[4]:

$$C = \int_0^{t_e} I(t)dt \quad (1.1)$$

gdje je:

C – isporučeni kapacitet

I – struja ispitivanja

t_e – konačno vrijeme ispitivanja.

Za konstantnu struju izraz se svodi na $C = I t_e$. Energija dodatno uključuje napon te se računa kao integral $U(t)I(t)$ po vremenu. Razlika je praktično važna: dvije baterije mogu isporučiti sličan naboj, ali različitu energiju zbog različitog pada napona i unutarnjih gubitaka.

Stanje napunjenosti (SOC) opisuje trenutačno raspoloživ naboj u odnosu na potpuno napunjeno stanje. Stanje zdravlja (SOH) opisuje degradaciju u odnosu na referentno nazivno stanje [5], [6]. Kapacitivna definicija može se zapisati kao:

$$SOC_C = \frac{C_{available}}{C_{rated}} * 100\% \quad (1.2)$$

U izrazu (1.2) SOH_C označava kapacitivno definirano stanje zdravlja, $C_{measured}$ izmjereni raspoloživi kapacitet, a $C_{reference}$ referentni kapacitet nove ili nazivno ispravne baterije u jednakim uvjetima ispitivanja.

Kraj životnog vijeka (EoL) je operativno definirani prag nakon kojeg baterija više ne ispunjava zahtjev primjene. Za Li-ion ćelije često se koristi 80% nazivnog kapaciteta [5], [6], [9]. Za stacionarne olovno-kiselinske baterije kriterij zamjene mora se vezati uz zahtjeve sustava, proračunatu autonomiju, preporuke proizvođača i mjerodavnu praksu [1], [2]. Preostali životni vijek (RUL) je procijenjeno vrijeme ili broj ciklusa od trenutačnog stanja do EoL-a; kao prognoza mora biti praćen intervalom nesigurnosti.

SOC, SOH i RUL ne smiju se tretirati kao izravno mjerene veličine. One su latentna stanja koja se procjenjuju iz napona, struje, temperature, impedancije, vremena i prethodno identificiranih parametara. Čak i kada algoritam daje jednu brojčanu vrijednost, ona predstavlja rezultat modela i pretpostavki. Pregledi metoda praćenja Li-ion baterija pokazuju da se ista oznaka SOH koristi za kapacitet, porast unutarnjeg otpora, raspoloživu snagu ili kombinirani indeks [10], [11], [12]. Zbog toga prije usporedbe modela treba zapisati što je ciljna veličina, kako je dobivena i koja je radna točka korištena.

Razlikovanje kapaciteta i energije posebno je važno za stacionarne sustave. Kapacitet u amper-satima ne uzima u obzir razinu napona tijekom pražnjenja, dok energija u vat-satima izravno ovisi o putanji napona. Baterija s povećanim unutarnjim otporom može do završnog napona stići prerano i predati manje energije, iako je ukupna količina aktivnog materijala još razmjerno velika. U primjenama s pretvaračem dodatno je relevantna minimalna ulazna naponska granica pretvarača, pa tehnički EoL može nastupiti prije laboratorijskog praga kapaciteta.

Kod procjene stanja potrebno je odvojiti reverzibilne i ireverzibilne promjene. Niži SOC, niska temperatura ili nedovoljna relaksacija mogu trenutačno smanjiti dostupnu snagu bez trajnog

gubitka zdravlja. Suprotno tome, korozija, gubitak aktivne mase i trajna sulfacija uzrokuju nepovratnu degradaciju. Model koji te učinke ne razlikuje može sezonsku promjenu temperature proglasiti starenjem ili privremeni oporavak napona protumačiti kao poboljšanje SOH-a.

1.2. Usporedba različitih vrsta baterija

Sekundarne baterije razlikuju se po aktivnim materijalima, elektrolitu, radnom naponu, specifičnoj energiji, dopuštenim strujama i mehanizmima starenja. Nije opravdano prenositi dijagnostički prag iz jedne vrste u drugu, a često ni između izvedbi istog proizvođača. Vrijednost unutarnje impedancije, primjerice, ovisi o geometriji, kapacitetu, SOC-u te temperaturi. Zbog toga se apsolutna vrijednost tumači zajedno s početnom referencom i trendom usporedivih ćelija.

Tablica 1.1. Usporedba obilježja odabranih sekundarnih baterija (izrada autora prema [5], [7]-[10])

Vrsta	Glavna prednost	Glavno ograničenje	Tipična primjena	Dijagnostička napomena
Olovno-kiselinska	Robusnost, cijena, reciklabilnost	Masa, sulfacija i korozija	Stacionarno napajanje, UPS, pokretanje	Napon i gustoća su snažno ovisni o radnoj točki
Li-ion (LFP)	Dug vijek i toplinska stabilnost	Niža specifična energija od drugih vrsta Li-ion baterija	Pohrana energije, električna vozila	Rana degradacija vidljiva je u krivuljama Q(V)
Li-ion (NMC/NCA)	Visoka specifična energija	Zahtjevno toplinsko upravljanje	Električna vozila, prijenosni uređaji	Temperatura i impedancija nose važne informacije o starenju
NiMH	Tolerancija i sigurnost	Samopražnjenje i memorijski učinci	Hibridna vozila, industrija	Procjena SOC-a iz napona često je nepouzdana

Olovno-kiselinske i Li-ion baterije u ovom radu imaju različite uloge. Olovno-kiselinski sustav služi kao glavni primjer za metode terenskog ispitivanja i longitudinalnu analizu impedancije i temperature. Li-ion skup služi za provjeru modeliranja životnog vijeka na velikom, javno dostupnom skupu. Zajednička poveznica je metodologija: identifikacija razina varijabilnosti, konstrukcija informativnih značajki, strogo odvajanje podataka za učenje i ispitivanje te probabilističko iskazivanje nesigurnosti.

Odabir određene vrste baterija rezultat je kompromisa između specifične energije, specifične snage, sigurnosti, cijene, kalendarskog vijeka i dostupnosti sirovina. Olovno-kiselinska baterija ima nižu specifičnu energiju, ali dobro podnosi kratkotrajne velike struje i ima zrelu servisnu infrastrukturu. LFP ćelije nude visoku cikličku trajnost i dobru toplinsku stabilnost, dok NMC i NCA baterije postižu veću specifičnu energiju uz strože zahtjeve upravljanja. NiMH ostaje važan u dijelu hibridnih i industrijskih primjena. Usporedba stoga nije rang-lista u kojoj jedna vrsta pobjeđuje, nego izbor sustava prema funkciji i prihvatljivom riziku [5], [7], [8].

Vrsta korištene baterije određuje i informativnost mjerenja. Ravna OCV-SOC krivulja LFP-a otežava procjenu SOC-a iz napona u širokom srednjem području. Kod otvorene olovno-kiselinske ćelije gustoća elektrolita izravniije odražava koncentraciju kiseline, ali je osjetljiva na stratifikaciju. Li-ion degradacijski mehanizmi mogu se očitovati pomicanjem vrhova inkrementalnog kapaciteta, dok se u olovno-kiselinskoj bateriji promjene često traže u naponskom odstupanju, gustoći, kapacitetu i impedancijskom spektru. Pregled neinvazivnih dijagnostičkih tehnika zato upozorava da obilježje koje je informativno za jednu vrstu baterija, ne mora biti prenosivo na drugu [13].

Varijabilnost unutar iste proizvodne serije jednako je važna kao razlika među različitim vrstama baterija. Devie, Baure i Dubarry pokazali su mjerljivu intrinzičnu razliku u degradaciji komercijalnih 18650 ćelija iz iste serije [14]. Posljedica je dvostruka: eksperimentalni dizajn mora sadržavati dovoljan broj neovisnih ćelija, a model mora razlikovati populacijski trend od individualne putanje. Jedan iznimno dugovječan ili kratkovječan uzorak ne smije određivati zaključak o cijeloj bateriji.

1.3. Olovno-kiselinska baterija

1.3.1. Elektrokemijska reakcija i konstrukcija

U napunjenoj olovno-kiselinskoj ćeliji negativna elektroda sadrži spužvasto olovo Pb , pozitivna olovni dioksid PbO_2 , a elektrolit vodenu otopinu sumporne kiseline H_2SO_4 . Tijekom pražnjenja obje elektrode prelaze u olovni sulfat $PbSO_4$, dok se koncentracija sumporne kiseline smanjuje i raste udio vode. Ukupna reverzibilna reakcija glasi [7], [8], [15]:



Promjena koncentracije elektrolita objašnjava zašto gustoća u otvorenoj ćeliji nosi informaciju o SOC-u. Istodobno objašnjava i ograničenje: gustoća izmjerena pri vrhu ćelije može biti nereprezentativna ako se kiselina stratificirala. Napon otvorenog kruga povezan je s aktivnostima reaktanata i produktima, ali je za praktičnu procjenu nužno dopustiti relaksaciju nakon punjenja ili pražnjenja i provesti temperaturnu korekciju.

Konstrukciju čine pozitivne i negativne ploče, porozni separatori, elektrolit, sabirnice, izvodi polova, kućište i sustav ventilacije ili regulacijskog ventila. U otvorenoj izvedbi plinovi i dio vode mogu napustiti ćeliju, zbog čega se kontroliraju razina i gustoća elektrolita. U VRLA izvedbi kisik nastao na pozitivnoj elektrodi rekombinira se na negativnoj, a elektrolit je imobiliziran u AGM separatoru ili gelu. VRLA baterije smanjuje redovito dolijevanje vode, ali onemogućuje izravno mjerenje gustoće i povećava važnost temperature, napona i omskih mjerenja [7], [15].

Nazivni napon jedne olovno-kiselinske ćelije približno je 2 V, ali ravnotežni potencijal i radni napon ovise o koncentraciji kiseline, temperaturi i struji. Serijske baterije od 6 V ili 12 V sadrže tri odnosno šest ćelija u zajedničkom kućištu. Na razini monobloka nije uvijek moguće električki izdvojiti svaku unutarnju ćeliju, pa lokalni kvar može ostati skriven iza prihvatljivog ukupnog napona. Kod velikih stacionarnih ćelija pojedinačni izvodi dostupni su za mjerenje, što povećava dijagnostičku razlučivost, ali i broj spojeva čiji kontakti otpor treba nadzirati.

Poroznost aktivne mase i ploča omogućuje veliku reakcijsku površinu, ali uvodi transportna ograničenja. Pri velikoj struji koncentracijski gradijenti rastu, raspoloživa aktivna površina se smanjuje, a završni napon postiže ranije [7], [8]. Zato nazivni kapacitet nije apsolutna

konstanta. Vrijedi za definirani režim pražnjenja, temperaturu i završni napon [3]. Peukertov učinak sažima ovisnost dostupnog kapaciteta o struji, ali ne zamjenjuje detaljan elektrokemijski opis niti se smije ekstrapolirati izvan područja identifikacije [7].

VRLA konstrukcija zahtijeva poseban toplinski oprez. Rekombinacija kisika i struja punjenja stvaraju toplinu, dok porast temperature smanjuje potreban napon punjenja. Ako punjač ne primjenjuje odgovarajuću temperaturnu kompenzaciju, može nastati pozitivna povratna veza: viša temperatura povećava struju, struja povećava generiranje topline, a dodatno zagrijavanje ponovno povećava struju. Toplinski bijeg zato nije samo posljedica jedne neispravne ćelije nego interakcija baterije, punjača, ventilacije i toplinskog kontakta [15].

1.3.2. Režimi rada i punjenja

Stacionarne baterije najčešće rade u režimu održavanja napona punjenja (engl. Float voltage): ispravljač napaja istosmjerni teret i održava bateriju potpuno napunjenom. U slučaju gubitka mreže baterija preuzima teret bez prekida. Napon održavanja mora biti dovoljan da kompenzira samopražnjenje, ali ne smije dugoročno izazivati prekomjernu koroziju, gubitak vode ili toplinski bijeg. Temperaturna kompenzacija punjenja zato nije dodatna pogodnost nego dio pravilnog upravljanja.

Nakon dubljeg pražnjenja primjenjuje se povratno punjenje, a kod određenih otvorenih baterija i izjednačavajuće punjenje prema uputi proizvođača. Izjednačavanje može ukloniti dio nejednakosti SOC-a i miješanjem elektrolita smanjiti stratifikaciju, ali prekomjerno izjednačavanje ubrzava gubitak vode i koroziju [1], [7]. Pri tumačenju mjerenja mora se zabilježiti vrijeme od posljednjeg pražnjenja, punjenja ili izjednačavanja jer ti događaji mijenjaju napon, temperaturu i impedanciju [25], [26].

Napon održavanja obično se zadaje po ćeliji i temperaturno kompenzira. Prenizak napon vodi kroničnoj nedovoljnoj napunjenosti i sulfatizaciji, dok previsok napon povećava plinjenje, koroziju pozitivne rešetke i gubitak vode. Prosječan napon niza može biti ispravan, a raspodjela po ćelijama nejednolika. Zbog toga se ne promatra samo zbroj, nego raspon, medijan, relativno odstupanje i stabilnost svake ćelije kroz vrijeme.

Radni profil uključuje više od broja ciklusa. Za stacionarnu bateriju kalendarsko starenje tijekom dugog održavanja napona punjenja često dominira nad cikličkim starenjem, ali rijetki događaji dubokog pražnjenja mogu otkriti ili ubrzati postojeću slabost. Za Li-ion sustave temperatura, gornja granica SOC-a, dubina pražnjenja i brzina punjenja snažno utječu na putanju degradacije [16], [17], [18]. Stoga broj ciklusa bez definicije protokola nije dostatna mjera degradacijskog opterećenja baterije.

1.3.3. Mehanizmi degradacije

Sulfatizacija označava nastanak i rast teško reverzibilnih kristala PbSO_4 , osobito pri dugotrajnoj nedovoljnoj napunjenosti. Smanjuje aktivnu površinu i povećava otpor prijenosu naboja. Korozija pozitivne rešetke povećava električni otpor, može uzrokovati rast ploče i mehanički gubitak kontakta. Odbacivanje aktivne mase smanjuje raspoloživi materijal, a talog na dnu kućišta može stvoriti neželjeni vodljivi put. Gubitak vode i isušivanje osobito su kritični u VRLA baterijama. U otvorenim baterijama stratifikacija kiseline stvara različite lokalne uvjete po visini ploče, pa donji dio radi u jačoj kiselini i brže korodira, dok gornji dio može biti kronično nedovoljno napunjen [7], [15].

Temperatura ubrzava gotovo sve reakcije starenja, a istodobno privremeno povećava raspoloživi kapacitet i smanjuje impedanciju. To stvara dijagnostički paradoks: zagrijana degradirana ćelija može trenutačno pokazivati povoljniju omsku vrijednost, iako joj se

dugoročni vijek skraćuje. Zbog toga se svako trendiranje mora ili provoditi u usporedivom temperaturnom prozoru ili eksplicitno korigirati modelom.

Nejednakost ćelija nastaje već proizvodnim tolerancijama i raste zbog različite temperature, položaja u ormaru, spojeva i lokalnih uvjeta punjenja. Serijski niz može imati prihvatljiv srednji napon, a jednu ćeliju s kritičnim nedostatkom. Analiza se stoga mora provoditi na razini ćelije, uz istodobno korištenje informacija iz populacije. Upravo je to statistički razlog za djelomično objedinjavanje korišteno u ovom radu.

Impedancijski odgovor degradirane ćelije nije jednoznačna posljedica jednog mehanizma. Visokofrekvencijski presjek može biti dominantno povezan s vodljivim putovima i kontaktima, srednjefrekvencijski lukovi s prijenosom naboja i dvoslojem, a niskofrekvencijski dio s transportom mase i sporim relaksacijama. Pregledni rad Hueta pokazuje da elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) može razdvojiti procese koje jedna omska vrijednost spaja, ali i da interpretacija zahtijeva stabilnu radnu točku i prikladan model [19]. Povećanje jedne komponente može biti djelomično prikriveno smanjenjem druge zbog temperature ili SOC-a.

Li-ion ćelije prikazane u četvrtom poglavlju degradiraju drugim reakcijama: rastom zaštitnog sloja na anodi, gubitkom cikličkog litija, gubitkom aktivnog materijala, strukturnim promjenama elektroda i, u nepovoljnim uvjetima, taloženjem litija. U pionirskom radu Vettera i suradnika te u novijim objavljenim istraživanjima opisano je da više mehanizama može istodobno doprinositi padu kapaciteta i porastu otpora [13], [16], [20]-[23]. To objašnjava zašto se jedna empirijska značajka može pokazati snažnim prediktorom u jednom skupu, ali promijeniti značenje pri drugom protokolu.

Waldmann i dr. pokazali su da različite temperature aktiviraju različite dominantne mehanizme starenja Li-ion ćelija [24]. Kod olovno-kiselinskih ćelija više temperature ubrzavaju koroziju i gubitak vode, dok niske temperature smanjuju trenutačno dostupan kapacitet [7], [15]. Zbog toga temperatura nije samo dodatni prediktor; ona može mijenjati nagib, varijancu i oblik odnosa između impedancije i zdravlja [25], [26].

2. METODE ISPITIVANJA BATERIJSKIH SUSTAVA

Ispitivanje stacionarne baterije mora uravnotežiti raspoloživost, sigurnost, trajanje i informacijsku vrijednost. Metode kao što su mjerenje napona ćelija, mjerenje temperature, mjerenje gustoće elektrolita mogu se provoditi često i otkriti odstupanje, ali u pravilu daju posredan dokaz. Kapacitivna proba traje dugo i privremeno uklanja bateriju iz redovite pričuvene funkcije, ali izravno odgovara na pitanje koliko naboja ili energije baterija može isporučiti pri zadanom profilu. Mjerenje impedancije baterija nalazi se između tih krajnosti: brzo se izvodi i neinvazivno je, no veza impedancije s kapacitetom nije univerzalna te se mora kalibrirati za promatrani tip baterije i radne uvjete [25], [26].

Tablica 2.1. Usporedba metoda ispitivanja olovno-kiselinskih baterija (izrada autora prema [1]–[4], [7], [15], [19], [25], [26])

Metoda	Trajanje	Zahvat u pogon	Što neposredno mjeri	Ključno ograničenje
Napon	sekunde	minimalan	električni potencijal u zadanoj radnoj točki	ne daje kapacitet bez konteksta SOC-a, struje i temperature
Gustoća elektrolita	minute	lokalan pristup ćeliji	koncentraciju kiseline kod otvorenih ćelija	nije dostupna kod VRLA izvedbi; stratifikacija stvara pristranost
Temperatura	kontinuirano	minimalan	toplinsko stanje i odstupanja među ćelijama	uzrok nije jednoznačan; potrebna je prostorna i vremenska referenca
Omska/impedancijska metoda	sekunde do minute	neinvazivan	odgovor na mali AC ili impulsni podražaj	mora se trendirati u usporedivim uvjetima
EIS	minute do deseci minuta	neinvazivan uz mirovanje	frekvencijski razložene procese	osjetljivost na nestacionarnost, SOC i temperaturu
Kapacitivna proba	sati	baterija privremeno nije raspoloživa	isporučeni kapacitet do završnog napona	vrijeme, oprema, sigurnost i dodatno cikliranje

2.1. Metode ispitivanja baterija

2.1.1. Mjerenje napona

Napon cijelog niza otkriva grube pogreške punjača, otvoreni spoj i veliki pad napona, ali može sakriti slabu ćeliju. Zato je osnovna jedinica dijagnostike napon pojedine ćelije ili monobloka. U režimu održavanja promatraju se apsolutna vrijednost, raspon unutar niza i trend. Pri pražnjenju je informativna putanja napona: ćelija koja prva i ubrzano pada prema završnom naponu ograničava autonomiju cijelog niza [1], [2].

Napon otvorenog kruga OCV se može povezati sa SOC-om tek nakon dovoljno dugog mirovanja. Napon neposredno nakon punjenja sadrži površinski naboj, a napon pod

opterećenjem uključuje omski i polarizacijski pad. Pojednostavljeni model može se zapisati kao [7], [10].:

$$U_{terminal}(t) = U_{OCV}(SOC, T) - I(t)R_o - \eta(t) \quad (2.1)$$

gdje je:

$U_{terminal}(t)$ napon na stezaljkama,

U_{OCV} napon otvorenog kruga kao funkciju SOC-a i temperature T ,

$I(t)$ struja,

R_o brzo promjenjiva omska komponenta,

$\eta(t)$ sporije promjenjiva polarizacija.

Jednaka izmjerena vrijednost napona može, dakle, nastati zbog nižeg SOC-a, većeg otpora, više struje ili drukčije temperature. Mjerenje napona zato je izvrsno za pronalaženje relativnog odstupanja, ali nije dovoljno za samostalnu procjenu SOH-a.

Mjerni postupak uključuje korištenje kalibrirane opreme i ponovljive mjerne točke. Kod malih otpora četverovodno mjerenje padova napona na spojevima omogućuje razlikovanje problema unutar same ćelije od problema uzrokovanih povećanim otporom na međuspojevima. Također je potrebno zabilježiti napon punjača, valovitost, struju punjenja/praznjenja i temperaturu. Granična vrijednost se ne postavlja samo prema jednoj vrijednosti nego prema kombinaciji tvorničke granice, odstupanja od medijana niza i promjene u odnosu na vlastitu početnu vrijednost.

Razlučivost instrumenta mora biti usklađena s očekivanom razlikom među ćelijama. Ako se traži odstupanje reda nekoliko milivolta, instrument čija su nesigurnost i kontaktna ponovljivost istog reda ne može pouzdano klasificirati ćelije. Prije obilaska provjerava se nulta pogreška, stanje mjernih vodova i stabilnost referentnog izvora, a tijekom mjerenja redoslijed ćelija i vrijeme očitavanja moraju biti dosljedni. Kod dugih nizova promjena struje ili napona punjača tijekom mjerenja svake ćelije može stvoriti lažni prostorni uzorak, pa je poželjno automatsko sinkronizirano očitavanje.

Valovitost ispravljača nosi dvije vrste informacije. Prevelika izmjenična komponenta može dodatno zagrijavati bateriju i ubrzati degradaciju, a istodobno ometa ručna omska mjerenja. Zato se uz istosmjerni napon bilježi izmjenična efektivna vrijednost ili spektar valovitosti. Ako je odstupanje ćelije vidljivo samo tijekom određenog opterećenja, korisno je usporediti statički napon održavanja, trenutačni pad pri pojavi tereta i oporavak nakon rasterećenja [1], [2].

Za Li-ion sustave napon se često kombinira s modelom ekvivalentnog sklopa i filtrom stanja. Plettova formulacija proširenog Kalmanova filtra pokazuje kako se nelinearna OCV-SOC veza i dinamički polarizacijski elementi mogu koristiti za zajedničku procjenu stanja i parametara [27]. Noviji radovi zajednički procjenjuju parametre i SOC uz ograničen broj podešavajućih parametara [28]. Ti pristupi nisu izravno preneseni na stacionarne olovno-kiselinske nizove, ali ilustriraju važan princip: iznos napona postaje informativniji kada se interpretira kroz dinamički model te zajedno sa strujom.

2.1.2. Mjerenje gustoće elektrolita

Gustoća elektrolita u otvorenoj ćeliji posredno prati koncentraciju sumporne kiseline i SOC. Mjeri se areometrom ili digitalnim refraktometrom, uz osobnu zaštitnu opremu i postupak koji sprječava onečišćenje. Rezultat se korigira na referentnu temperaturu prema uputi proizvođača instrumenta i baterije.

Najvažniji izvor pogreške je stratifikacija. Teža kiselina može se koncentrirati pri dnu, dok uzorak s vrha pokazuje nižu gustoću. Jedno površinsko mjerenje tada ne predstavlja prosjek aktivnog volumena. Usporedba ćelija u istom nizu i trend kroz vrijeme korisniji su od izolirane vrijednosti. Nakon izjednačavajućeg punjenja ili miješanja treba dopustiti stabilizaciju prije usporedbe s ranijim mjerenjima.

Metoda nije dostupna kod VRLA baterija jer je elektrolit imobiliziran i kućište se ne smije otvarati. Ta razlika ima posljedice za modeliranje: skupovi otvorenih i VRLA ćelija ne trebaju se automatski objediniti pod istim presjekom i pragovima.

Temperaturna korekcija gustoće ne smije se primjenjivati jednim univerzalnim koeficijentom bez provjere instrumenta i proizvođačkih podataka. Areometar može imati ugrađenu kompenzaciju, digitalni refraktometar drugu referentnu temperaturu, a sastav elektrolita i tablična veza sa SOC-om ovise o konstrukciji. U laboratorijskom protokolu zato se navode sirova vrijednost, temperatura uzorka, korekcijska funkcija i korigirana vrijednost. Takav zapis omogućuje naknadnu promjenu korekcije bez gubitka izvornog opažanja [1], [3], [7].

Gustoća je posebno korisna za razlikovanje nedovoljne napunjenosti od određenih strukturnih kvarova. Niska i približno jednaka gustoća kroz sve ćelije može upućivati na problem režima punjenja, dok jedna ćelija s trajnim odstupanjem zahtijeva lokalnu provjeru. Međutim, normalna gustoća ne dokazuje očuvan kapacitet: aktivna masa i rešetka mogu biti degradirane i pri približno pravilnoj koncentraciji kiseline. Zbog toga gustoća ostaje pomoćni pokazatelj, a ne zamjena za funkcionalnu kapacitivnu probu.

Ponovljivost uzorkovanja često je veći problem od digitalne rezolucije. Mjehurići, različita dubina uzorka, onečišćenje i nepotpuno ispiranje opreme mogu pomaknuti rezultat. Minimalno se preporučuje dvostruko očitavanje iz iste ćelije, kriterij prihvatljive razlike i ponovno mjerenje kada kriterij nije ispunjen. U model se tada može unijeti prosjek, dok razlika ponavljanja daje lokalnu procjenu mjerne varijance [1], [3].

2.1.3. Mjerenje temperature

Temperatura je istodobno uzrok, posljedica i smetajuća varijabla. Visoka okolišna temperatura ubrzava starenje. Lokalno povećanje može upućivati na povećane unutarnje gubitke, loš spoj, prepunjavanje ili neispravnu rekombinaciju. Međutim, temperatura ovisi i o struji, ventilaciji, položaju senzora, toplinskom kontaktu i susjednim izvorima topline. Korisno je stoga promatrati apsolutnu temperaturu, odstupanje od okoliša, razliku među ćelijama i vremensku konstantu zagrijavanja i hlađenja.

Toplinska bilanca može se pojednostavljeno zapisati izrazom:

$$m c_p \frac{dT}{dt} = I^2 R + \dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{side} - hA(T - T_{amb}) \quad (2.2)$$

U izrazu (2.2):

m je masa promatranog tijela,

c_p specifični toplinski kapacitet,

dT/dt brzina promjene temperature,

I struja,

R ekvivalentni unutarnji otpor,

$\dot{Q}_{rev}$ reverzibilna entropijska toplina,

$\dot{Q}_{side}$ toplina sporednih reakcija,

h koeficijent prijelaza topline,

A površina izmjene topline, a

T_{amb} temperatura okoline.

Prvi član predstavlja Jouleove gubitke, reverzibilni član ovisi o entropijskoj promjeni, sporedne reakcije stvaraju dodatnu toplinu, a posljednji član opisuje odvođenje topline. Za olovno-kiselinsku bateriju u režimu održavanja napona prostorna anomalija često je informativnija od samog srednjeg zagrijavanja. Zbog toga kasnije u radu se temperaturu promatra kao prostorno polje, a ne samo kao jednu vrijednost po bateriji.

Senzori se postavljaju na usporediva mjesta i mehanički učvršćuju tako da se toplinski kontakt ne mijenja. Termografski pregled može brzo locirati anomaliju, ali površinska temperatura i emisivnost moraju biti pravilno tumačene. Temperaturni zapis treba vremenski sinkronizirati sa strujom, naponom i impedancijom.

Opća toplinska bilanca baterije potječe iz očuvanja energije i uključuje ireverzibilnu Jouleovu toplinu, reverzibilni entropijski član, toplinu sporednih reakcija i prijenos prema okolini [29]. Pregledni rad Bandhauera i dr. te eksperimentalno-parametarski rad Forgeza i dr. pokazuju da toplinski odziv Li-ion ćelija ovisi o geometriji, materijalima, radnom profilu i načinu hlađenja [30], [31]. Iako su kemijski procesi drugačiji, ista struktura problema vrijedi za stacionarne nizove: izmjerena površinska temperatura rezultat je unutarnjeg izvora i toplinskog puta do senzora.

Za interpretaciju prostornog polja potrebno je razlikovati tri skale. Na razini ćelije postoji razlika između unutarnje i površinske temperature. Na razini modula toplina se prenosi na susjedne ćelije. Na razini ormara ventilacija stvara gradijent položaja. Ako se svi senzori uspoređuju s jednim globalnim prosjekom, ćelije blizu izlaza toplog zraka mogu izgledati anomalno iako slijede normalan prostorni obrazac. GP model iz poglavlja 3.2.1 upravo služi za procjenu očekivane temperature prema koordinati i uvjetima rada, nakon čega se promatraju reziduali.

Unutarnja temperatura može se procjenjivati i neizravno. Richardson i Howey pokazali su da se impedancijska mjerenja i Kalmanov filter mogu koristiti za procjenu unutarnje temperature bez ugrađenog jezgrenog senzora [32]. Takva metoda zahtijeva prethodno identificiranu temperaturnu osjetljivost impedancije i nije univerzalna, ali potvrđuje da se toplinski i električni podatci ne trebaju analizirati odvojeno.

Termografski pregled treba provoditi uz zabilježenu emisivnost i kut snimanja. Sjajni metalni spojevi reflektiraju okolinu i mogu pokazati prividno nisku ili visoku temperaturu. Referentna traka poznate emisivnosti i kontaktni senzor pomažu validirati termogram. Snimka je najinformativnija tijekom kontroliranog opterećenja, kada loš spoj proizvodi lokalno I^2R zagrijavanje [29], [31].

2.1.4. Ispitivanje kapaciteta (kapacitivna proba)

Kapacitivna proba u ovom se radu naziva operativno invazivnom jer bateriju izlaže kontroliranom pražnjenju i privremeno smanjuje njezinu raspoloživost. Metoda nije nužno fizički destruktivna. Prema unaprijed definiranom protokolu potpuno napunjena baterija prazni se propisanom strujom do završnog napona, uz kontinuirano mjerenje napona cijelog niza i pojedinih ćelija. Isporučeni kapacitet uspoređuje se s nazivnim ili referentnim kapacitetom korigiranim za temperaturu i režim pražnjenja [1]–[4].

Prije probe potrebno je potvrditi spremnost zamjenskog izvora, pravilno stanje punjača, sigurnosne uvjete, kalibraciju mjerne i teretne opreme te plan prekida ispitivanja. Kritični signali su brzo propadanje napona pojedine ćelije, pregrijavanje, curenje, neuobičajeno plinjenje ili nemogućnost održavanja struje. Nakon probe baterija se mora kontrolirano napuniti i potvrditi povratak u normalan režim.

Rezultat se može izraziti kao postotak nazivnog kapaciteta [1], [2]:

$$C_{\%} = \frac{C_{measured}}{C_{reference}} 100\% \quad (2.3)$$

gdje je:

$C_{measured}$ izmjereni kapacitet

$C_{reference}$ nazivni ili prethodno utvrđeni referentni kapacitet pri usporedivoj struji, temperaturi i završnom naponu.

Ako se struja razlikuje od nazivnog režima, za olovno-kiselinske baterije može se koristiti Peukertov odnos kao približna korekcija, ali samo unutar područja u kojem je parametar identificiran i uz svjesnost da stvarno ponašanje ovisi o temperaturi, završnom naponu i povijesti. Za znanstvenu usporedbu bolji je postupak provesti sve probe pod jednakim uvjetima nego agresivno korigirati heterogene uvjete empirijskom jednadžbom.

Najveća vrijednost kapacitivne probe jest uloga referentne oznake. Periodične kapacitivne probe mogu se koristiti kao ciljana varijabla za kalibraciju modela koji između proba koristi učestala mjerenja impedancije, temperature i napona.

Plan pražnjenja mora definirati struju ili snagu, završni napon po ćeliji, kriterije ranog prekida, temperaturu i način izračuna kapaciteta. Za kritičnu pričuvenu bateriju potrebno je osigurati alternativni izvor i postupak trenutnog vraćanja u pogon.

Podaci probe analiziraju se na dvije razine. Na razini niza računa se ukupno vrijeme, kapacitet i energija. Na razini ćelije promatra se vrijeme dosezanja upozoravajućih pragova, nagib naponske krivulje i odstupanje od medijana. Slaba ćelija može ograničiti niz iako većina ćelija zadržava visoku naponsku rezervu. Zato konačno izvješće treba sadržavati i krivulje pojedinačnih ćelija, a ne samo jednu krivulju ukupnog napona. Ako se uspoređuju dvije probe provedene različitim strujama ili temperaturama, razlika može biti kombinacija degradacije i protokola. Najpouzdaniji trend dobiva se ponavljanjem istog postupka uz sljedivu opremu.

Normativni dokumenti za održavanje [1]–[4] i dimenzioniranje stacionarnih baterija [33] daju okvir, ali lokalna kritičnost postrojenja određuje učestalost i dopušteni rizik. U istraživačkom kontekstu kapacitivna proba ima dodatnu ulogu: služi kao rijetka, skupa, ali visokokvalitetna oznaka za učenje modela. Dizajn skupa podataka zato treba uskladiti termine proba s učestalim neinvazivnim mjerenjima kako bi se smanjila vremenska pogreška uparivanja.

2.1.5. Mjerenje unutarnje impedancije

Unutarnja impedancija opisuje odnos malog izmjeničnog naponskog i strujnog podražaja u frekvencijskoj domeni [19]:

$$Z(j\omega) = U(j\omega) / I(j\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.4)$$

U izrazu (2.4) Z je kompleksna impedancija, U i I kompleksni naponski i strujni odziv, ω kutna frekvencija, Z' realni dio, a Z'' imaginarni dio impedancije.

Realni i imaginarni dio nose informacije o omskim, kapacitivnim, prijenosnim i difuzijskim procesima. Ručni instrumenti često daju jednu ekvivalentnu vrijednost pri odabranoj frekvenciji ili iz kratkog impulsa, dok EIS mjeri spektar. Pojedinačna omska vrijednost prikladna je za brzo trendiranje, ali različiti mehanizmi degradacije mogu se međusobno poništavati ili imati različitu frekvencijsku osjetljivost [19], [25].

Rad Kwiecien i dr. pokazuje da se promjene impedancije mogu povezati s degradacijom olovno-kiselinskih ćelija, ali nagib veze ovisi o povijesti starenja i frekvenciji [25]. Badedo i dr. dodatno uspoređuju uobičajene terenske metode s EIS-om u režimu održavanja napona [26]. Praktičan zaključak nije da je impedancija nepouzdana, nego da zahtijeva kontrolu SOC-a, temperature, vremena relaksacije i mjernog postupka te da je trend pojedine ćelije često važniji od univerzalnog praga.

Kod EIS-a mali podražaj mora zadovoljiti pretpostavke približne linearnosti i stacionarnosti. Prevelika amplituda mijenja radnu točku, a predugo mjerenje na sustavu koji se relaksira krši stacionarnost. Kramers-Kronigove provjere, ponovljivost i pregled reziduala ekvivalentnog sklopa pomažu otkriti nevaljan spektar [19], [25]. Kabeli, kontakti i četverožično spajanje posebno su važni jer je impedancija velikih ćelija vrlo mala.

Omsko mjerenje, mjerenje vodljivosti, pulsni DC otpor i puni EIS nisu istovjetne metode. Instrument može prijaviti broj u omima ili siemensima, ali različiti podražaji i algoritmi uključuju različite elektrokemijske procese. Rezultati mjerenja dvaju instrumenata zato se ne smiju spajati samo pretvorbom vodljivosti u recipročnu vrijednost otpora.

Kod pulsnog mjerenja prividni otpor ovisi o odabranom vremenskom prozoru. Vrlo kratki prozor naglašava induktivnost vodova i brzu omsku komponentu. Dulji prozor uključuje polarizaciju i transport. Zbog toga se mora navesti trajanje pulsa, amplituda struje, kašnjenje uzorkovanja i formula izračuna. Bez tih podataka oznaka unutarnji otpor nije reproducibilna.

EIS spektar često se opisuje ekvivalentnim sklopom koji sadrži serijski otpor, elemente prijenosa naboja, konstantnofazne elemente i difuzijsku komponentu. Parametri sklopa mogu biti korisne značajke, ali identifikabilnost nije zajamčena: dva različita sklopa mogu jednako dobro prilagoditi ograničeni frekvencijski raspon. Zato uz optimalne parametre treba prikazati intervale nesigurnosti, korelacije i rezidualne, a fizičku interpretaciju ograničiti na procese koje mjerni raspon stvarno razlučuje.

U Li-ion literaturi Eddahech i dr. spojili su impedancijsku spektroskopiju s rekurentnim neuronskim mrežama za praćenje zdravlja [34], dok je Huet dao temeljni pregled EIS-a za olovno-kiselinske baterije [19]. Zajednička poruka nije da složeniji algoritam automatski daje bolju dijagnostiku, nego da frekvencijski strukturirani podatci mogu sadržavati više informacija od jedne točke ako su prikupljeni pod kontroliranim uvjetima.

Temperatura je najvažniji izvor konfuzije. Otpor elektrolita i kinetika reakcija mijenjaju se s temperaturom, pa ista ćelija može pokazati različitu impedanciju tijekom hladnog i toplog obilaska. Jednostavna linearna korekcija može biti dovoljna u uskom rasponu, ali u širem rasponu potrebno je dopustiti nelinearnost i interakciju s frekvencijom. U poglavlju 3.2.2 predlaže se GP koji temperaturu uključuje kao kontinuirani ulaz i propagira nesigurnost korekcije.

Odabir frekvencijskog raspona treba slijediti proces koji se želi razlučiti i dopušteno trajanje mjerenja. Vrlo visoke frekvencije osjetljive su na induktivnost kabela i geometriju spoja, dok niske frekvencije zahtijevaju dugo mjerenje tijekom kojeg se SOC i temperatura mogu

promijeniti. Pilot-eksperiment na reprezentativnim ćelijama treba zato procijeniti ponovljivost svake frekvencije, odnos signal-šum i stabilnost radne točke. Frekvencije koje instrument može generirati, ali ne može ponovljivo izmjeriti, ne povećavaju informacijsku vrijednost [19], [25].

Kramers-Kronigova provjera ispituje konzistentnost spektra s približno linearnim, stabilnim i kauzalnim sustavom. Neuspjeh ne dokazuje određeni kvar baterije; češće upozorava na relaksaciju, šum, pogrešan spoj ili promjenu radne točke. Spektar se ne bi trebao automatski odbaciti bez dijagnostičkog zapisa. Oznaka razloga omogućuje kasnije razlikovanje tehničke nevaljanosti od stvarno nestacionarnog ponašanja ćelije.

Prilagodba ekvivalentnog sklopa zahtijeva ponderiranje. Realni i imaginarni dijelovi na različitim frekvencijama mogu imati različite skale i varijance. Neponderirani najmanji kvadrati mogu favorizirati dio spektra s najvećom apsolutnom impedancijom. Ponderi izvedeni iz ponovljenih mjerenja ili model izravno za kompleksne podatke daju transparentniji kriterij. Uz procijenjene parametre treba čuvati i izvorni spektar kako bi se model sklopa mogao naknadno promijeniti [19], [25].

Za terenski program nije nužno svaki put mjeriti puni spektar. Nakon validacije može se odabrati mali skup frekvencija koji najbolje razlikuje promjene relevantne za kapacitet ili temperaturu. Takvo skraćivanje mora se izvesti na trening skupu i potvrditi na izostavljenim ćelijama.

Praćenje spojeva treba odvojiti od praćenja ćelije. Mjerenje pada napona na međuspoju pri kontroliranoj struji može otkriti labav ili korodiran kontakt koji povećava toplinu, ali nije unutarnji otpor ćelije. U podatkovnom modelu otpor spoja može biti zaseban prediktor i događaj održavanja. Nakon zatezanja ili čišćenja očekuje se diskontinuitet koji se ne smije pripisati regeneraciji baterije.

Konačno, prag porasta impedancije treba kalibrirati na razini tipa i primjene. Univerzalni postotak porasta može biti prikladan kao početni alarm, ali veza s kapacitetom ovisi o konstrukciji, temperaturi i mehanizmu degradacije. Lokalna kapacitivna proba daje najbolju osnovu za procjenu osjetljivosti i specifičnosti praga. Ako je broj kvarova malen, posteriorna nesigurnost tih mjera mora biti eksplicitno prikazana.

2.3. Usporedba, mjerna nesigurnost i protokol kvalitete

Nijedna metoda ne daje potpunu sliku. Napon i temperatura daju kontekst i granične vrijednosti, gustoća omogućuje procjenu SOC-a otvorenih ćelija, impedancija otkriva promjene unutarnjih procesa, a kapacitivna proba potvrđuje funkcionalnu sposobnost. Najbolji program održavanja zato je slojevit: često i jeftino mjeri se ono što je dostupno bez prekida, a rjeđe i ciljano provodi se referentno ispitivanje.

Mjerna nesigurnost obuhvaća rezoluciju i kalibraciju instrumenta, ponovljivost spajanja, temperaturnu stabilnost, vremensko poravnanje, varijabilnost samog objekta i obradu podataka. Za svaku veličinu treba definirati mjernu funkciju i po mogućnosti procijeniti kombiniranu standardnu nesigurnost. U statističkom modelu ta se informacija može unijeti kroz poznatu ili procijenjenu varijancu mjerenja, umjesto da se sva disperzija pripisuje razlici među ćelijama.

Predloženi minimalni protokol uključuje [1]–[4], [25], [26]:

- jedinstvenu oznaku baterije, ćelije, instrumenta i senzora;
- zapis tipa ćelije, nazivnog kapaciteta, datuma ugradnje i položaja;
- sinkronizirani zapis napona, struje, temperature, SOC-a ili režima punjenja;
- definirano vrijeme relaksacije prije impedancijskog mjerenja;
- ponovljeno mjerenje s kriterijem prihvatljive razlike;

- sirove podatke bez prepisivanja i zaseban dnevnik korekcija, isključenja i kvarova;
- periodične kapacitivne probe kao referencu za procjenu SOH-a.

Kontrola kvalitete prije modeliranja obuhvaća fizičke granice, nedostajuće vrijednosti, duplikate, nesinkronizirane satove i nagle skokove koji odgovaraju promjeni instrumenta ili kontakta. Opažanje se ne briše samo zato što je ekstremno: najprije se traži tehnički uzrok, a zatim se provodi analiza osjetljivosti s uključenim i isključenim opažanjem ili se koristi robusna distribucija pogreške.

Mjerna nesigurnost treba se razdvojiti od prirodne varijabilnosti. Ponovljena mjerenja iste ćelije u kratkom razmaku procjenjuju ponovljivost instrumenta i kontakta, dok razlike među ćelijama pod istim uvjetima procjenjuju populacijsku heterogenost. Ako se te dvije komponente spoje u jednu rezidualnu varijancu, model može precijeniti nesigurnost stabilnih ćelija ili podcijeniti promjenjivost problematičnih mjernih točaka [1]–[4].

Nedostajući podatci imaju mehanizam. Opažanje može nedostajati slučajno zbog komunikacijskog prekida, ovisno o opaženim uvjetima zbog planiranog preskakanja, ili upravo zato što je ćelija bila previše nestabilna za nastavak mjerenja. Posljednji slučaj nosi informaciju o stanju i ne smije se rješavati prostim brisanjem retka. Potrebno je usporediti uzorak nedostajanja s temperaturom, ćelijom, ciklusom i alarmima te, prema potrebi, modelirati proces opažanja.

Za validaciju dijagnostičkog modela podjela podataka mora pratiti buduću primjenu. Ako će model procjenjivati novu ćeliju, cijele ćelije moraju biti izostavljene iz učenja. Ako će prognozirati buduće cikluse poznate ćelije, podjela mora biti vremenska. Nasumična podjela pojedinačnih redaka gotovo uvijek propušta identitet ćelije u oba skupa i daje optimističnu pogrešku. Isto načelo vrijedi za seriju proizvodnje, instrument i lokaciju [9].

Kvaliteta se konačno provjerava zatvorenim krugom između neinvazivnog signala i kapacitivne probe. Model treba pokazati ne samo korelaciju s kapacitetom nego kalibriranu prediktivnu raspodjelu, stabilnost prema razumnim promjenama obrade i sposobnost otkrivanja ćelije prije funkcionalnog kvara. Bez toga je rezultat istraživački indikator, a ne osnova za automatsku zamjenu.

3. ANALIZA REZULTATA MJERENJA PRIMJENOM NAPREDNIH METODA STROJNOG UČENJA

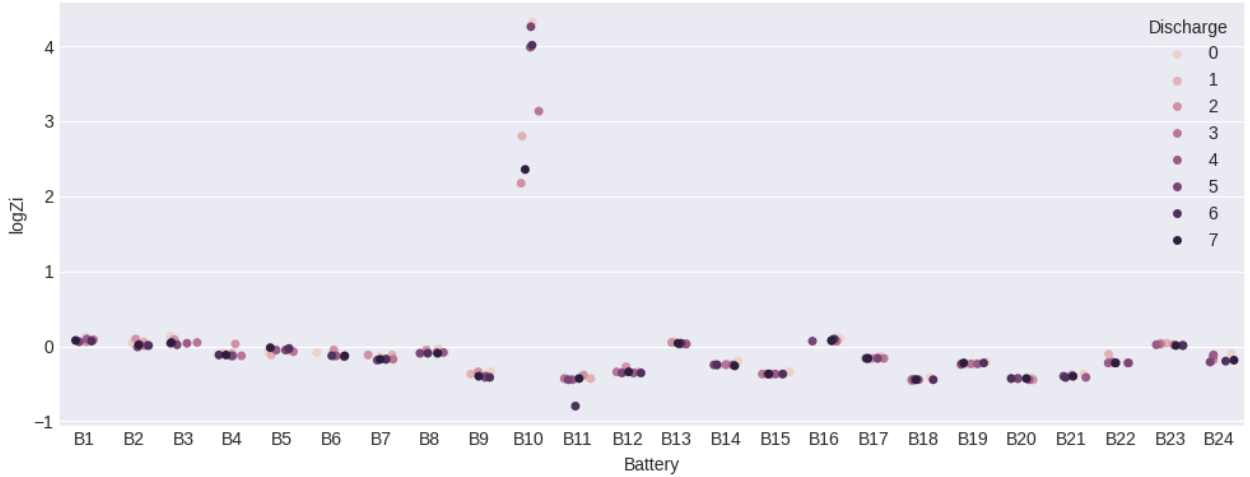
U ovom se poglavlju analiziraju stvarna mjerenja olovno-kiselinskog baterijskog sustava objavljena zajedno s izvršnim Jupyter notebookom i izvornom Excel datotekom [35]. Analiza obuhvaća 24 ćelije proizvođača Marathon, tipa L2V220, označene od B1 do B24 i osam kontroliranih pražnjenja provedenih od 21. studenoga 2025. do 27. veljače 2026. Za svako su pražnjenje dostupni položaj ćelije u baterijskom rasporedu, unutarnja impedancija Z_i , veličina R_{ij} povezana s električkim vezama, naponski zapisi $U_i(t)$ i temperaturni zapisi $T_i(t)$. Uzorci napona i temperature zabilježeni su u koracima od šest minuta, a trajanje pražnjenja raste od 84 do 132 minute. Skup sadrži 192 mjerenja impedancije te više tisuća vremenski i prostorno povezanih naponskih i temperaturnih vrijednosti.

Analitički kod napisan je u Pythonu primjenom biblioteka PyMC i ArviZ [35]–[37]. PyMC se koristi za specifikaciju generativnih modela i NUTS uzorkovanje, a ArviZ za posteriorne sažetke, prediktivne provjere i PSIS-LOO usporedbu. Vizualizacija se pritom tretira kao sastavni dio Bayesovog radnog tijeka, od pregleda podataka do provjere posteriornih predikcija [38]. Svi modeli impedancije prilagođeni su na prirodnom logaritmu pozitivnog odziva. Time se ograničava predikcija na pozitivne vrijednosti i ublažava izrazita desna asimetrija, ali se ne uklanja potreba za robusnom vjerodostojnošću.

Tablica 3.1. Struktura stvarnog skupa mjerenja olovno-kiselinskog baterijskog sustava (izrada autora na temelju [35])

Element	Opseg	Oznaka / mjerna jedinica	Analitička uloga
Ćelije	24; B1–B24	identifikator	ponovljena mjerenja i grupiranje po ćeliji
Pražnjenja	8 datuma	indeks 0–7	grupiranje po ciklusu i analiza vremenskog razvoja
Unutarnja impedancija	192 vrijednosti	Z_i / mΩ	glavni odziv višerazinskih i GP modela
Napon	svakih 6 min	$U_i(t)$ / V	krivulje pražnjenja i radna točka
Temperatura	svakih 6 min	$T_i(t)$ / °C	toplinski odziv, prostorno polje i prediktor impedancije
Prostorni položaj	24 koordinatna para	X, Y / cm	Matérnova jezgra i geometrijska udaljenost
Električke veze	jedna vrijednost po ćeliji i ciklusu	R_{ij} / uΩ	konstrukcija komponente udaljenosti na grafu

Mjerni skup sadrži izrazitu heterogenost. U 184 opažanja koja ne pripadaju ćeliji B10 srednja impedancija iznosi 0,854 mΩ, medijan 0,850 mΩ, a raspon 0,45–1,14 mΩ. Nasuprot tome, osam vrijednosti ćelije B10 kreće se od 8,79 do 75,40 mΩ, uz srednju vrijednost 39,25 mΩ i medijan 38,39 mΩ. Zbog toga sredina svih 192 opažanja raste na 2,454 mΩ, dok medijan ostaje 0,865 mΩ. Razlika između sredine i medijana pokazuje zašto agregirani normalni model nije prikladan opis ovog skupa [35].



Slika 3.1. Logaritam unutarnje impedancije 24 ćelije kroz osam pražnjenja [35]

Podaci se ne mogu tretirati kao 192 neovisna opažanja. Svaka ćelija sudjeluje u osam pražnjenja, a svako pražnjenje sadrži istih 24 ćelija. Riječ je o grupiranom dizajnu s ponavljanjima po ćeliji i po ciklusu. Višerazinski modeli koriste tu strukturu kako bi odvojili trajne razlike među ćelijama od zajedničkih pomaka između pražnjenja. Gaussovi procesi zatim koriste prostorni položaj, električku povezanost i temperaturu za modeliranje korelacije između ćelija.

Bayesov zaključak temelji se na posteriornoj distribuciji [38]:

$$p(\theta | y) = \frac{p(y | \theta)p(\theta)}{p(y)} \quad (3.1)$$

koja se u primijenjenim modelima procjenjuje NUTS uzorkovanjem. Za tumačenje rezultata jednako su važni parametarski sažeci i računalna dijagnostika. Vrijednosti $\hat{R}$ veće od približno 1,01, malen efektivni broj uzoraka i divergencije upozoravaju da numerička aproksimacija posteriora nije dovoljno pouzdana [39], [36]. Takav model može dati informativnu istraživačku sliku, ali se njegovi intervali i usporedbe ne smiju prikazati kao konačne potvrđene procjene.

U izrazu (3.1) y označuje opažene podatke, θ skup nepoznatih parametara, $p(\theta)$ priornu distribuciju, $p(y|\theta)$ vjerodostojnost, $p(y)$ marginalnu vjerojatnost podataka, a $p(\theta|y)$ posteriornu distribuciju parametara nakon uvažavanja podataka.

3.1. Bayesovo istraživanje podataka mjerenja pražnjenja baterijskih ćelija korištenjem višerazinskih modela

Višerazinska analiza provedena je na odzivu [35], [40], [41]:

$$z_{ic} = \log(Z_{ic}) \quad (3.2)$$

gdje je i indeks ćelije, a c indeks pražnjenja, Z_{ic} označuje izmjerenu impedanciju ćelije i u ciklusu c , a z_{ic} njezin prirodni logaritam. Logaritamska skala komprimira vrijednosti ćelije B10, ali je ne pretvara u tipično opažanje. Zbog toga se uspoređuju normalna i Student-t vjerodostojnost, potpuno objedinjavanje, model bez objedinjavanja i djelomično objedinjavanje. Različite strategije ne odgovaraju samo različitoj matematičkoj složenosti: one predstavljaju različite pretpostavke o tome koliko informacije jedne ćelije smiju utjecati na procjenu druge ćelije [40], [41].

3.1.1. Istraživanje unutarnje impedancije baterije kroz više pražnjenja, uz grupiranje po ćelijama

Modeli grupirani po ćelijama koriste osam mjerenja impedancije za svaku od 24 ćelije. U modelu djelomičnog objedinjavanja ćelijski prosjek μ_i dolazi iz zajedničke populacijske distribucije [35], [40]:

$$z_{ic} \sim \text{Normal}(\mu_i, \sigma), \quad \mu_i \sim \text{Normal}(\mu_c, \sigma_c) \quad (3.3)$$

U notebooku su zadani $\mu_c \sim \text{Normal}(0, 10)$, $\sigma_c \sim \text{Half-Cauchy}(2)$ i $\sigma \sim \text{Half-Cauchy}(2)$. Ovi su priori na logaritamskoj skali vrlo široki. Robusna inačica zadržava istu hijerarhiju, ali normalnu vjerodostojnost zamjenjuje Student-t distribucijom s dva stupnja slobode:

$$z_{ic} \sim \text{Student-t}(v = 2, \mu_i, \sigma) \quad (3.4)$$

U izrazima (3.3) i (3.4) μ_i je sredina logaritma impedancije ćelije i , μ_c populacijska sredina ćelijskih učinaka, σ_c njihova međućelijska standardna devijacija, σ rezidualna skala, a v broj stupnjeva slobode Studentove distribucije.

Mali broj stupnjeva slobode daje debele repove i smanjuje utjecaj pojedinačnih ekstremnih mjerenja. Međutim, robusnost ne znači automatsko odbacivanje ćelije B10. Budući da je B10 ekstremna u svih osam ciklusa, njezin se trajni ćelijski učinak i dalje mora procijeniti. Student-t vjerodostojnost prvenstveno sprječava da se svako odstupanje tumači kao jednako informativno.

Model bez objedinjavanja uklanja zajedničke hiperparametre. Svaka ćelija dobiva neovisni μ_i , dok je preostala skala σ zajednička [35], [40]:

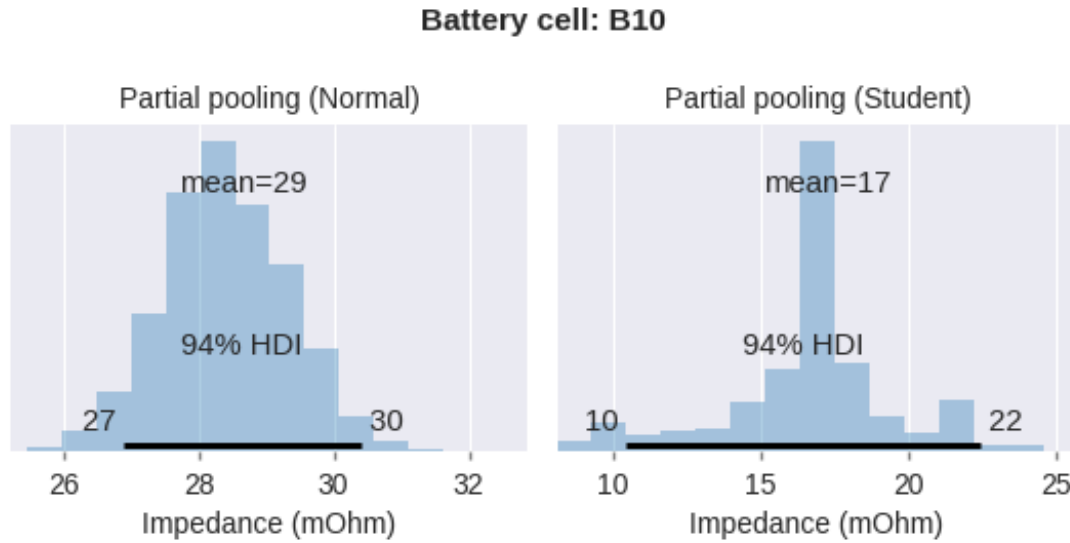
$$z_{ic} \sim D(\mu_i, \sigma), \quad \mu_i \sim \text{Normal}(0, 10) \quad (3.5)$$

pri čemu je D normalna ili Student-t distribucija. Ovaj model ne povlači B10 prema populaciji ostalih ćelija, ali ne može dati populacijsku predikciju za novu ćeliju. Potpuno objedinjeni robusan model zanemaruje identitet ćelije i procjenjuje samo jedan prosjek, jednu skalu i stupnjeve slobode v , pri čemu je $v \sim \text{Exponential}(0,5)$.

Posteriorna djelomično objedinjenog normalnog modela daje populacijski prosjek $\mu_c = -0,026$ i grupnu standardnu devijaciju $\sigma_c = 0,785$ na logaritamskoj skali. U robusnoj inačici prosjek je $\mu_c = -0,055$, što na izvornoj skali odgovara približno $0,946 \text{ m}\Omega$, a 94%-tni HDI približno obuhvaća $0,72\text{--}1,25 \text{ m}\Omega$. Procijenjena grupna standardna devijacija robusnog modela iznosi $0,675$, uz širok interval $0,416\text{--}1,007$ [35]. Širina je posljedica izrazite razlike B10 i relativno malog broja ćelija.

Učinak strategije objedinjavanja posebno se vidi na B10. Djelomično objedinjeni normalni model daje $\exp(3,355) \approx 28,6 \text{ m}\Omega$, a robusan djelomični model $\exp(2,833) \approx 17,0 \text{ m}\Omega$. Robusni model tretira dio ekstremne varijabilnosti B10 kao tzv. „heavy-tailed“ šum te snažnije povlači ćelijski prosjek prema skupini. U modelu bez objedinjavanja normalna procjena iznosi približno $29,4 \text{ m}\Omega$, dok robusna procjena iznosi približno $52,7 \text{ m}\Omega$. Ta velika razlika pokazuje

da se učinak robusnosti ne može tumačiti odvojeno od hijerarhijske strukture i zajedničke rezidualne skale.



Slika 3.2. Posterior impedancije B10 u normalnom i robusnom djelomično objedinjenom modelu [35]

Za ostale ćelije robusan djelomično objedinjeni model daje uske posteriore oko njihovih tipičnih vrijednosti. Primjerice, posteriorni prosjeci na logaritamskoj skali iznose 0,076 za B1, -0,431 za B11, -0,345 za B12, 0,040 za B13 i 0,050 za B3. Nakon povratne transformacije to odgovara približno 1,08, 0,65, 0,71, 1,04 i 1,05 mΩ, što se dobro podudara s opisnim podacima. Rezidualna skala robusnog modela iznosi 0,015, znatno manje od 0,183 u normalnoj inačici. Student-t repovi preuzimaju rijetka velika odstupanja, dok se središnji dio distribucije procjenjuje preciznije [35].

Robusni modeli ipak imaju računalna upozorenja: notebook bilježi $\hat{R}$ veći od 1,01 za neke parametre i efektivni broj uzoraka manji od 100 po lancu. Stoga brojke za B10, osobito širok posterior djelomično objedinjenog robusnog modela, treba smatrati istraživačkim. Prije konačne odluke o ćeliji potrebno je primijeniti necentriranu parametrizaciju, provjeriti lance, ponoviti prilagodbu s bolje skaliranim priorima i usporediti rezultate s modelom koji ćeliji B10 dopušta zasebnu rezidualnu skalu.

Najvažniji dijagnostički zaključak nije da je jedan posteriorni prosjek „točna impedancija” B10, nego da ćelija B10 pripada potpuno drukčijem režimu od ostalih ćelija. Njezina impedancija je u svakom od osam ciklusa najmanje približno osam puta veća od tipične vrijednosti niza. To je ponovljiv signal, a ne jedno izdvojeno opažanje, te opravdava provjeru mjernih priključaka, međučlanskih veza i same ćelije.

3.1.2. Istraživanje unutarnje impedancije baterije kroz više pražnjenja, uz grupiranje po ciklusima pražnjenja

Drugi skup modela grupira opažanja prema osam datuma pražnjenja. Model s individualnim varijancama pretpostavlja [35]:

$$z_{ic} \sim \text{Normal}(\mu_c, \sigma_c), \quad \mu_c \sim \text{Normal}(\mu_0, \tau_\mu), \quad \sigma_c \sim \text{Half-Cauchy}(\tau_\sigma) \quad (3.6)$$

uz $\mu_0 \sim \text{Normal}(0, 10)$, $\tau_\mu \sim \text{Half-Cauchy}(2)$ i $\tau_\sigma \sim \text{Half-Cauchy}(2)$. Svaki ciklus dobiva zaseban prosjek i zasebnu skalu. Model s jedinstvenom varijancom zadržava hijerarhiju prosjeka, ali koristi jedan σ za sva pražnjenja:

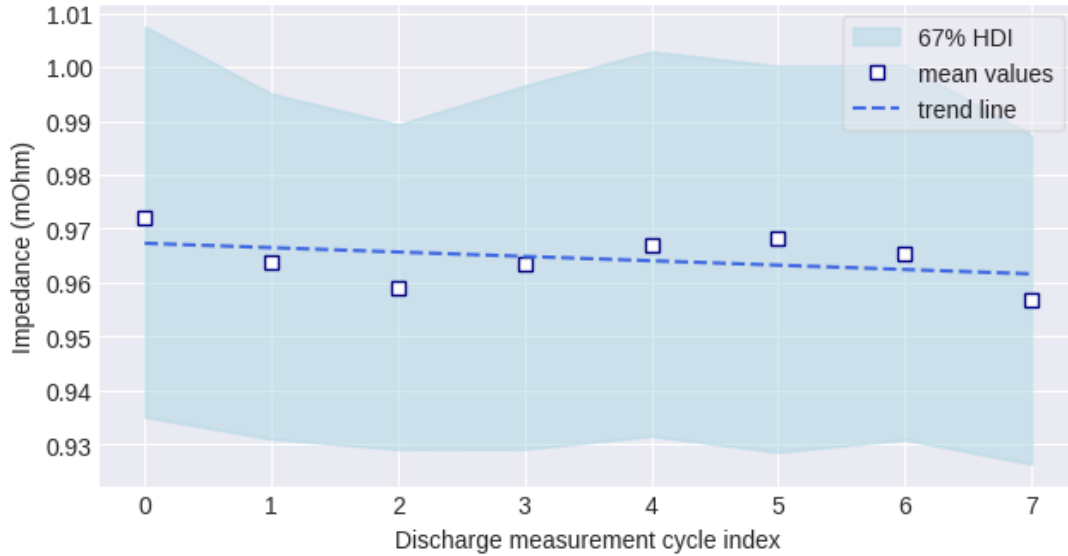
$$z_{ic} \sim \text{Normal}(\mu_c, \sigma), \quad \mu_c \sim \text{Normal}(\mu_0, \tau_\mu) \quad (3.7)$$

U izrazima (3.6) i (3.7) μ_c označuje sredinu ciklusa c , μ_0 ukupnu sredinu svih ciklusa, τ_μ standardnu devijaciju ciklusnih sredina, σ_c rezidualnu skalu pojedinog ciklusa, τ_σ hiperskalu tih rezidualnih skala, a σ jedinstvenu rezidualnu skalu kada se pretpostavlja jednaka varijanca svih ciklusa.

Posteriorni prosjeci impedancije po ciklusu nalaze se u uskom području približno 0,957–0,972 mΩ. Nasuprot tome, posteriorne skale ciklusa jako se razlikuju jer se vrijednost B10 mijenja od 8,79 do 75,40 mΩ. Najmanja procijenjena skala dobivena je za pražnjenje 22. prosinca 2025. ($\sigma^2 = 0,525$), a najveće za 21. studenoga 2025. i 31. siječnja 2026. ($\sigma^2 = 0,942$ i $\sigma^2 = 0,939$). Ovaj obrazac prati veličinu B10 u pojedinom ciklusu, a ne homogeno širenje cijelog niza.

Tablica 3.2. Posteriorni sažeci modela s individualnim varijancama po ciklusima (izrada autora na temelju [35])

Datum	$\exp(\mu_c) / \text{m}\Omega$	σ_c (log-skala)	B10 / mΩ	Medijan svih ćelija / mΩ
21-11-25	0,972	0,942	75,40	0,895
05-12-25	0,964	0,644	16,44	0,890
22-12-25	0,959	0,525	8,79	0,870
05-01-26	0,964	0,710	22,95	0,860
16-01-26	0,967	0,882	53,82	0,865
31-01-26	0,969	0,939	70,76	0,840
12-02-26	0,966	0,896	55,29	0,845
27-02-26	0,957	0,563	10,55	0,845



Slika 3.3. Posteriorne sredine impedancije po ciklusima, 67%-tni HDI i linearni trend [35]

Linearna regresija posteriornih sredina po rednom broju ciklusa daje vrlo malen negativan nagib, približno $-0,00079 \text{ m}\Omega$ po indeksu ciklusa. Taj rezultat ne podupire tvrdnju o rastu impedancije kroz promatrano razdoblje. Ipak, zaključak o odsutnosti trenda također bi bio prejak jer model po ciklusima ima ozbiljne računalne i strukturne nedostatke. Model s individualnim varijancama završio je sa 651 divergencijom, a model s jedinstvenom varijancom s 211 divergencija. Za oba su prijavljeni problemi s $\hat{R}$, a za jedinstvenu varijancu i malen ESS [35].

PSIS-LOO grafička usporedba daje prednost modelu s jedinstvenom varijancom, ali interval razlike je širok. Budući da oba kandidata imaju stotine divergencija, razliku u ELPD-u nije opravdano koristiti kao konačan kriterij izbora. U ovom je slučaju računalna dijagnostika važnija od ranga. Model je potrebno ponovo parametrizirati, a B10 opisati robusnom vjerodostojnošću ili zasebnim procesom prije ponovne usporedbe.

Opisna analiza dodatno pokazuje da medijan po ciklusima pada samo s $0,895$ na $0,845 \text{ m}\Omega$, dok sredina snažno oscilira od $1,20$ do $3,98 \text{ m}\Omega$ zbog B10. Kada se B10 izostavi samo radi osjetljivosti, srednja impedancija ostalih ćelija nalazi se između $0,837$ i $0,879 \text{ m}\Omega$. To potvrđuje da ciklusni pomaci središta populacije nisu glavni izvor promjene. Glavni je signal trajna ćelijska heterogenost i vremenski promjenjiva ekstremnost B10.

3.1.3. Višerazinski model s istovremenim grupiranjem po ćelijama i ciklusima

Grupirani model po ćelijama i ciklusima istodobno uključuje slučajni učinak ćelije a_i i ciklusa b_c [35], [40]:

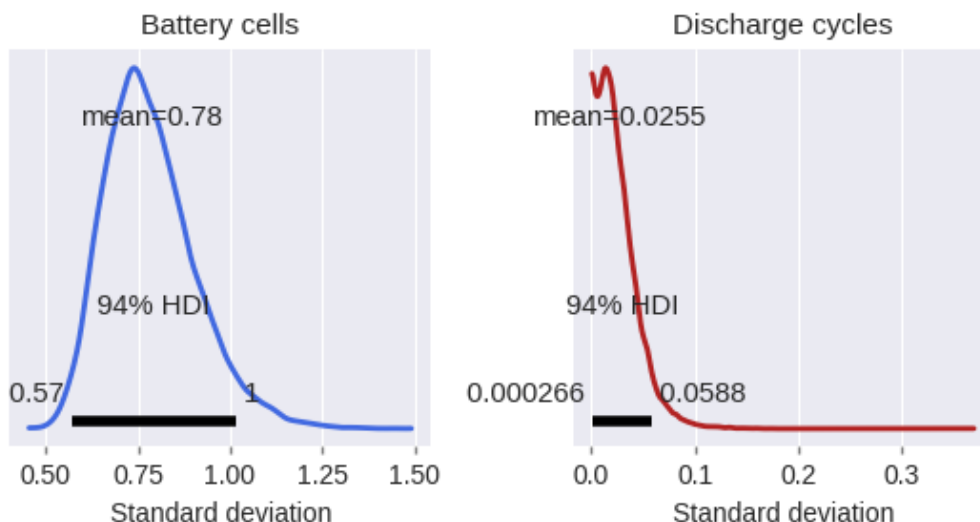
$$z_{ic} \sim \text{Normal}(\mu_0 + a_i + b_c, \sigma) \quad (3.8)$$

$$a_i \sim \text{Normal}(0, \tau_{\text{cell}}), \quad b_c \sim \text{Normal}(0, \tau_{\text{cycle}}) \quad (3.9)$$

U izrazima (3.8) i (3.9) μ_0 je ukupni presjek, a_i slučajni učinak ćelije i , b_c slučajni učinak ciklusa c , τ_{cell} i τ_{cycle} pripadne grupne standardne devijacije, a σ rezidualna standardna devijacija.

U notebooku su $\mu_0 \sim \text{Normal}(0, 10)$, $\tau_{\text{cell}} \sim \text{Half-Cauchy}(2)$, $\tau_{\text{cycle}} \sim \text{Half-Cauchy}(2)$ i $\sigma \sim \text{Half-Cauchy}(2)$. Model sadrži promjenjive presjeke, ali ne i ćelija–ciklus interakciju niti robusnu vjerodostojnost. Zbog toga B10 ulazi kao vrlo velik trajni ćelijski učinak, dok promjene njezine vrijednosti između ciklusa ulaze u zajednički rezidual.

Posteriorna sredina standardne devijacije ćelijskih učinaka iznosi približno 0,78, uz 94%-tni HDI 0,57–1,00. Standardna devijacija ciklusnih učinaka iznosi samo 0,0255, uz HDI približno 0,0003–0,0588 [35]. Omjer jasno pokazuje da je varijabilnost među ćelijama mnogo veća od zajedničke varijabilnosti među datumima pražnjenja. Na logaritamskoj skali B10 ima ćelijski učinak oko 3,4, dok su ciklusni učinci koncentrirani blizu nule.



Slika 3.4. Posterior varijabilnosti ćelijskih i ciklusnih učinaka u grupiranom modelu [35]

Kao provjeru povratne transformacije notebook računa srednju impedanciju ćelije B1 u prvom ciklusu. Dobivena vrijednost iznosi 1,104 mΩ, u dobroj suglasnosti s izmjerenih 1,13 mΩ. Ta pojedinačna provjera potvrđuje ispravnu rekonstrukciju tipične ćelije, ali ne dokazuje da model opisuje rep distribucije.

Uzorkovanje grupiranog modela provedeno je s četiri lanca, 2000 prilagodbenih i 6000 posteriornih iteracija po lancu. Zabilježeno je šest divergencija. To je znatno bolje od modela grupiranih samo po ciklusima, ali ipak zahtijeva doradu parametrizacije. Posebno je važna robusna inačica grupiranog modela po ćelijama i ciklusima. Trenutačna normalna vjerodostojnost prisiljava jedan rezidualni parametar da istodobno opisuje tipične ćelije, B10 i promjenjivost B10 između ciklusa.

Rezultat podržava hijerarhiju prioriteta u održavanju. Prvo se procjenjuje trajni ćelijski učinak, zatim odstupanje konkretnog ciklusa, a tek potom zajednički trend niza. B10 zahtijeva pregled neovisno o datumu pražnjenja. Ciklusni učinci, s druge strane, ne daju dokaz da je čitav niz na određenom datumu doživio velik pomak impedancije.

3.1.4. Bayesovi višerazinski model razvoja temperature baterijskih ćelija tijekom ciklusa pražnjenja

Temperaturni model prilagođen je posljednjem pražnjenju, provedenom 27. veljače 2026. Pražnjenje traje 132 minute, a temperatura je mjerena svake šeste minute na svih 24 ćelije.

Nakon oduzimanja početne temperature od 23,5°C dobivena su 552 opažanja porasta temperature. Za ćeliju i modelirana je eksponencijalna krivulja približavanja ravnoteži [35]:

$$\Delta T_i(t) \sim \text{Normal}(m_i(t), \sigma_T) \quad (3.10)$$

$$m_i(t) = \alpha_i [1 - \exp(-\beta_i t)] \quad (3.11)$$

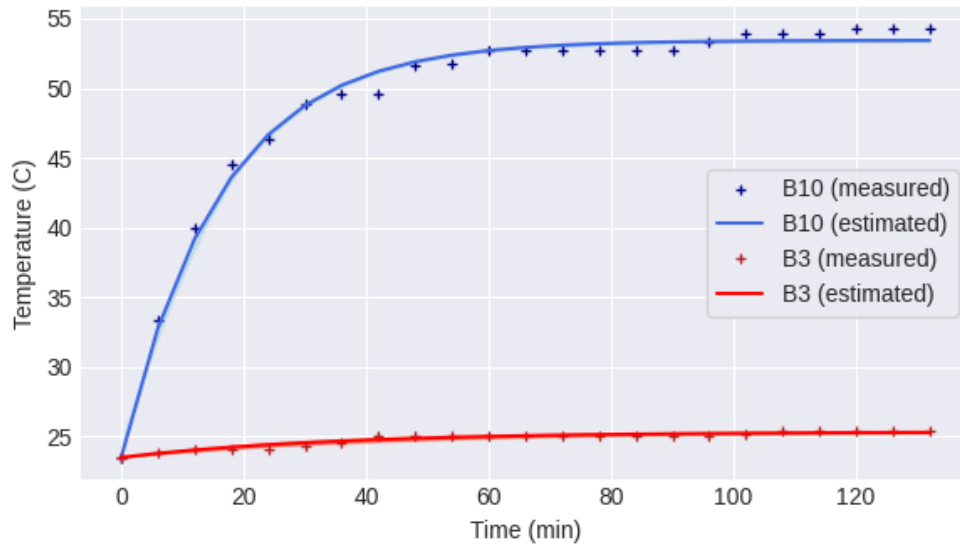
Parametar α_i predstavlja asimptotski porast temperature, a β_i brzinu zagrijavanja. Vremenska konstanta je $\tau_i = 1/\beta_i$. Čelijski parametri djelomično se objedinjuju: $\alpha_i \sim \text{LogNormal}(\mu_\alpha, \sigma_\alpha)$ i $\beta_i \sim \text{LogNormal}(\mu_\beta, \sigma_\beta)$. U notebooku su hiperpriori μ_α i μ_β standardno normalni, $\sigma_\alpha \sim \text{Half-Cauchy}(1)$, $\sigma_\beta \sim \text{Half-Cauchy}(0,5)$, a rezidualna skala $\sigma_T \sim \text{Half-Cauchy}(1)$ [35].

Model je uzorkovan s četiri lanca i 4000 posteriornih iteracija po lancu, uz *target_accept* = 0,99. Notebook ne prijavljuje divergencije za ovaj model. Posteriorna rezidualna standardna devijacija iznosi 0,325°C, uz 94%-tni HDI 0,306–0,343°C. To pokazuje da eksponencijalna srednja funkcija dobro prati glavni oblik krivulja, premda ne obuhvaća sve diskretne promjene ventilacije ili mjernog zaokruživanja.

Tablica 3.3. Toplinski odziv odabranih ćelija u pražnjenju 27. veljače 2026.

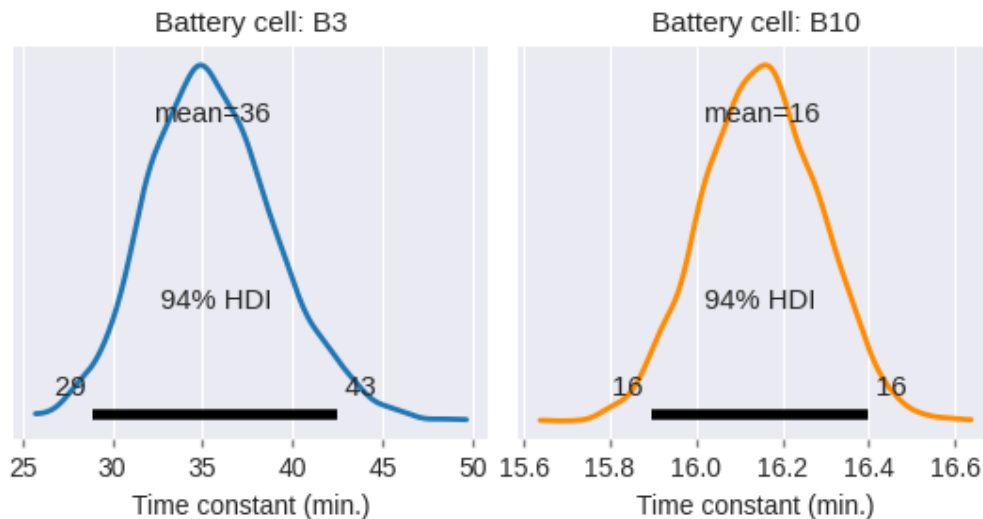
Ćelija	Izmjereni $\Delta T(132)$ / °C	Posterior α_i / °C	Posterior β_i / min ⁻¹	$\tau_i = 1/\beta_i$ / min	Z_i / mΩ
B3	1,9	1,838	0,028	≈ 36	1,05
B9	16,9	16,826	0,028	≈ 36	0,67
B10	30,8	29,931	0,062	≈ 16	10,55
B11	21,4	20,648	0,047	≈ 21	0,65

Tipična ćelija B3 završava pražnjenje na 25,4°C, odnosno 1,9°C iznad početne temperature. Model za nju procjenjuje $\alpha_3 = 1,838^\circ\text{C}$ i $\beta_3 = 0,028 \text{ min}^{-1}$, što daje vremensku konstantu oko 36 minuta. B10 završava na 54,3°C, odnosno 30,8°C iznad početne vrijednosti; posterior daje $\alpha_{10} = 29,931^\circ\text{C}$, $\beta_{10} = 0,062 \text{ min}^{-1}$ i vremensku konstantu oko 16 minuta. B10 se dakle ne zagrijava samo više nego i brže od tipične ćelije.



Slika 3.5. Izmjerene i procijenjene temperaturne krivulje tipične ćelije B3 i ekstremne ćelije B10 [35]

Toplinski ekstrem nije ograničen na B10. Baterijska ćelija B9 završava s porastom od $16,9^{\circ}\text{C}$, a B11 s porastom od $21,4^{\circ}\text{C}$. Procijenjeni asimptotski porasti iznose $16,826^{\circ}\text{C}$ za B9 i $20,648^{\circ}\text{C}$ za B11. Njihove impedancije u istom ciklusu iznose samo $0,67$ i $0,65\text{ m}\Omega$. To je važan fizikalni nalaz: toplinska anomalija ćelija B9–B11 ne može se objasniti isključivo izmjerenom impedancijom pojedine ćelije. Mogući su utjecaji položaja, ventilacije, međučlanskih veza, strujne raspodjele ili mjernog kontakta. Podaci upućuju na lokaliziranu toplinsku zonu, ali sami ne identificiraju uzrok.



Slika 3.6. Posterior vremenske konstante zagrijavanja ćelija B3 i B10 [35]

Ćelije B9, B10 i B11 prostorno su susjedne u gornjem desnom dijelu rasporeda. Njihov zajednički toplinski obrazac opravdava pregled ventilacije i spojeva u tom području. Istodobno, B10 je jedina od te tri ćelije s ekstremnom impedancijom. Kombiniranje dvaju kanala zato daje više informacije od zasebnog praga: B10 je električki i toplinski kritična, dok su B9 i B11 prvenstveno toplinski anomalne.

Model temperature nema komponentu autokorelacije reziduala, iako su uzorci udaljeni samo šest minuta. Zbog toga efektivna količina informacije vjerojatno nije jednaka broju od 552

redaka. Buduće proširenje treba uključiti autoregresijski rezidual ili GP po vremenu te grupirane učinke ćelije i ciklusa. Unatoč tome, izrazita razlika B9–B11 toliko je velika da osnovni kvalitativni zaključak ne ovisi o malim promjenama rezidualnog modela.

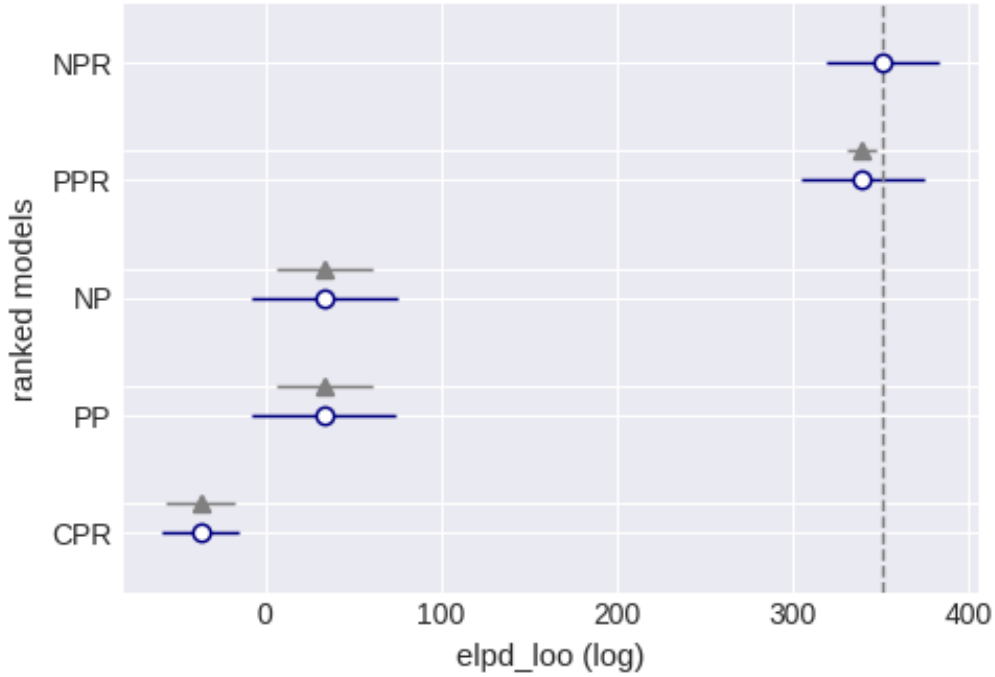
3.1.5. Usporedba Bayesovih modela

Modeli grupirani po ćelijama uspoređeni su PSIS-LOO procjenom očekivane logaritamske prediktivne gustoće i stacking težinama [42], [43], [35]. Usporedba obuhvaća djelomično objedinjeni normalni model (PP), djelomično objedinjeni robusni model (PPR), normalni model bez objedinjavanja (NP), robusni model bez objedinjavanja (NPR) i robusni potpuno objedinjeni model (CPR).

Tablica 3.4. PSIS-LOO usporedba modela impedancije grupiranih po ćelijama (izrada autora na temelju [35], [42], [43])

Model	Struktura	ELPD-LOO	Δ ELPD	pLOO	Stacking težina	Pareto upozorenje
NPR	bez objed.; Student-t	351,401	0,000	61,791	0,805	ne
PPR	djelomično; Student-t	339,656	11,745	89,917	0,173	ne
NP	bez objed.; normalna	33,626	317,776	35,206	0,000	da
PP	djelomično; normalna	33,218	318,183	35,566	0,022	da
CPR	potpuno; Student-t	−37,054	388,456	4,107	0,000	ne

Najveći ELPD ostvaruje robusni model bez objedinjavanja, NPR, s vrijednošću 351,401 i stacking težinom 0,805. Robusni djelomično objedinjeni model PPR neposredno je iza njega s ELPD-om 339,656 i težinom 0,173. Razlika ELPD-a iznosi 11,745 uz standardnu pogrešku razlike 8,420, pa prednost NPR-a nije velika u odnosu na ukupnu nesigurnost. Normalni modeli PP i NP imaju ELPD oko 33 i Pareto upozorenja, dok potpuno objedinjeni robusni model ima ELPD −37,054. Rezultat snažno podupire tzv. „heavy-tailed“ vjerodostojnost i zadržavanje identiteta ćelije.



Slika 3.7. PSIS-LOO usporedba modela grupiranih po ćelijama; veći ELPD označuje bolju predikciju [35]

Stacking težine nisu posteriorne vjerojatnosti da je model „istinit”. One opisuju doprinos kandidata kombiniranoj prediktivnoj distribuciji za definiranu jedinicu izostavljanja [43]. U notebooku je logaritamska vjerodostojnost pohranjena po pojedinačnom retku. Budući da svaka ćelija ima osam opažanja, takva LOO usporedba prvenstveno procjenjuje predikciju novog opažanja poznate ćelijske populacije, a ne potpuno nove ćelije. Za tvrdnju o generalizaciji na novu ćeliju potrebno je grupirati log-vjerodostojnosti svih osam opažanja iste ćelije ili provesti eksplicitno izostavljanje cijele ćelije.

Drugo ograničenje proizlazi iz upozorenja uzorkovanja robusnih modela. PPR i NPR ostvaruju najbolji ELPD, ali notebook za oba prijavljuje $\hat{R}$ iznad 1,01 za neke parametre i ESS manji od 100 po lancu. Stoga prediktivni rang treba potvrditi nakon ponovne parametrizacije. Tablica 3.4 namjerno prikazuje i stupac upozorenja; visoki ELPD bez pouzdane MCMC dijagnostike nije dovoljan za konačan izbor.

Sadržajno se može izvesti stabilniji zaključak: potpuno objedinjavanje je neprihvatljivo jer skriva trajne razlike ćelija, a normalna vjerodostojnost je neprihvatljivo osjetljiva na B10. Izbor između PPR-a i NPR-a ovisi o cilju. Ako se procjenjuju upravo ove 24 dobro izmjerene ćelije, NPR zadržava njihovu specifičnost. Ako se želi zaključivati o novoj ili slabo izmjerenoj ćeliji, PPR ima važnu prednost jer daje populacijsku distribuciju i regulariziranu procjenu.

3.2. Bayesovi modeli mjerenja pražnjenja baterijskih ćelija korištenjem regresije Gaussovih procesa

Gaussov proces definira distribuciju nad latentnim funkcijama [40], [44], [45]:

$$f(x) \sim GP[m(x), k(x, x')] \quad (3.12)$$

U izrazu (3.12) $f(x)$ je latentna funkcija ulaza x , $m(x)$ njezina srednja funkcija, a $k(x, x')$ kovarijacijska jezgra koja određuje sličnost vrijednosti funkcije na ulazima x i x' .

On omogućuje da se sličnost mjernih lokacija ili radnih stanja ugradi u kovarijacijsku strukturu [44], [45], [40]. U ovom su skupu dostupne dvije prirodne primjene. Prva interpolira prostorni porast temperature iz 24 mjernih lokacija. Druga koristi kompozitnu udaljenost ćelija i temperaturni porast za regresiju impedancije.

Važno je terminološki precizirati implementaciju. Notebook impedancijski model opisuje kao GP sa Studentovom jezgrom, ali programski kod ne definira standardnu Studentovu ili racionalno-kvadratnu jezgru. Definirana je eksponencijalna kovarijancija u kompozitnoj udaljenosti, dok Student-t distribuciju imaju latentni koeficijenti i opažajna vjerodostojnost [35]. To također nije puna implementacija Student-t procesa kao alternativne raspodjele nad funkcijama [46]. U nastavku se zato rezultat opisuje prema stvarno izvršenom modelu, a ne prema skraćenom komentaru u notebooku.

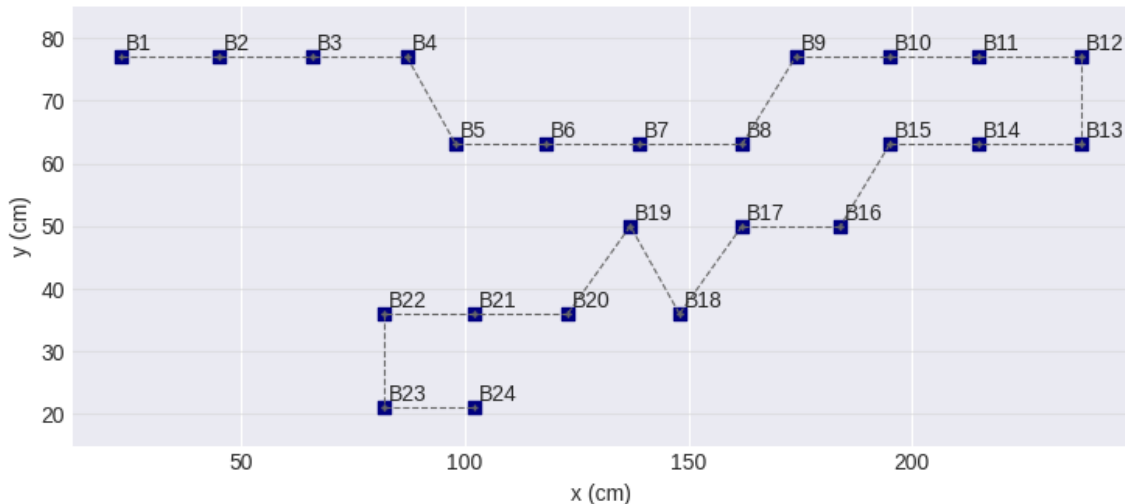
3.2.1. Prostorna raspodjela temperaturnog polja baterije korištenjem GP-a s Matérnovim jezgrama

Prostorni GP prilagođen je prvom pražnjenju, 21. studenoga 2025., na porastu temperature nakon 90 minuta. Ulazi su koordinate središta 24 ćelije u centimetrima, a odziv je $\Delta T_i = T_i(90) - T_i(0)$. Latentna funkcija ima Matérnovu jezgru reda 5/2 [35], [45], [47]:

$$k_{M5/2}(r) = \sigma_f^2 (1 + \sqrt{5}r/\ell + 5r^2/3\ell^2) \exp(-\sqrt{5}r/\ell) \quad (3.13)$$

U izrazu (3.13) $k_{M5/2}$ je Matérnova kovarijancija reda 5/2, r euklidska udaljenost između dviju lokacija, σ_f^2 varijanca procesa, a ℓ karakteristična duljina korelacije.

U implementaciji je duljina skale $\ell \sim \text{Uniform}(0, 300)$, varijanca procesa $\sigma_f^2 \sim \text{Inverse-Gamma}(1, 1)$, a opažajna skala $\sigma_T \sim \text{Half-Cauchy}(2)$. Latentne vrijednosti procesa definirane su na svih 24 ćelije, a posteriorna predikcija izračunana je na pravilnoj mreži 25×25 , odnosno na 625 prostornih točaka [35].

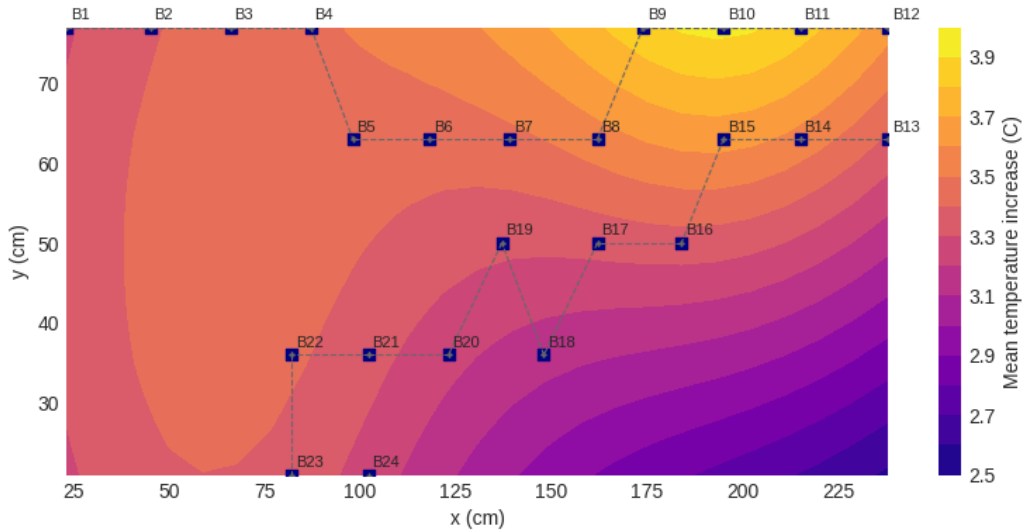


Slika 3.8. Prostorni raspored ćelija B1–B24 i graf njihove povezanosti [35]

Uzorkovanje je provedeno s četiri lanca i 2000 posteriornih iteracija po lancu, uz 1000 iteracija prilagodbe. Zabilježene su dvije divergencije. To je relativno malen broj, ali ih prije konačnog

tumačenja treba ukloniti boljom parametrizacijom ili provjeriti jesu li povezane s duljinom skale i varijancom procesa.

Posteriorna srednja karta pokazuje porast od približno 2,5 do 4,0°C na većem dijelu interpoliranog područja. Najtoplija zona nalazi se uz ćelije B9–B11, dok je donji desni dio rasporeda hladniji. Taj prostorni obrazac sukladan je kasnijem pražnjenju, u kojem se ista skupina B9–B11 izdvaja izrazito većim zagrijavanjem. Ponavljanje prostorne lokacije kroz različite datume povećava vjerodostojnost da signal nije slučajni šum jednog senzora.



Slika 3.9. Posteriorna sredina prostornog porasta temperature nakon 90 minuta prvog pražnjenja [35]

Karta prikazuje posteriornu sredinu, ali notebook ne prikazuje kartu posteriorne standardne devijacije niti validaciju izostavljanjem senzora. Zbog toga se ne može kvantificirati koliko je interpolacija pouzdana između redova ćelija i na rubovima geometrije. Matérnova jezgra koristi samo euklidske koordinate, dok stvarni toplinski prijenos ovisi o ventilaciji, preprekama i električnim vezama. Prostorna duljina korelacije mora se tumačiti zajedno s gustoćom i geometrijom mjernih lokacija [47]. Karti stoga treba tumačiti kao prostorno zaglađivanje mjerenih porasta, a ne kao potvrđenu termografsku rekonstrukciju cijelog volumena.

Za buduću validaciju predlaže se leave-one-sensor-out postupak: svaki se senzor redom izostavlja, model prilagođava na preostalih 23 lokacije, a predikcija uspoređuje s izostavljenom temperaturom. Izvještavaju se RMSE, apsolutna pogreška po ćeliji, pokrivenost intervala i prosječna širina intervala. Posebno treba pratiti B9–B11 jer glatki GP može smanjiti vrh i podcijeniti lokalnu vruću točku.

3.2.2. Regresija impedancije primjenom GP-a s tzv. „heavy-tailed“ latentnim koeficijentima i mjerenjima temperature

Impedancijski model treniran je na prvom pražnjenju, a za prediktivnu provjeru korišteno je preposljednje pražnjenje od 12. veljače 2026. Prediktor je porast temperature nakon 90 minuta. GP pristup prethodno je korišten za prognozu zdravlja baterije i funkcionalnu regresiju baterijskih mjerenja [48], [49], ali se njegova jezgra mora prilagoditi stvarnoj geometriji i cilju. Za svaku ćeliju definiran je latentni nagib γ_i , a sredina logaritma impedancije glasi:

$$\mu_i = \alpha + \Delta T_i \gamma_i \quad (3.14)$$

U izrazu (3.14) μ_i je očekivani logaritam impedancije ćelije i , α zajednički presjek, ΔT_i izmjereni porast temperature.

Vektor nagiba ima višedimenzijisku Student-t distribuciju s četiri stupnja slobode [35], [46]:

$$\gamma \sim MvStudent-t(\nu = 4, 0, K) \quad (3.15)$$

Kovarijacijska matrica gradi se iz kompozitne udaljenosti d_{ij} [35], [45]:

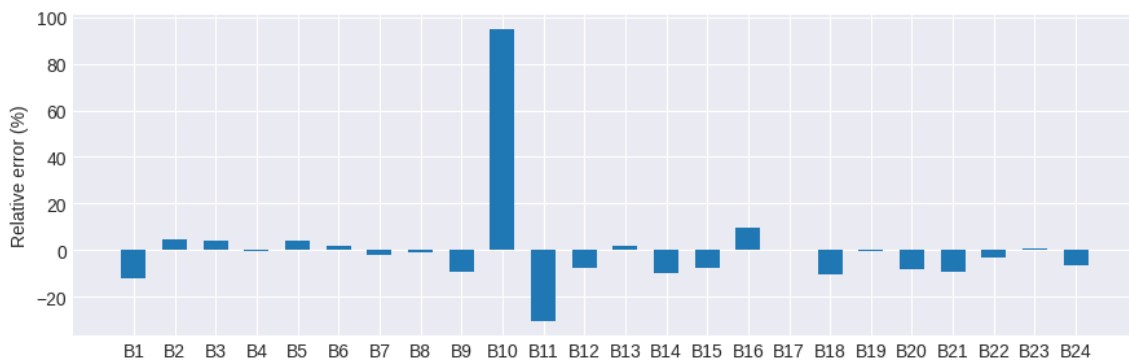
$$K_{ij} = \eta \exp(-\rho d_{ij}) + 0,01 I_{ij} \quad (3.16)$$

Udaljenost zbraja kvadrat euklidske udaljenosti s mjerom dobivenom kumuliranjem normaliziranih vrijednosti R_{ij} duž grafa električkih veza. Hiperpriori su $\eta \sim \text{Exponential}(2)$, $\rho \sim \text{Exponential}(0,5)$, $\alpha \sim \text{Normal}(0, 2)$ i $\sigma \sim \text{Half-Cauchy}(2)$. Opažajni model je Student-t s četiri stupnja slobode na logaritmu impedancije. Programski kod također sadrži proširenje za pogrešku mjerenja, ali je zastavica `measurement\_error` postavljena na `False`; ta inačica nije prilagođena niti uspoređena u spremljenom izvođenju [35].

Uzorkovanje je provedeno s četiri lanca, 2000 iteracija prilagodbe i 6000 posteriornih iteracija po lancu. Notebook upozorava na $\hat{R}$ veći od 1,01 za neke parametre i ESS manji od 100 po lancu. Posterior za amplitudu kovarijance η koncentriran je blizu nule: sredina iznosi 0,096, a 94%-tni HDI 0,000–0,361. Parametar opadanja ρ ima sredinu 0,708 i vrlo širok HDI 0,000–2,862. Podatci stoga slabo identificiraju prostorno-električnu korelacijsku strukturu.

Svi ćelijski nagibi γ_i imaju 94%-tne HDI-je koji uključuju nulu. Primjerice, za B1 sredina je 0,129 uz interval $-0,076$ – $0,466$, za B10 0,164 uz $-0,115$ – $0,750$, a za B11 0,014 uz $-0,164$ – $0,307$. Na temelju ovog modela nema uvjerljivog dokaza da temperaturni porast samostalno objašnjava razliku impedancije među ćelijama. To je sukladno opažanju da B9 i B11 imaju veliko zagrijavanje, ali nisku impedanciju.

Predikcija na praznjenju 12. veljače 2026. daje RMSE 10,70 m Ω i MAPE 10,07%. Dvije metrike naizgled šalju različitu poruku. MAPE je umjeren jer 23 od 24 ćelije imaju male apsolutne impedancije i relativne pogreške uglavnom reda nekoliko postotaka. RMSE je vrlo velik jer model gotovo potpuno promašuje B10, čija je izmjerena impedancija 55,29 m Ω ; graf relativne pogreške pokazuje pogrešku približno 95% za tu ćeliju [35].



Slika 3.10. Relativne pogreške predikcije impedancije na praznjenju 12. veljače 2026.; B10 je dominantan promašaj [35]

Ovaj rezultat je metodološki važan. Prosječna metrika može prikriti upravo onu rijetku ćeliju koju sustav održavanja mora otkriti. Model dobro interpolira tipične ćelije, ali ne prenosi ekstremno stanje B10 iz prvog u sedmo pražnjenje. Razlog nije samo šum: latentni nagibi temperature slabo su identificirani, amplituda korelacije je blizu nule, a B10 mijenja impedanciju od 75,40 mΩ u prvom do 55,29 mΩ u testnom ciklusu. Jednostavna linearna veza između ΔT i $\log(Z_i)$ ne opisuje taj obrazac.

Za poboljšanje su potrebne tri promjene. Prvo, model mora koristiti svih osam ciklusa i uključiti zasebne učinke ćelije i ciklusa, umjesto treniranja na samo 24 točke jednog pražnjenja. Drugo, temperatura se treba koristiti kao vremenska krivulja ili skup značajki, primjerice asimptotski porast i vremenska konstanta, a ne samo $\Delta T(90)$. Treće, validacija mora izostavljati cijeli ciklus ili cijelu ćeliju i izvještavati pogrešku najkritičnije ćelije, maksimalnu apsolutnu pogrešku i kalibraciju intervala uz prosječne metrike. Za probabilističku prognozu korisno je dodati logaritamski rezultat ili CRPS, koji istodobno vrednuju oštrinu i kalibraciju distribucije [50].

Kompozitnu metriku udaljenosti također treba validirati. U trenutačnom kodu zbrajaju se kvadratna prostorna udaljenost i kumulativna normalizirana vrijednost R_{ij} , koje nemaju isto fizikalno značenje ni prirodnu skalu. Parametar ρ djelomično prilagođava ukupnu skalu, ali ne može odvojiti doprinos geometrije od doprinosa električke veze. Prikladniji model imao bi dvije jezgre s odvojenim duljinama korelacije ili ponder w koji se procjenjuje iz podataka [35], [45]:

$$K = \eta_g \exp(-\rho_g d_{geo}^2) + \eta_r \exp(-\rho_r d_{graph}) + \varepsilon I \quad (3.17)$$

U izrazu (3.17) d_{geo} i d_{graph} označuju geometrijsku i grafovsku udaljenost, η_g i η_r njihove amplitude, ρ_g i ρ_r pripadne parametre opadanja, w implicitno odvajanje doprinosa dviju komponenti kada se model proširi, a εI mali dijagonalni stabilizacijski član.

Takva bi dekompozicija omogućila posteriornu procjenu doprinosa geometrije i grafa. S obzirom na samo 24 prostorne točke u jednom ciklusu, priori moraju biti regulirani, a usporedba provedena na izostavljenim lokacijama.

3.2.3. Sinteza nalaza olovno-kiselinskih mjerenja

Analiza stvarnih mjerenja daje četiri međusobno povezana nalaza. Prvo, heterogenost ćelija dominantna je u odnosu na zajedničke pomake pražnjenja. Grupirani model po ćelijama i ciklusima procjenjuje standardnu devijaciju ćelijskih učinaka oko 0,78, a ciklusnih oko 0,026 na logaritamskoj skali. Drugo, robusna vjerodostojnost nužna je za prediktivni opis; robusni modeli imaju ELPD veći za više od 300 jedinica u odnosu na normalne inačice, premda njihove MCMC dijagnostike treba popraviti. Treće, B10 je ponovljiv električki i toplinski ekstrem. Četvrto, B9 i B11 pokazuju da se toplinska anomalija ne može svesti na visoku impedanciju jedne ćelije.

Mjerenja ipak ne predstavljaju dokaz životnog vijeka. Obuhvaćaju osam pražnjenja tijekom približno 98 dana, bez poznatog EoL događaja i bez dovoljno dugog monotono degradacijskog trenda. Poglavlje 3 zato daje dijagnostiku stanja, heterogenosti i lokalnih anomalija, dok poglavlje 4 zasebno obrađuje prognozu životnog vijeka na dugotrajnim Li-ion podacima. Povezivanje dvaju dijelova buduću je istraživački zadatak: iz olovno-kiselinskih mjerenja potrebno je izvesti stabilne značajke i zatim ih validirati prema kasnijoj kapacitivnoj probi ili stvarnom servisnom ishodu.

4. MODELIRANJE ŽIVOTNOG CIKLUSA BATERIJSKOG PAKETA I PROCJENA KRAJA ŽIVOTNOG VIJEKA

Životni vijek baterije nije jedinstveno svojstvo materijala nego rezultat interakcije ćelije i radnog profila. Operativni EoL definira se prema funkciji: prag kapaciteta, snage, otpora, sigurnosti ili autonomije. U otvorenom A123 skupu cilj je broj ciklusa do 80% nazivnog kapaciteta [9], [51]. Takav cilj prikladan je za usporedbu modela, ali ne obuhvaća sve moguće razloge uklanjanja baterije iz primjene.

Rano predviđanje ima dvije vrijednosti. U istraživanju skraćuje višemjesečna ili višegodišnja ispitivanja i ubrzava razvoj materijala i protokola punjenja. U proizvodnji omogućuje razvrstavanje ćelija prema očekivanom vijeku. U radu sustava podupire planiranje održavanja, jamstvene odluke i drugu uporabu. No cijena rane prognoze je veća epistemološka nesigurnost: model vidi malo degradacije i snažno ovisi o tome jesu li rani pokazatelji stabilni u novim uvjetima.

Pregled prognostike baterijskog vijeka Hu i dr. razlikuje modeliranje degradacije, procjenu trenutačnog zdravlja i prognozu buduće putanje [52]. Raniji Bayesovi okvir Sahe i dr. pokazuje kako se nesigurnost stanja i prognoze može propagirati u nadzoru zdravlja [53]. Te se zadaće često miješaju. Model SOH-a može dobro procijeniti današnji kapacitet, a loše predvidjeti kada će započeti ubrzana degradacija. Rani model životnog vijeka može točno rangirati ćelije, ali biti pristran u apsolutnom broju ciklusa. Evaluacija zato mora odgovarati namjeni: dijagnostika, rangiranje, predviđanje EoL-a ili određivanje servisnog rizika.

Životni vijek nije potpuno opažen za ćelije čije je ispitivanje prekinuto prije EoL-a. Takva desno cenzurirana opažanja ne smiju se odbaciti niti im se dodijeliti posljednji izmjereni ciklus kao EoL. Model preživljenja može uključiti njihov doprinos vjerodostojnosti bez izmišljanja događaja. U A123 skupu većina ciljeva je dostupna, ali za budući terenski skup cenzuriranje će biti pravilo, a ne iznimka.

Za paket je važna raspodjela najranijeg kvara. Ako paket prestaje biti funkcionalan kada prva ćelija prijeđe prag, EoL paketa nije prosjek ćelijskih EoL-ova. Predikcije ćelija također nisu neovisne jer dijele proizvodnu seriju, temperaturu i upravljanje. Hijerarhijski model paketa mora zato propagirati zajedničke i individualne učinke te iz posteriornih uzoraka izračunati distribuciju minimalnog vremena do praga.

4.1. Otvoreni skup podataka mjerenja pražnjenja Li-ion baterijskih ćelija

Severson i dr. generirali su skup 124 komercijalne A123 APR18650M1A ćelije s LFP katodom i grafitnom anodom, različitim protokolima brzog punjenja i zajedničkim pražnjenjem [9]. Izvorni mjerni zapisi javno su objavljeni u repozitoriju MATR [54]. Životni vijek u izvornom radu varira približno od 150 do 2300 ciklusa. Glavna znanstvena ideja jest da razlika krivulja pražnjenja između ranih ciklusa sadrži informaciju o budućem vijeku prije vidljivog pada ukupnog kapaciteta.

Tablica 4.1. Sažetak otvorenog skupa A123 (izrada autora prema [9], [51], [54])

Svojstvo	Opis
Ćelije	124 komercijalne cilindrične A123 APR18650M1A ćelije, LFP/grafit
Nazivni parametri	1,1 Ah i 3,3 V
Uvjeti	komora na 30°C; različite politike brzog punjenja; pražnjenje pri 4C
Zabilježene veličine	napon, struja, vrijeme, kapacitet punjenja/pražnjenja, temperatura i unutarnji otpor
EoL	ciklus pri kojem kapacitet padne na 80% nazivnog kapaciteta (0,88 Ah)
Raspon vijeka	približno 150 do 2300 ciklusa u izvornom radu
Organizacija	deskriptori ćelije, sažetak po ciklusu i vremenski niz unutar ciklusa

Repozitorij s kodom za učitavanje opisuje tri razine podataka: deskriptore ćelije, sažetak po ciklusu i podatke unutar ciklusa [55]. Deskriptori uključuju politiku punjenja i zabilježeni životni vijek. Sažetak sadrži kapacitet punjenja i pražnjenja, unutarnji otpor, maksimalnu/srednju/minimalnu temperaturu i trajanje punjenja. Unutar ciklusa dostupni su vrijeme, struja, napon, temperatura i kapacitet, uz interpolirane krivulje Q_{dlin} i T_{dlin} . Repoziotorij sadrži kod za učitavanje i obradu, dok je modelni kod izvornog rada licenciran zasebno [55].

Skup je podijeljen u tri serije ispitivanja. Prije spajanja potrebno je primijeniti korekcije opisane u dopunskom materijalu, primjerice uklanjanje problematičnih ćelija i korekciju kontinuiteta određenih zapisa [51]. To je primjer zašto reprodukcija ne počinje algoritmom nego provjerom porijekla podataka i izvornih napomena.

Podjela na trening i test mora se provesti po ćelijama. Sve krivulje i značajke jedne ćelije pripadaju samo jednoj particiji. Za procjenu prenosivosti na novu seriju stroža je validacija ostavljanjem cijele serije izvan učenja. Nasumična podjela ćelija iz svih serija mjeri interpolaciju unutar slične populacije, ali ne i robusnost na promjenu komore, kalendarskog vremena ili postupka.

A123 skup ima namjerno strukturirane protokole brzog punjenja. To je velika prednost za istraživanje, ali i mogući izvor prečaca: model može naučiti vezu između protokola i životnog vijeka umjesto općeg degradacijskog signala. Zato treba usporediti model samo s protokolom, model samo s elektro-kemijskim značajkama i kombinirani model. Ako značajka ne donosi poboljšanje nakon kontrole protokola, njezina navodna prognostička vrijednost može biti posredna.

Serije ispitivanja predstavljaju prirodan test domenskog pomaka. Razlike u kalendarskom vremenu, opremi ili obradi mogu proizvesti pomak distribucije i bez promjene kemije. Validacija ostavljanjem serije stroža je i realističnija od nasumičnog presjeka, ali ima veću varijancu jer postoje samo tri serije. Rezultate zato treba prikazati po seriji i izbjegavati jedan agregirani broj bez intervala.

Reproducibilna obrada mora početi od sirovih MATLAB struktura i završiti jednom tablicom na razini ćelije. Svaka ćelija dobiva dokumentiran status uključenja, broj valjanih ciklusa, razlog korekcije i konačni EoL. Jedinični testovi provjeravaju monotonost vremena, konzistentnost indeksa ciklusa i odsutnost duplikata. Tek nakon toga računaju se značajke.

Otvoreni podaci omogućuju usporedbu, ali ne uklanjaju odgovornost za verzioniranje. Repozitorij, pomoćni kod, izdanje paketa i kontrolni zbroj ulazne datoteke trebaju biti zapisani u rezultatima. Mala promjena interpolacije ili odabira ciklusa može izmijeniti značajku log-varijance, pa obrada mora biti jednako sljediva kao statistički model.

4.1.1. Bacon-Wattsovi modeli za kraj životnog vijeka baterije

Kapacitet često dugo opada sporo, a zatim prelazi u bržu degradaciju. Vizualno određivanje točke koljena subjektivno je, osobito uz šum. Diao i dr. definiraju koljeno sjecištem dviju tangenti dobivenih iz promjene nagiba [56]. Fermín-Cueto i dr. predlažu Bacon-Wattsov model jer izravno prilagođava dvije približno linearne grane povezane glatkim prijelazom [57], [58].

Za ciklus x i kapacitet Y model glasi [56]–[58]:

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1(x - x_1) + \alpha_2(x - x_1)\tanh((x - x_1)/\gamma) + Z \quad (4.1)$$

Parametar x_1 predstavlja središte prijelaza, α_1 i α_2 određuju nagibe prije i nakon prijelaza, γ širinu prijelaza, a Z rezidual. U radu Fermín-Cueto i dr. γ je postavljen na malu vrijednost radi naglog prijelaza i stabilne identifikacije [57]. Model se prilagođava nelinearnim najmanjim kvadratima, a nesigurnost se može procijeniti bootstrapom ili potpuno Bayesovom formulacijom.

Za raniji početak ubrzane degradacije koristi se dvostruki Bacon-Wattsov model [57], [58]:

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1(x - x_0) + \alpha_2(x - x_0)\tanh((x - x_0)/\gamma) + \alpha_3(x - x_2)\tanh((x - x_2)/\gamma) + Z \quad (4.2)$$

Prva prijelomna točka x_0 označuje početak koljena, a x_2 završetak prijelaznog područja. U A123 skupu početak koljena prosječno prethodi središtu koljena za oko 108 ciklusa, a središte koljena EoL-u za oko 188 ciklusa [57]. Navedene vrijednosti karakteristike su tog skupa i ne predstavljaju univerzalnu konstantu.

Fermín-Cueto i dr. nalaze da su točka koljena, početak koljena i EoL snažno linearno povezani u A123 skupu. Kada je koljeno već poznato, EoL se procjenjuje s MAPE-om oko 4,0%, a iz početka koljena s oko 6,1% [57]. To nije jednako ranom predviđanju iz prvih 50 ili 100 ciklusa: identifikacija koljena koristi kasnije podatke i služi kao cilj ili dijagnostička oznaka, dok rani model mora predvidjeti tu oznaku iz ograničenog početnog zapisa.

Bayesova inačica Bacon-Wattsova modela mogla bi djelomično objediniti parametre među ćelijama, uključiti heteroskedastičnost i izravno dati posteriornu distribuciju točke koljena. Potrebno je paziti na neidentificiranost ako krivulja ne sadrži dovoljno podataka nakon prijelaza. U tom slučaju prior može stabilizirati procjenu, ali ne može stvoriti informaciju koja nije izmjerena; posterior mora ostati širok.

Definicija koljena utječe na svaki kasniji model. Geometrijski algoritam, Bacon-Wattsov prijelaz i prag druge derivacije ne moraju dati isti ciklus. Diao i dr. formaliziraju detekciju na

krivuljama pada kapaciteta [56], dok Fermín-Cueto i dr. uvode i početak koljena [57]. Usporedba metoda treba uključiti sintetičke krivulje poznatog prijelaza, ponovljivost na bootstrap uzorcima i osjetljivost na zaglađivanje.

Parametar γ kontrolira širinu prijelaza. Njegovo fiksiranje olakšava optimizaciju, ali nameće jednak oblik svim ćelijama. Hijerarhijski model može dopustiti ćelijske γ uz zajednički prior, no γ će biti slabo identificiran ako je uzorkovanje rijetko oko prijelaza. Praktičan kompromis je usporediti nekoliko fizikalno prihvatljivih vrijednosti i propagirati razliku kroz analizu osjetljivosti.

Rezidualna struktura često nije homoskedastična. Kapacitetne krivulje mogu postati promjenjivije blizu EoL-a, a povremeni regeneracijski skokovi narušavaju normalnu pogrešku. Student-t vjerodostojnost ili varijanca ovisna o ciklusu smanjuju utjecaj tih odstupanja. Ipak, trajni regeneracijski obrazac ne treba proglasiti šumom; može se modelirati latentnim glatkim trendom i kratkotrajnim odstupanjem.

Rano predviđanje koljena s intervalom korisno je za adaptivno ispitivanje. Ćelije s uskim posteriornim intervalom mogu se ranije ukloniti iz laboratorijskog programa, dok se ćelije s velikom nesigurnošću nastavljaju ciklirati. Takva odluka mora uključiti trošak dodatnog cikliranja i rizik pogrešnog ranog prekida. Prediktivni interval time postaje aktivni dio eksperimentalnog dizajna, a ne samo grafički dodatak.

4.1.2. Inženjering novih značajki iz podataka pražnjenja

Izvorni rad pokazuje da je promjena oblika krivulje kapaciteta kroz napon informativnija od malog ranog pada ukupnog kapaciteta. Definira se: [9]

$$\Delta Q(V) = Q_{100}(V) - Q_{10}(V) \quad (4.3)$$

U izrazu (4.3) $Q_{100}(V)$ i $Q_{10}(V)$ označuju kapacitet kao funkciju napona V u 100. i 10. ciklusu, a $\Delta Q(V)$ njihovu razliku.

Krivulje se moraju interpolirati na zajedničku naponsku mrežu u području koje je dostupno svim ćelijama. Značajke se računaju nakon provjere monotonosti, nedostajućih segmenata i kvalitete ciklusa. Svaka transformacija mora biti naučena samo na trening skupu.

Tablica 4.2. Značajke izvedene iz ranih ciklusa pražnjenja (izrada autora prema [9], [51], [59])

Značajka	Definicija	Tumačenje
log-varijanca $\Delta Q(V)$	$\log_{10} \text{Var}[Q_{100}(V) - Q_{10}(V)]$	intenzitet promjene krivulje pražnjenja
minimum $\Delta Q(V)$	$\min V \Delta Q(V)$	najizraženiji lokalni gubitak raspoloživog kapaciteta
asimetrija	$\text{skewness}[\Delta Q(V)]$	prostorna raspodjela promjene po naponskom području
spljoštenost	$\text{kurtosis}[\Delta Q(V)]$	izraženost repova i lokalnih odstupanja
kapacitet u 2. ciklusu	Q_2	početna razina kapaciteta i proizvodna varijabilnost
porast kapaciteta	$Q_{\max} - Q_2$	rano kondicioniranje i prividno povećanje kapaciteta

Log-varijanca $\Delta Q(V)$ pokazala se snažnim jednoprediktorskim pokazateljem životnog vijeka [9], [59]. Logaritamska transformacija smanjuje asimetriju i omogućuje približno linearnu vezu s logaritmom EoL-a. Ostale značajke dopunjuju informaciju o obliku krivulje, početnom kapacitetu i ranom kondicioniranju. U višestrukom modelu prediktori se standardiziraju kako bi prior na koeficijente imao usporedivo značenje.

Proširenje inženjeringa značajki može uključiti integral apsolutne promjene, kvantile $\Delta Q(V)$, položaj minimuma, koeficijente baznih funkcija, promjene vremena punjenja, temperature i unutarnjeg otpora. Međutim, veliki broj značajki uz 124 ćelije brzo dovodi do preprilagodbe. Svaka značajka treba imati fizikalno ili dijagnostičko obrazloženje, a odabir se mora provoditi unutar postupka unakrsne validacije [9], [51].

Za podatke promjenjive duljine alternativa ručnim značajkama jest funkcionalna analiza ili jezgrena metoda koja cijelu krivulju tretira kao ulaz. Prednost je očuvanje lokalne informacije, a nedostatak veća dimenzionalnost i osjetljivost na poravnanje. Duboke mreže mogu automatski učiti prikaz, ali mali broj ćelija i velika količina koreliranih točaka stvaraju rizik da se broj vremenskih uzoraka pogrešno protumači kao broj neovisnih jedinica.

Inkrementalni kapacitet dQ/dV i diferencijalni napon dV/dQ naglašavaju lokalne promjene elektro-kemijskih procesa, ali derivacija pojačava šum. Weng i dr. pokazali su primjenu vrhova inkrementalnog kapaciteta sa SVR-om za praćenje zdravlja [60]. Izbor filtra, širine prozora zaglađivanja i rezolucije naponske mreže provodi se tijekom unakrsne validacije na skupu za učenje. Ispitni skup ne smije se koristiti za podešavanje tih parametara jer bi dobivena procjena prediktivne točnosti bila nerealno povoljna [60], [66].

Temperaturne značajke mogu otkriti promjenu entropijskog i ireverzibilnog generiranja topline. Diferencijalna toplinska voltametrija prati promjene temperaturnog odziva kroz napon i pokazala se korisnom za degradacijsku dijagnostiku [61]. Takve značajke zahtijevaju stabilan toplinski kontakt i sinkronizaciju, ali mogu dopuniti električke krivulje kada napon sam slabo razlikuje mehanizme.

Značajke djelomičnog punjenja praktičnije su za stvarni BMS od potpunih laboratorijskih ciklusa. Feng i dr. procjenjuju SOH iz segmenta punjenja pomoću SVM-a [62], a Hu i dr. koriste tzv. „sparse Bayesian learning“ za internetsku procjenu kapaciteta [63]. Za ovaj rad to znači da treba razlikovati idealni eksperiment s cijelom krivuljom od izvedivog dijagnostičkog prozora u pogonu.

Stabilnost značajke provjerava se kroz više izbora ciklusa. Ako log-varijanca $\Delta Q(V)$ koristi cikluse 10 i 100, treba ispitati ostaje li rangiranje slično za 20 i 80 ili 10 i 50. Značajka koja je snažna samo za jedan par može biti osjetljiva na slučajno oštećen ciklus. Posterior ili bootstrap preko izbora ciklusa može kvantificirati tu dodatnu nesigurnost.

Odabir značajki i sve transformacije podataka moraju biti uključeni u cjeloviti postupak unakrsne validacije. Parametri standardizacije i PCA transformacije, rezultati korelacijskog filtriranja te skup odabranih značajki ponovno se određuju isključivo na skupu za učenje u svakom koraku validacije. Podešavanje hiperparametara provodi se u unutarnjoj petlji ugniježdene unakrsne validacije, dok vanjska petlja služi za nepristranu procjenu prediktivne uspješnosti. Obrada cijelog skupa prije njegove podjele uzrokovala bi curenje informacija iz validacijskih ili ispitnih ćelija i nerealno povoljnu procjenu modela [66].

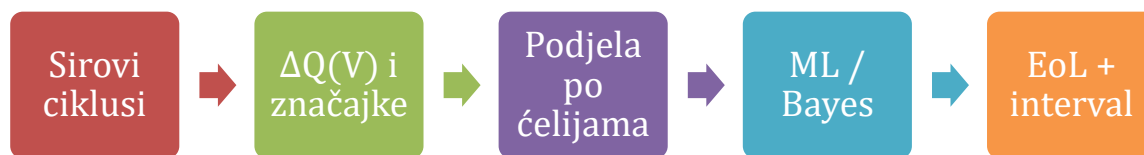
4.1.3. Modeli strojnog učenja za predviđanje kraja životnog vijeka Li-ion baterija

Severson i dr. koriste regulariziranu linearnu regresiju i iz prvih 100 ciklusa postižu oko 9,1% testne pogreške, dok klasifikacija kratkog i dugog vijeka iz prvih pet ciklusa postiže 4,9% pogreške [9]. Važnost rezultata nije u tvrdnji da je jedan algoritam univerzalno najbolji, nego u pokazivanju da namjerno generirani podatci i informativne rane značajke mogu predvidjeti kasni ishod.

Elastična mreža kombinira L1 i L2 regularizaciju, stabilizira korelirane prediktore i zadržava interpretabilnost. SVR opisuje nelinearnu vezu jezgrom, ali zahtijeva izbor hiperparametara i ne daje prirodnu probabilističku nesigurnost. Stabla i ansambli hvataju interakcije i pragove, ali mogu biti nestabilni s malim brojem ćelija. GPR daje posteriornu sredinu i varijancu, uz pretpostavke jezgre i računalni trošak [64],[44],[45]. Neuronske mreže imaju veliku fleksibilnost, ali traže strogo regularizaciju i vanjsku validaciju.

Hu i dr. uspoređuju neuronske mreže, SVM, relevance-vector machine i GPR na više javnih skupova te zaključuju da kombinacija fuzijskog odabira pokazatelja i GPR-a pruža dobar kompromis točnosti, računalne učinkovitosti i nesigurnosti [64]. Ke i dr. koriste Bayesovu neuronsku mrežu s Monte Carlo dropoutom za ranu predikciju točke i kapaciteta koljena te dodatno kalibriraju intervale skaliranjem standardne devijacije [65]. Ti radovi naglašavaju da pogreška srednje prognoze nije dovoljna; interval mora imati provjerenu pokrivenost.

Predloženi usporedni eksperiment treba uključiti jednostavnu baznu vrijednost, elastičnu mrežu, slučajnu šumu ili gradient boosting, SVR, GPR te Bayesove modele iz poglavlja 4.2. Svi modeli dobivaju isti skup značajki i iste podjele ćelija. Hiperparametri se odabiru u ugniježdеноj validaciji. Rezultati se prikazuju kao MAE, RMSE i MAPE na originalnoj skali ciklusa, uz kalibraciju 50%, 80% i 95% intervala gdje su dostupni.



Slika 4.1. Podatkovni tok predviđanja životnog vijeka uz razdvajanje ćelija u skupove za učenje i ispitivanje.

Posebnu pozornost treba posvetiti relativnoj pogrešci. MAPE snažnije kažnjava pogreške na kratkovječnim ćelijama i može favorizirati model ovisno o distribuciji cilja. RMSE snažno kažnjava nekoliko velikih pogrešaka na dugovječnim ćelijama. Zato se uz srednje metrike prikazuju reziduali prema stvarnom EoL-u, seriji ispitivanja i politici punjenja.

Jednostavni modeli moraju ostati ozbiljne bazne vrijednosti. Medijan životnog vijeka trening skupa, linearni model s protokolom punjenja i regularizirana regresija s jednom značajkom daju referencu protiv koje se opravdava složenost. Ako neuronska mreža ne poboljšava predikciju po seriji, njezina veća fleksibilnost nije znanstveni doprinos.

Statistical learning pristupi naglašavaju ravnotežu točnosti i interpretabilnosti [66], dok Aykol i dr. predlažu spajanje fizike i strojnog učenja za pouzdanije predviđanje vijeka [67]. Fizikalno informirani model može u srednju funkciju uključiti poznate smjerove utjecaja temperature i struje, a ML prepustiti rezidualnu nelinearnost. Time se smanjuje prostor hipoteza i poboljšava ponašanje izvan gustog područja podataka.

Aktivno učenje i Bayesova optimizacija mogu birati sljedeći protokol punjenja. Attia i dr. demonstrirali su zatvorenu petlju optimizacije brzog punjenja uz ranu procjenu vijeka [68]. Za dijagnostički program analogna ideja bira sljedeću kapacitivnu probu, mjernu frekvenciju ili senzorsku lokaciju prema očekivanom smanjenju nesigurnosti.

Prijenosno učenje postaje važno kada nova kemija ili serija ima malo označenih ćelija. Che i dr. kombiniraju prijenos i mrežnu korekciju za prediktivno upravljanje zdravljem [69], a kolaborativni GP dijeli trendove između ćelija [70]. Uspješan prijenos zahtijeva zajedničku reprezentaciju i provjeru negativnog prijenosa, kada informacija iz izvornog skupa pogorša ciljnu prognozu.

Kalibracija se procjenjuje krivuljama pokrivenosti i pravilnim ocjenskim funkcijama, a prema potrebi korigira na validacijskom skupu. Konformalna predikcija može dati distribucijski slabije uvjetovane intervale uz pretpostavku zamjenjivosti [71]. Međutim, vremenski pomak ili nova proizvodna serija narušavaju zamjenjivost, pa konformalna pokrivenost također mora biti provjerena po domeni.

Vanjska validacija treba uključiti barem jedan skup druge kemije ili proizvođača kada se tvrdi opća primjenjivost. Ako to nije moguće, tvrdnja se ograničava na A123 LFP/graphite populaciju i konkretne protokole. Transfer se tada istražuje kao zaseban eksperiment s malim brojem označenih ciljnih ćelija, a ne prikazuje kao dovršena generalizacija.

Korisno je provesti analizu učenja prema veličini skupa. Model se prilagođava na rastućem broju ćelija, a pogreška i kalibracija prate se na fiksnom testu. Ako krivulja još snažno pada pri punom skupu, glavno ograničenje je količina podataka. Ako se stabilizira rano, dodatne ćelije iste domene donose malo, pa je važnije povećati raznolikost protokola i temperatura.

Robusnost obrade ispituje se kroz alternativne naponske mreže, filtre, parove ranih ciklusa i definicije EoL-a. Zaključak je snažan kada rangiranje modela i ključni prediktori ostanu slični. Ako se rezultat mijenja, ta analitička nesigurnost treba biti dio izvješća i poticaj za standardizaciju mjernog protokola.

Procjena važnosti prediktora mora biti uvjetna. Permutiranje jedne od dvije snažno korelirane značajke može pokazati malu važnost jer druga nosi istu informaciju. Grupno izostavljanje, posteriorni kontrasti i parcijalne predikcije daju potpuniju sliku. Za operativni izbor senzora konačno je važno koliko uklanjanje cijele mjerne veličine pogoršava odluku, a ne samo jedan koeficijent.

Prije proizvodne primjene potrebno je definirati postupak za nevaljani ulaz. Nedostajući ciklus, skraćena krivulja, temperatura izvan raspona ili novi protokol ne smiju se tiho imputirati bez oznake. Model može vratiti širi interval ili odbiti prognozu. Stopa odbijanja i ishodi tih slučajeva jednako su važne metrike kao pogreška na urednim podacima.

4.2. Bayesovi modeli mjerenja pražnjenja Li-ion baterijskih ćelija

4.2.1. Priprema podataka, ciljne veličine i zajedničke pretpostavke

Priloženi rad Andabak, Sarajčev i Garma razvija dva Bayesova višerazinska regresijska modela na A123 skupu [59]. Skup se dijeli na 80% ćelija za učenje i 20% za ispitivanje. Prediktori se standardiziraju. Ćelije su podijeljene u skupinu kratkog i dugog vijeka pragom od 550 ciklusa, slijedeći postavku izvornog rada [9], [59]. Grupiranje služi kao demonstracija različitih presjeka i nagiba, ali prag treba provjeriti analizom osjetljivosti i ne interpretirati kao univerzalnu fizikalnu granicu.

Cilj se modelira na logaritamskoj skali ili pozitivnom distribucijom kako predikcije ne bi mogle biti negativne. Posteriorna distribucija vraća se na skalu ciklusa i sažima medijanom ili sredinom, ovisno o funkciji gubitka. Pri eksponencijalnoj povratnoj transformaciji sredina na log-skali nije jednaka sredini na originalnoj skali; posteriorne predikcije zato treba transformirati po uzorku, a ne samo eksponencirati procijenjeni linearni prediktor.

Modeli se uče NUTS-om. Prije interpretacije moraju zadovoljiti konvergencijske kriterije, a predikcije se provjeravaju posteriornim simulacijama. U priloženom radu usporedba se temelji na PSIS-LOO ELPD-u [42], [59].

Prag od 550 ciklusa stvara grupe na temelju ishoda koji se u stvarnoj ranoj prognozi još ne zna. Zbog toga grupni učinak treba tumačiti kao istraživačku demonstraciju, a ne kao izravno primjenjiv online algoritam. Za novu ćeliju grupa se mora predvidjeti iz ranih podataka ili marginalizirati. Alternativa je kontinuirani hijerarhijski model po protokolu, seriji ili latentnoj mješavini bez korištenja budućeg EoL-a kao poznate kategorije.

Podjela 80/20 zadržava jednostavnost, ali jedna realizacija ima veliku Monte Carlo varijancu. Preporučuje se ponovljena grupna unakrsna validacija, ostavljanje serije i unaprijed zaključan

završni test. Svi modeli moraju koristiti identične indekse ćelija. Rezultati se tada prikazuju kao distribucija pogreške kroz podjele, a ne samo kao jedna povoljna vrijednost.

Posteriorna predikcija na originalnoj skali treba uključiti aleatornu i epistemološku komponentu. Interval samo oko μ opisuje nesigurnost srednje funkcije i preuzak je za novu ćeliju. Potpuna prediktivna distribucija uzorkuje grupni učinak, parametre i novu rezidualnu realizaciju. Upravo je ta distribucija relevantna za servisnu odluku.

4.2.2. Višerazinski model s jednom značajkom

Prvi model koristi log-varijancu $\Delta Q(V)$ i Studentovu vjerodostojnost [59]:

$$\log(y_i) \sim \text{Student-}t(v, \mu_i, \sigma) \quad (4.4)$$

$$\mu_i = \alpha_{g[i]} + \beta_{g[i]} x \quad (4.5)$$

Presjek i nagib variraju između skupina kratkog i dugog vijeka, ali dolaze iz zajedničkih populacijskih distribucija [40], [41], [59]:

$$\alpha_g \sim \text{Normal}(\mu_\alpha, \sigma_\alpha), \quad \beta_g \sim \text{Normal}(\mu_\beta, \sigma_\beta) \quad (4.6)$$

U izrazima (4.4)–(4.6) y_i je EoL ćelije i , μ_i očekivani logaritam EoL-a, v broj stupnjeva slobode, σ rezidualna skala, x standardizirana log-varijanca $\Delta Q(V)$, $g[i]$ skupina ćelije, α_g i β_g grupni presjek i nagib, a μ_α , σ_α , μ_β i σ_β hiperparametri njihovih populacijskih distribucija.

Na hiper-sredine postavljeni su slabo informativni normalni priori, a na pozitivne skale half-Cauchy priori. Stupnjevi slobode Studentove distribucije uče se iz podataka eksponencijalnim priorom. Robusna vjerodostojnost smanjuje utjecaj dugovječnih ili kratkovječnih ćelija koje odstupaju od linearne veze.

Model ima važnu interpretacijsku prednost: prikazuje zasebne regresijske odnose skupina, ali ih ne uči u izolaciji. Manja skupina dobiva stabilizaciju kroz zajedničke hiperparametre. U priloženom radu model postiže RMSE oko 150 ciklusa i MAPE oko 10% na testnom skupu [59]. Intervali su uži za kratkovječne ćelije, dok je nesigurnost veća za ćelije s vrlo dugim životnim vijekom. To je poželjno ponašanje ako je dugovječni rep slabije zastupljen.

Za konačnu disertacijsku analizu preporučuje se ponoviti podjelu u više presavijanja po ćelijama ili koristiti ugniježđenu hijerarhijsku validaciju. Jedna slučajna 80/20 podjela može dati nestabilnu metriku na samo približno 25 testnih ćelija. Posteriorno predviđanje treba uključiti nesigurnost hiperparametara i rezidualnu varijabilnost, a ne samo distribuciju srednje regresijske linije.

Jednoprediktorski model koristan je i za provjeru oblika veze. Reziduali prema x trebaju pokazati postoji li zakrivljenost, promjena varijance ili prag. Ako je veza nelinearna, spline ili GP može poboljšati model, ali se mora validirati izvan uzorka. Dodavanje polinoma samo zato što smanjuje pogrešku treninga nije dovoljno.

Half-Cauchy prior na grupne skale ima teške repove i može dopustiti vrlo velike vrijednosti. Na standardiziranoj skali često je korisno usporediti half-normalni ili Student-t prior s manjom skalom. Analiza osjetljivosti treba pokazati mijenjaju li se zaključci o grupnoj heterogenosti i ekstremnim ćelijama.

Robusna Student-t vjerodostojnost daje svakoj ćeliji efektivnu težinu ovisnu o rezidualu. Korisno je prikazati posterior v i ćelije koje najviše aktiviraju teške repove. Ako se iste ćelije pojavljuju kao ekstremne u više modela, treba provjeriti sirove krivulje, protokol i mogući podatkovni problem prije fizikalnog zaključka.

4.2.3. Višerazinski model s više značajki

Drugi model koristi šest značajki iz tablice 4.2 i pozitivnu Gamma vjerodostojnost. Sredina je povezana s linearnim prediktorom eksponencijalnom vezom [59]:

$$y_i \sim \text{Gamma}(a_i, b_i), \quad \mu_i = \exp(\alpha_{g(i)} + \sum_j \beta_j X_{ji}) \quad (4.7)$$

U parametrizaciji sredine i standardne devijacije vrijedi [59]:

$$a_i = \mu_i^2 / \sigma^2, \quad b_i = \mu_i / \sigma^2 \quad (4.8)$$

Presjek varira po skupinama i djelomično se objedinjuje. Svaki koeficijent β_j ima Studentov prior s četiri stupnja slobode, a njihova zajednička skala ima half-Cauchy hiperprior [59]. Zajednička skala stvara globalno sažimanje i regularizira višestruku regresiju. Deblji repovi Studentova priora ipak dopuštaju da snažno informativna značajka zadrži veći koeficijent.

Prednost višestrukog modela nije samo potencijalno manja točkasta pogreška nego analiza relativne važnosti značajki i uži posteriorni intervali. U priloženom radu asimetrija $\Delta Q(V)$ pokazuje najmanju važnost među šest prediktora, a predikcije su osobito dobre za kratki i srednji životni vijek [59]. Za ekstremno dugovječne ćelije reziduali i intervali ostaju veći, što upućuje na nedostatak sličnih primjera ili nedostajuće prediktore.

Multikolinearnost ne mora spriječiti predikciju ako su priori regularizirani, ali otežava kauzalno tumačenje pojedinačnih koeficijenata. Zbog toga se važnost procjenjuje posteriornim kontrastima, prediktivnim izostavljanjem skupova značajki i stabilnošću kroz podjele, a ne samo znakom i veličinom jednog koeficijenta.

Global-local shrinkage prior, poput horseshoe pristupa, može biti prikladniji kada postoji mnogo kandidata i očekuje se mali broj snažnih značajki. U ovom radu sa šest prediktora zajednička Studentova skala je dovoljna i interpretabilna, ali prošireni skup spektralnih i temperaturnih značajki zahtijevao bi jaču kontrolu multiplicitetnosti.

Gamma vjerodostojnost podrazumijeva određenu vezu sredine i varijance. Posteriorna provjera mora usporediti raspršenje kroz kratki, srednji i dugi vijek. Ako dugovječne ćelije imaju znatno veću relativnu varijancu, log-normalna ili heteroskedastična Gamma inačica može bolje odgovarati. Model se bira prema prediktivnoj kalibraciji, ne prema pogodnosti formule.

Važnost značajke može se izraziti promjenom ELPD-a kada se značajka izostavi, posteriornom distribucijom standardiziranog koeficijenta i promjenom prediktivne varijance. Te tri mjere odgovaraju različitim pitanjima. Velik koeficijent ne mora donijeti velik prediktivni dobitak ako je značajka snažno korelirana s drugima.

4.2.4. Usporedba Bayesovih modela

U priloženom radu uspoređeno je pet modela: obična linearna regresija, robusna linearna regresija, generalizirani linearni model, višerazinska robusna linearna regresija i višerazinski generalizirani linearni model [59]. PSIS-LOO usporedba pokazuje da je višerazinski GLM najbolji prema ELPD-u, a neposredno iza njega višerazinski robusni model. Nehijerarhijske inačice znatno zaostaju. Procijenjene stacking težine približno su 60% za višerazinski GLM i 40% za višerazinsku robusnu regresiju, dok ostali modeli dobivaju zanemarivu težinu [59].

Tablica 4.3. Sažetak rezultata priloženih Bayesovih EoL modela (izrada autora prema [59])

Model	Prediktori	Prediktivna pogreška	Dijagnostički zaključak
Robusna hijerarhijska regresija	jedna značajka: log-varijanca $\Delta Q(V)$	RMSE ≈ 150 ciklusa; MAPE $\approx 10\%$	dobro predviđa kratki i srednji vijek; širi intervali za vrlo dugovječne ćelije
Hijerarhijski višestruki GLM	šest standardiziranih značajki	MAPE približno 10%	uži prediktivni intervali; najbolji ELPD među uspoređenim modelima
Nehijerarhijski modeli	ista ili slična obilježja	slabiji PSIS-LOO/ELPD	izostanak djelomičnog objedinjavanja smanjuje generalizaciju

Slična točkasta pogreška jednoprediktorskog i višeprediktorskog modela znači da je log-varijanca $\Delta Q(V)$ vrlo informativna. Višestruki model ipak daje užu nesigurnost i omogućuje istraživanje drugih značajki. Ako je cilj jeftina primjena s minimalnim mjerenjem, jednoprediktorski model može biti racionalan. Ako je cilj razumijevanje i optimalna prognoza uz već dostupne značajke, višestruki model je prikladniji.

Konačna procjena ne bi trebala završiti odabirom samo jednog modela. Ako dvije višerazinske inačice imaju usporedivu prediktivnu sposobnost, stacking kombinacija može dati robusniju prognozu. Za odluku o zamjeni posterior EoL-a treba pretvoriti u vjerojatnost da će ćelija dosegnuti prag prije planiranog servisnog intervala [43], [59]:

$$P(EoL_i \leq n_{service} \mid \text{podaci}) \quad (4.9)$$

Rezultat treba prikazati i kalibracijskim grafom: među ćelijama kojima je dodijeljena približno 80% vjerojatnost doseganja praga, događaj bi se u dugom nizu trebao pojaviti približno u 80% slučajeva. Budući da je skup malen, krivulja će imati široke intervale, pa se preporučuje grupiranje vjerojatnosti i bootstrap po ćelijama.

Analiza odluke može usporediti tri pravila: zamijeni prema posteriornom medijanu EoL-a, zamijeni kada vjerojatnost prije servisnog intervala prijeđe prag i zamijeni prema očekivanom trošku. Treće pravilo izravno uključuje trošak prerane zamjene i trošak kvara. Različita postrojenja mogu odabrati različit prag čak i uz isti posterior.

Za paket se posteriorni uzorci ćelijskih EoL-ova agregiraju prema topologiji. Serijski niz ovisi o slaboj ćeliji, paralelne grane imaju drukčiju redundanciju, a BMS može ranije ograničiti rad. Model paketa zato mora uključiti funkcionalno pravilo, a ne samo srednju vrijednost ćelija. Time se procjena životnog vijeka povezuje s konkretnom arhitekturom i zahtjevom autonomije.

5. ZAVRŠNA RAZMATRANJA

Ovaj rad povezuje tri razine problema koje se u praksi često razmatraju odvojeno. Prva je fizikalna: baterija degradira kroz elektrokemijske, toplinske i mehaničke procese. Druga je mjerna: nijedna lako dostupna veličina nije savršena oznaka stanja, a svaki rezultat ovisi o radnoj točki. Treća je inferencijska: podatci su ponovljeni, grupirani i nepotpuni, pa model mora razlikovati šum, heterogenost i trend te iskazati nesigurnost.

Za stacionarne olovno-kiselinske baterije mjerenje napona, gustoće elektrolita i temperature ostaju vrijedne brze metode. Njihova je snaga u mogućnosti čestog mjerenja i sposobnosti otkrivanja odstupanja, a ograničenje u posrednoj vezi s raspoloživim kapacitetom. Kapacitivna proba daje najizravniji funkcionalni dokaz, ali zahtijeva vrijeme, organizaciju i privremeni gubitak raspoloživosti kao i utjecaj na životni vijek ako se radi učestalo. Omska mjerenja i EIS omogućuju neinvazivno praćenje, no moraju se trendirati u usporedivim uvjetima i kalibrirati prema referentnim mjerenjima.

Višerazinski Bayesovi modeli prirodno odgovaraju strukturi mjerenja. Potpuno objedinjavanje previše pojednostavljuje, a model bez objedinjavanja rasipa informaciju. Djelomično objedinjavanje stabilizira procjene malih skupina i zadržava mogućnost izdvajanja anomalne ćelije. Grupirani učinci ćelije i ciklusa odvajaju trajnu heterogenost od zajedničke promjene radne točke. Posteriorne distribucije omogućuju da se rezultat izrazi kao vjerojatnost tehnički relevantnog događaja, a ne samo binarni alarm.

Gaussovi procesi korisni su kada se očekuje gladak, ali nepoznat nelinearan odnos. Matérnova jezgra pruža realističnu kontrolu glatkoće prostornog temperaturnog polja, a temperaturna i ciklička komponenta jezgre može odvojiti radne uvjete od degradacije impedancije. Ipak, GP ne zamjenjuje dizajn pokusa: daleko od senzora i izvan raspona temperature njegova nesigurnost mora rasti, a predikcija se ne smije prikazati kao mjerenje.

Analiza A123 skupa potvrđuje da rane krivulje pražnjenja sadrže informaciju o budućem vijeku. Bacon-Wattsov model daje reproducibilnu definiciju početka i središta ubrzane degradacije. Log-varijanca $\Delta Q(V)$ snažan je prediktor, a priloženi Bayesovi višerazinski modeli postižu MAPE približno 10%. Prednost višerazinskih modela u PSIS-LOO usporedbi pokazuje praktičnu vrijednost dijeljenja informacija u malim skupovima ćelija.

Zajednički rezultat olovno-kiselinskog i Li-ion dijela nije jedan univerzalni algoritam, nego arhitektura zaključivanja. Mjerenje se najprije veže uz radnu točku i fizikalno značenje. Zatim se oblikuje značajka koja je ponovljiva i dovoljno osjetljiva na degradaciju. Višerazinski model razdvaja populacijski trend, trajnu razliku ćelije, promjenu ciklusa i mjerni šum. Na kraju se posteriorna predikcija povezuje s funkcionalnim pragom i posljedicom odluke. Svaki korak može se zasebno provjeriti i poboljšati.

Takva arhitektura omogućuje postupno uvođenje u pogon. U prvoj fazi model radi paralelno s postojećim održavanjem i ne donosi automatske odluke. Prikupljaju se ponovljena mjerenja, procjenjuje lokalna varijanca i provjerava kalibracija prema kapacitivnim probama. U drugoj fazi model preporučuje ponovno mjerenje ili ciljanu probu. Tek nakon vanjske validacije i dokumentiranih pravila može se razmatrati automatsko određivanje prioriteta zamjene.

Važna je razlika između detekcije i prognoze. Detekcija odgovara na pitanje je li današnje ponašanje neuobičajeno. Prognoza odgovara kada će se dosegnuti funkcionalni prag. Ćelija može biti statistički neuobičajena, ali stabilna i funkcionalna, ili trenutačno slična populaciji, ali s nagibom koji upućuje na buduću rizik. Sustav održavanja treba prikazati obje informacije: sadašnje odstupanje i posterior vremena do praga.

Model također treba prikazati razlog alarma u mjeri u kojoj ga podatci podupiru. Visok trajni učinak impedancije, rastuća ciklusna varijanca, lokalna temperaturna anomalija i niska predviđena kapacitivna rezerva nisu isto. Objašnjenje se može organizirati kao doprinosi modela i ključni reziduali, ali ne smije se pretvoriti u nedokazanu dijagnozu mehanizma. Statistički signal korozije ili sulfacije ostaje hipoteza dok ga ne potvrde dodatna mjerenja ili pregled.

Praktična vrijednost probabilističkog pristupa osobito se vidi pri ograničenom budžetu mjerenja. Umjesto jednakog rasporeda kapacitivnih proba za sve baterije, posteriorna nesigurnost i očekivani rizik mogu odrediti prioritet. Baterije s malim rizikom i uskim intervalom mjere se rjeđe, a nejasni ili rizični slučajevi češće. Takav adaptivni raspored treba simulirati prije primjene kako bi se provjerilo da ne zanemaruje rijetke načine kvara.

5.1. Ograničenja rada

Prvo ograničenje jest prenosivost. A123 podatci potječu od jednog skupa materijala od kojih su izrađene ćelije, formata i skupa laboratorijskih protokola. Model koji dobro predviđa unutar tog skupa ne mora zadržati svoju točnost za drugog proizvođača, temperaturu ili profil. Drugo, podjela ćelija na kratki i dugi vijek pragom od 550 ciklusa korisna je za demonstraciju, ali može diskretizirati kontinuiranu heterogenost. Treće, rane značajke mogu sadržavati trag serije ispitivanja ili protokola, pa je potrebna validacija ostavljanjem cijele serije.

Za olovno-kiselinski dio dostupni su rezultati osam pražnjenja provedenih na 24 ćelije, s ukupno 192 mjerenja unutarnje impedancije i pripadajućim temperaturnim i naponskim zapisima. Međutim, ograničen broj ispitivanja, izostanak referentnih kapacitivnih proba i nepotpuni eksperimentalni metapodatci ne omogućuju izravnu procjenu kraja životnog vijeka. Rezultati se stoga tumače kao empirijska analiza heterogenosti ćelija i dijagnostičkih odstupanja, a ne kao konačna potvrda prognostičkog modela.

Četvrto, Bayesovi interval izražava nesigurnost unutar specificiranog modela. Pogrešna struktura, nedostajuća kovarijata ili promjena distribucije mogu stvoriti samouvjerenu pogrešnu prognozu. Vanjska validacija, posteriorne provjere i praćenje kalibracije u radu ostaju obvezni.

Peto ograničenje odnosi se na definiciju cilja. Kapacitet, energija, snaga, impedancija i funkcionalna autonomija ne dosežu nužno EoL u istom trenutku. A123 cilj od 80% kapaciteta pogodan je za usporedbu, ali stacionarni sustav može biti neprihvatljiv zbog jedne slabe ćelije, naponskog pada ili sigurnosnog rizika prije tog praga. Konačni model mora zato koristiti cilj koji odgovara konkretnoj funkciji sustava.

Šesto, dio prediktora izveden je iz kontroliranih punih ciklusa. U stvarnom pogonu često su dostupni samo djelomični prozori punjenja i pražnjenja, promjenjive struje i neujednačene temperature. Rezultat iz laboratorijskog skupa predstavlja gornju granicu informativnosti. Prijenos u pogon zahtijeva značajke dostupne u normalnom radu ili planirani dijagnostički manevar koji ne ugrožava raspoloživost.

Sedmo, mali broj neovisnih ćelija ograničava složenost modela. Tisuće vremenskih uzoraka ne pretvaraju 124 ćelije u tisuće neovisnih jedinica. Duboki model može imati više parametara nego što populacija ćelija opravdava. Regularizacija, grupna validacija i jednostavne baze vrijednosti smanjuju rizik, ali ga ne uklanjaju.

Osmo, referentne oznake također imaju pogrešku. EoL ovisi o interpolaciji kapaciteta i izboru praga, točka koljena o algoritmu i zaglađivanju, a kapacitivna proba o struji, temperaturi i završnom naponu. Model koji ciljeve tretira kao savršeno poznate podcjenjuje ukupnu

nesigurnost. Hijerarhijska formulacija može uključiti mjernu pogrešku cilja ili provesti analizu osjetljivosti na alternativne definicije.

Deveto, korelacija nije kauzalnost. Rane krivulje mogu predviđati vijek jer odražavaju stvarni degradacijski proces, ali i zato što kodiraju protokol, seriju ili instrument. Prediktivni model može biti koristan bez potpunog kauzalnog objašnjenja, ali ne smije se koristiti za preporuku promjene protokola kao da je koeficijent intervencijski učinak. Za takav zaključak potreban je randomizirani ili odgovarajuće kontrolirani dizajn.

Deseto, operativna primjena uvodi ljudske i organizacijske čimbenike. Pogrešno spajanje instrumenta, preskakanje ćelije, promjena oznake i nedokumentirano održavanje mogu nadjačati statističku sofisticiranost. Sustav mora imati provjere identiteta, obvezna polja, kontrolu raspona i pregled operatera. Model ne može popraviti podatke čije porijeklo nije poznato.

Jedanaesto, kalibracija se može pogoršati s vremenom. Nakon zamjene dijela ćelija, promjene punjača ili ventilacije populacija više nije ista. Potrebno je nadzirati distribuciju ulaza, pogrešku na novim referentnim probama i učestalost alarma. Ponovna prilagodba provodi se prema unaprijed definiranom pravilu i zadržava se verzija modela koja je proizvela svaku odluku.

5.2. Plan nastavka istraživanja

Daljnji rad organizira se u pet povezanih koraka:

- dovršiti jedinstvenu bazu olovno-kiselinskih mjerenja s identitetom ćelije, ciklusa, instrumenta i radne točke;
- provesti referentne kapacitivne probe i povezati ih s vremenski najbližim mjerenjima impedancije i temperature;
- prilagoditi i usporediti modele potpunog, nikakvog i djelomičnog objedinjavanja, a zatim grupirani model ćelije i ciklusa;
- validirati prostorni GP izostavljanjem senzora i impedancijski GP izostavljanjem cijelih ćelija/ciklusa;
- razviti odlučivački sloj koji posterior SOH-a i EoL-a pretvara u preporuku ponovnog mjerenja, kapacitivne probe ili zamjene.

Eksperimentalni plan treba namjerno stvarati identifikacijsku informaciju. Mjerenja pri više kontroliranih temperatura odvajaju temperaturni učinak od starenja; ponovljene impedancije procjenjuju mjernu varijancu; kapacitivne probe osiguravaju ciljnu oznaku; raspored senzora mora omogućiti prostornu validaciju. Minimalni broj ćelija ne određuje se univerzalnim pravilom, nego simulacijom očekivane preciznosti hijerarhijskih hiperparametara i prediktivne kalibracije.

Softverski tijek treba biti reproducibilan od sirovih podataka do konačnog grafičkog i/ili tabelarnog prikaza prikladnog za inženjerske analize. Preporučuje se verzionirani repozitorij, zaključane ovisnosti, automatizirana provjera sheme i strojno čitljiv zapis modela. Javni kod ne smije sadržavati povjerljive oznake postrojenja, ali mora sadržavati sintetički primjer iste sheme.

Konačni doprinos doktorskog istraživanja može se oblikovati kao hibridni sustav dijagnostike: fizikalno kontroliran mjerni protokol, hijerarhijski Bayesovi model za heterogenost, GP za nelinearna i prostorna polja te formalna odluka temeljena na trošku i vjerojatnosti. Takav sustav ne obećava savršenu prognozu, nego transparentno pokazuje što podatci podupiru, kolika je nesigurnost i koje sljedeće mjerenje najviše smanjuje rizik.

Prvi operativni paket rada treba biti deskriptivna baza bez složenog modela. Za svaku ćeliju izrađuju se trendovi napona, temperature, gustoće i impedancije, karta nedostajanja i dnevnik događaja. Cilj je pronaći probleme identiteta i postupka prije nego što ih model apsorbira. Završni izlaz tog paketa jest zaključana shema podataka i izvješće o kvaliteti.

Drugi paket obuhvaća ponovljivost i mjernu nesigurnost. Na podskupu ćelija provode se ponovljena spajanja istog operatera, zatim različitih operatera i instrumenata. Komponente varijance razdvajaju kratkoročnu ponovljivost, obnovljivost i stvarnu razliku ćelija. Na temelju toga određuje se najmanja promjena koju je opravdano tumačiti kao degradaciju.

Treći paket povezuje neinvazivna mjerenja s kapacitivnim probama. Termin proba raspoređuju se tako da obuhvate različite starosti i stanja, a ne samo očito loše baterije. U protivnom nastaje selekcijska pristranost: model uči uglavnom iz ekstremnih slučajeva. Za svaku probu definira se vremenski prozor u kojem su impedancija i temperatura dovoljno bliske referentnoj oznaci.

Četvrti paket provodi preregistriranu usporedbu modela. Unaprijed se definiraju transformacije, priori, strukture potpunog i djelomičnog objedinjavanja, pravilo validacije i primarne metrike. Dodatne analize jasno se označavaju istraživačima. Time se smanjuje rizik da se model i metrika naknadno odaberu prema najpovoljnijem rezultatu.

Peti paket razvija GP temperaturnog polja. Početni raspored senzora koristi postojeću geometriju, a nakon prve prilagodbe model predlaže lokacije najveće posteriorne nesigurnosti. Dodatni senzori postavljaju se iterativno dok se pogreška izostavljanja ne stabilizira ili dok se ne dosegne budžet. Rezultat je i znanstvena analiza i praktična preporuka minimalnog broja senzora.

Šesti paket razvija model impedancije kroz stanje pražnjenja, temperaturu i ciklus. Najprije se uspoređuju linearni i višerazinski modeli, a GP se uvodi tek kada reziduali pokažu opravdanu nelinearnost. Student-t vjerodostojnost, tzv. „heavy-tailed“ jezgra i Student-t proces tretiraju se kao zasebni kandidati. Protokol izostavlja cijele ćelije i cijele cikluse.

Sedmi paket povezuje posteriornu procjenu s odlučivanjem. U suradnji s korisnikom sustava procjenjuju se posljedice propuštenog kvara, prerane zamjene i kapacitivne probe. Simuliraju se granične vrijednosti i servisni intervali, a odabrano pravilo testira se retrospektivno. Odluka ostaje pod ljudskim nadzorom dok se ne skupi dovoljno prospektivnih dokaza.

Osmi paket provodi vremenski unaprijed definiranu validaciju. Model i kod zaključavaju se prije dolaska novih podataka. Nova mjerenja prolaze isti postupak bez ručne prilagodbe, a prognoze se vremenski označavaju i pohranjuju prije poznatog ishoda. Tek takav test daje uvjerljiv dokaz stvarne prognostičke vrijednosti.

6. LITERATURA

- [1] IEEE: *IEEE Std 450-2020 – Recommended Practice for Maintenance, Testing, and Replacement of Vented Lead-Acid Batteries for Stationary Applications*, IEEE, New York, 2021.
- [2] IEEE: *IEEE Std 1188-2025 – Approved Draft Recommended Practice for Maintenance, Testing, and Replacement of Valve-Regulated Lead-Acid (VRLA) Batteries for Stationary Applications*, IEEE, New York, 2025.
- [3] IEC: *IEC 60896-11:2002 – Stationary Lead-Acid Batteries – Part 11: Vented Types – General Requirements and Methods of Tests*, IEC, Geneva, 2002.
- [4] IEC: *IEC 60896-21:2004 – Stationary Lead-Acid Batteries – Part 21: Valve Regulated Types – Methods of Test*, IEC, Geneva, 2004.
- [5] Shu, X.; Shen, S.; Shen, J.; Zhang, Y.; Li, G.; Chen, Z.; Liu, Y.: “State of Health Prediction of Lithium-Ion Batteries Based on Machine Learning: Advances and Perspectives”, *iScience*, 24(11), 103265, 2021, doi:10.1016/j.isci.2021.103265
- [6] Ng, M.-F.; Zhao, J.; Yan, Q.; Conduit, G. J.; Seh, Z. W.: “Predicting the State of Charge and Health of Batteries Using Data-Driven Machine Learning”, *Nature Machine Intelligence*, 2, 161–170, 2020.
- [7] Pavlov, D.: *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, 2. izd., Elsevier, 2017.
- [8] Linden, D.; Reddy, T. B. (ur.): *Handbook of Batteries*, 4. izd., McGraw-Hill, New York, 2010.
- [9] Severson, K. A.; Attia, P. M.; Jin, N.; i dr.: “Data-Driven Prediction of Battery Cycle Life before Capacity Degradation”, *Nature Energy*, 4(5), 383–391, 2019, doi:10.1038/s41560-019-0356-8
- [10] Waag, W.; Fleischer, C.; Sauer, D. U.: “Critical Review of the Methods for Monitoring of Lithium-Ion Batteries in Electric and Hybrid Vehicles”, *Journal of Power Sources*, 258, 321–339, 2014, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.064
- [11] Farmann, A.; Waag, W.; Marongiu, A.; Sauer, D. U.: “Critical Review of On-Board Capacity Estimation Techniques for Lithium-Ion Batteries in Electric and Hybrid Electric Vehicles”, *Journal of Power Sources*, 281, 114–130, 2015, doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.129
- [12] Zhang, J.; Lee, J.: “A Review on Prognostics and Health Monitoring of Li-Ion Battery”, *Journal of Power Sources*, 196(15), 6007–6014, 2011, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.101.
- [13] Birkel, C. R.; Roberts, M. R.; McTurk, E.; Bruce, P. G.; Howey, D. A.: “Degradation Diagnostics for Lithium Ion Cells”, *Journal of Power Sources*, 341, 373–386, 2017, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.011
- [14] Devie, A.; Baure, G.; Dubarry, M.: “Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18650 Lithium-Ion Cells”, *Energies*, 11, 1031, 2018, doi:10.3390/en11051031.
- [15] Rand, D. A. J.; Moseley, P. T.; Garche, J.; Parker, C. D.: *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [16] Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; i dr.: “Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries”, *Journal of Power Sources*, 147(1–2), 269–281, 2005, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006

- [17] Ecker, M.; Nieto, N.; Käbitz, S.; i dr.: “Calendar and Cycle Life Study of Li(NiMnCo)O₂-Based 18650 Lithium-Ion Batteries”, *Journal of Power Sources*, 248, 839–851, 2014, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.143
- [18] Schmalstieg, J.; Käbitz, S.; Ecker, M.; Sauer, D. U.: “A Holistic Aging Model for Li(NiMnCo)O₂ Based 18650 Lithium-Ion Batteries”, *Journal of Power Sources*, 257, 325–334, 2014, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.012
- [19] Huet, F.: “A Review of Impedance Measurements for Determination of the State-of-Charge or State-of-Health of Secondary Batteries”, *Journal of Power Sources*, 70(1), 59–69, 1998, doi:10.1016/S0378-7753(97)02665-7
- [20] Dubarry, M.; Truchot, C.; Liaw, B. Y.: “Synthesize Battery Degradation Modes via a Diagnostic and Prognostic Model”, *Journal of Power Sources*, 219, 204–216, 2012, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.016
- [21] Broussely, M.; Biensan, P.; Bonhomme, F.; i dr.: “Main Aging Mechanisms in Li Ion Batteries”, *Journal of Power Sources*, 146(1–2), 90–96, 2005, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.172
- [22] Arora, P.; White, R. E.; Doyle, M.: “Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, 145(10), 3647–3667, 1998, doi:10.1149/1.1838857
- [23] Edge, J. S.; O’Kane, S.; Prosser, R.; i dr.: “Lithium Ion Battery Degradation: What You Need to Know”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 8200–8221, 2021, doi:10.1039/D1CP00359C
- [24] Waldmann, T.; Wilka, M.; Kasper, M.; Fleischhammer, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.: “Temperature Dependent Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries—A Post-Mortem Study”, *Journal of Power Sources*, 262, 129–135, 2014, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.112
- [25] Kwiecien, M.; Badeda, J.; Huck, M.; Komut, K.; Duman, D.; Sauer, D. U.: “Determination of SoH of Lead-Acid Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Applied Sciences*, 8(6), 873, 2018, doi:10.3390/app8060873
- [26] Badeda, J.; Kwiecien, M.; Schulte, D.; Sauer, D. U.: “Battery State Estimation for Lead-Acid Batteries under Float Charge Conditions by Impedance: Benchmark of Common Detection Methods”, *Applied Sciences*, 8(8), 1308, 2018., doi: 10.3390/app8081308
- [27] Plett, G. L.: “Extended Kalman Filtering for Battery Management Systems of LiPB-Based HEV Battery Packs: Part 3. State and Parameter Estimation”, *Journal of Power Sources*, 134(2), 277–292, 2004, doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.033
- [28] Beelen, H.; Bergveld, H. J.; Donkers, M. C. F.: “Joint Estimation of Battery Parameters and State of Charge Using an Extended Kalman Filter: A Single-Parameter Tuning Approach”, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 29(3), 1087–1101, 2021, doi:10.1109/TCST.2020.2992523
- [29] Bernardi, D.; Pawlikowski, E.; Newman, J.: “A General Energy Balance for Battery Systems”, *Journal of The Electrochemical Society*, 132(1), 5–12, 1985, doi:10.1149/1.2113792
- [30] Forgez, C.; Vinh Do, D.; Friedrich, G.; Morcrette, M.; Delacourt, C.: “Thermal Modeling of a Cylindrical LiFePO₄/Graphite Lithium-Ion Battery”, *Journal of Power Sources*, 195(9), 2961–2968, 2010, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.105

- [31] Bandhauer, T. M.; Garimella, S.; Fuller, T. F.: “A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, 158(3), R1–R25, 2011, doi:10.1149/1.3515880
- [32] Richardson, R. R.; Howey, D. A.: “Sensorless Battery Internal Temperature Estimation Using a Kalman Filter with Impedance Measurement”, *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 6(4), 1190–1199, 2015, doi:10.1109/TSTE.2015.2420375
- [33] IEEE: *IEEE Std 485-2020 – Recommended Practice for Sizing Lead-Acid Batteries for Stationary Applications*, IEEE, New York, 2020.
- [34] Eddahech, A.; Briat, O.; Bertrand, N.; Deléage, J.-Y.; Vinassa, J.-M.: “Behavior and State-of-Health Monitoring of Li-Ion Batteries Using Impedance Spectroscopy and Recurrent Neural Networks”, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 42(1), 487–494, 2012, doi:10.1016/j.ijepes.2012.04.050
- [35] Sarajčev, P.; Andabak, L.; Garma, T.: *Bayesian Data Exploration of Battery Cells Discharge Measurements: bayes_battery*, GitHub repozitorij, inačica 96c7844, 28. travnja 2026., https://github.com/sarajcev/bayes_battery (pristupljeno 3. rujna 2026.)
- [36] Abril-Pla, O.; Andreani, V.; Carroll, C.; i dr.: “PyMC: A Modern and Comprehensive Probabilistic Programming Framework in Python”, *PeerJ Computer Science*, 9, e1516, 2023., doi:10.7717/peerj-cs.1516
- [37] Kumar, R.; Carroll, C.; Hartikainen, A.; Martin, O. A.: “ArviZ: A Unified Library for Exploratory Analysis of Bayesian Models in Python”, *Journal of Open Source Software*, 4(33), 1143, 2019., doi:10.21105/joss.01143
- [38] Gabry, J.; Simpson, D.; Vehtari, A.; Betancourt, M.; Gelman, A.: “Visualization in Bayesian Workflow”, *Journal of the Royal Statistical Society: Series A*, 182(2), 389–402, 2019, doi:10.1111/rssa.12378
- [39] Vehtari, A.; Gelman, A.; Simpson, D.; Carpenter, B.; Bürkner, P.-C.: “Rank-Normalization, Folding, and Localization: An Improved $\hat{R}$ for Assessing Convergence of MCMC”, *Bayesian Analysis*, 16(2), 667–718, 2021, doi:10.1214/20-BA1221
- [40] McElreath, R.: *Statistical Rethinking: A Bayesian Course with Examples in R and Stan*, 2. izd., CRC Press, Boca Raton, 2020.
- [41] Gelman, A.; Carlin, J. B.; Stern, H. S.; Dunson, D. B.; Vehtari, A.; Rubin, D. B.: *Bayesian Data Analysis*, 3. izd., CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [42] Vehtari, A.; Gelman, A.; Gabry, J.: “Practical Bayesian Model Evaluation Using Leave-One-Out Cross-Validation and WAIC”, *Statistics and Computing*, 27, 1413–1432, 2017.
- [43] Yao, Y.; Vehtari, A.; Simpson, D.; Gelman, A.: “Using Stacking to Average Bayesian Predictive Distributions”, *Bayesian Analysis*, 13(3), 917–1007, 2018, doi:10.1214/17-BA1091
- [44] Richardson, R. R.; Birkel, C. R.; Osborne, M. A.; Howey, D. A.: “Gaussian Process Regression for In Situ Capacity Estimation of Lithium-Ion Batteries”, *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 15(1), 127–138, 2019, doi:10.1109/TII.2018.2794997
- [45] Rasmussen, C. E.; Williams, C. K. I.: *Gaussian Processes for Machine Learning*, MIT Press, Cambridge, MA, 2006.
- [46] Shah, A.; Wilson, A. G.; Ghahramani, Z.: “Student-t Processes as Alternatives to Gaussian Processes”, *Proceedings of the 17th International Conference on Artificial Intelligence and Statistics*, PMLR 33, 877–885, 2014.

- [47] Stein, M. L.: *Interpolation of Spatial Data: Some Theory for Kriging*, Springer, New York, 1999.
- [48] Richardson, R. R.; Osborne, M. A.; Howey, D. A.: “Gaussian Process Regression for Forecasting Battery State of Health”, *Journal of Power Sources*, 357, 209–219, 2017, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.05.004
- [49] Liu, D.; Pang, J.; Zhou, J.; Peng, Y.; Pecht, M.: “Prognostics for State of Health Estimation of Lithium-Ion Batteries Based on Combination Gaussian Process Functional Regression”, *Microelectronics Reliability*, 53(6), 832–839, 2013, doi:10.1016/j.microrel.2013.02.005
- [50] Gneiting, T.; Raftery, A. E.: “Strictly Proper Scoring Rules, Prediction, and Estimation”, *Journal of the American Statistical Association*, 102(477), 359–378, 2007, doi:10.1198/016214506000001437
- [51] Severson, K. A.; Attia, P. M.; Jin, N.; i dr.: “Supplementary Information for Data-Driven Prediction of Battery Cycle Life before Capacity Degradation”, *Nature Energy*, 2019, doi:10.1038/s41560-019-0356-8
- [52] Hu, X.; Xu, L.; Lin, X.; Pecht, M.: “Battery Lifetime Prognostics”, *Joule*, 4(2), 310–346, 2020, doi:10.1016/j.joule.2019.11.018
- [53] Saha, B.; Goebel, K.; Poll, S.; Christophersen, J.: “Prognostics Methods for Battery Health Monitoring Using a Bayesian Framework”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 58(2), 291–296, 2009, doi:10.1109/TIM.2008.2005965
- [54] Toyota Research Institute; MIT; Stanford: “Battery Cycling Data Associated with Data-Driven Prediction of Battery Cycle Life before Capacity Degradation”, MATR Data Repository, <https://data.matr.io/1/>, pristupljeno 1. rujna 2026.
- [55] Braatz Research Group: “Data-Driven Prediction of Battery Cycle Life before Capacity Degradation – Code Repository”, GitHub, <https://github.com/rdbraatz/data-driven-prediction-of-battery-cycle-life-before-capacity-degradation>, pristupljeno 1. rujna 2026.
- [56] Diao, W.; Saxena, S.; Han, B.; Pecht, M.: “Algorithm to Determine the Knee Point on Capacity Fade Curves of Lithium-Ion Cells”, *Energies*, 12, 2910, 2019, doi:10.3390/en12152910
- [57] Fermín-Cueto, P.; McTurk, E.; Allerhand, M.; Medina-Lopez, E.; Anjos, M. F.; Sylvester, J.; dos Reis, G.: “Identification and Machine Learning Prediction of Knee-Point and Knee-Onset in Capacity Degradation Curves of Lithium-Ion Cells”, *Energy and AI*, 1, 100006, 2020, doi:10.1016/j.egyai.2020.100006
- [58] Bacon, D. W.; Watts, D. G.: “Estimating the Transition between Two Intersecting Straight Lines”, *Biometrika*, 58(3), 525–534, 1971.
- [59] Andabak, L.; Sarajčev, P.; Garma, T.: “Bayesian Analysis of Li-ion Battery Cells Discharge Measurements”, Splitech, 2026.
- [60] Weng, C.; Cui, Y.; Sun, J.; Peng, H.: “On-Board State of Health Monitoring of Lithium-Ion Batteries Using Incremental Capacity Analysis with Support Vector Regression”, *Journal of Power Sources*, 235, 36–44, 2013, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.130
- [61] Wu, B.; Yufit, V.; Merla, Y.; Martinez-Botas, R. F.; Brandon, N. P.; Offer, G. J.: “Differential Thermal Voltammetry for Tracking of Degradation in Lithium-Ion Batteries”, *Journal of Power Sources*, 273, 495–501, 2015, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.125

- [62] Feng, X.; Weng, C.; He, X.; i dr.: “Online State-of-Health Estimation for Li-Ion Battery Using Partial Charging Segment Based on Support Vector Machine”, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 68(9), 8583–8592, 2019, doi:10.1109/TVT.2019.2927120
- [63] Hu, C.; Jain, G.; Schmidt, C.; Strief, C.; Sullivan, M.: “Online Estimation of Lithium-Ion Battery Capacity Using Sparse Bayesian Learning”, *Journal of Power Sources*, 289, 105–113, 2015, doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.166
- [64] Hu, X.; Che, Y.; Lin, X.; Onori, S.: “Battery Health Prediction Using Fusion-Based Feature Selection and Machine Learning”, *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 7(2), 382–398, 2021, doi:10.1109/TTE.2020.3017090
- [65] Ke, Y.; Jiang, Y.; Zhu, R.; Peng, W.; Tan, X.: “Early Prediction of Knee Point and Knee Capacity for Fast-Charging Lithium-Ion Battery with Uncertainty Quantification and Calibration”, *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 10(2), 2873–2885, 2024, doi:10.1109/TTE.2023.3304670
- [66] Attia, P. M.; Severson, K. A.; Witmer, J. D.: “Statistical Learning for Accurate and Interpretable Battery Lifetime Prediction”, *Journal of The Electrochemical Society*, 168, 090547, 2021, doi:10.1149/1945-7111/ac2704
- [67] Aykol, M.; Gopal, C. B.; Anapolsky, A.; i dr.: “Perspective—Combining Physics and Machine Learning to Predict Battery Lifetime”, *Journal of The Electrochemical Society*, 168, 030525, 2021, doi:10.1149/1945-7111/abec55
- [68] Attia, P. M.; Grover, A.; Jin, N.; i dr.: “Closed-Loop Optimization of Fast-Charging Protocols for Batteries with Machine Learning”, *Nature*, 578, 397–402, 2020, doi:10.1038/s41586-020-1994-5
- [69] Che, Y.; Deng, Z.; Lin, X.; Hu, L.; Hu, X.: “Predictive Battery Health Management with Transfer Learning and Online Model Correction”, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 70(2), 1269–1277, 2021, doi:10.1109/TVT.2021.3055811
- [70] Chehade, A. A.; Hussein, A. A.: “A Collaborative Gaussian Process Regression Model for Transfer Learning of Capacity Trends between Li-Ion Battery Cells”, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 69(9), 9542–9552, 2020, doi:10.1109/TVT.2020.3000970
- [71] Shafer, G.; Vovk, V.: “A Tutorial on Conformal Prediction”, *Journal of Machine Learning Research*, 9, 371–421, 2008.

POPIS OZNAKA I KRATICA

AGM – apsorbirani stakleni separator (engl. *Absorbent Glass Mat*)

BMS – sustav upravljanja baterijom

CRPS – kontinuirani rangirani probabilistički rezultat

DoD – dubina pražnjenja

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ELPD – očekivana logaritamska točkasta prediktivna gustoća

EoL – kraj životnog vijeka

ESS – efektivna veličina uzorka

GP – Gaussov proces

HDI – interval najveće posteriorne gustoće

LFP – litijev željezni fosfat

LOO – unakrsna validacija izostavljanjem jednog opažanja

MAE – srednja apsolutna pogreška

MAPE – srednja apsolutna postotna pogreška

MCMC – Markovljevi lanci Monte Carlo

NUTS – No U Turn Sampler

OCV – napon otvorenog kruga

PCA – analiza glavnih komponenta

PPC – posteriorna prediktivna provjera

PSIS – Pareto zaglađeno uzorkovanje važnosti

RMSE – korijen srednje kvadratne pogreške

RUL – preostali korisni vijek

SOC – stanje napunjenosti

SOH – stanje zdravlja

SVM – stroj s potpornim vektorima

SVR – regresija potpornim vektorima

VRLA – ventilom regulirana olovno-kiselinska baterija;

Z – impedancija

SAŽETAK

Pouzdana estimacija stanja baterijskog sustava zahtijeva povezivanje elektrokemijskog razumijevanja, dobro osmišljenog mjernog postupka i modela koji istodobno opisuju očekivano ponašanje i pripadnu nesigurnost. U ovom radu razmatraju se metode ispitivanja baterijskih sustava s naglaskom na stacionarne olovno-kiselinske baterije, a zatim se razvija objedinjeni podatkovni okvir za analizu ponovljenih mjerenja i predviđanje kraja životnog vijeka. Brze terenske metode, kao što su mjerenje napona, gustoće elektrolita i temperature, prikladne su za probir i otkrivanje odstupanja, ali same po sebi ne daju izravnu procjenu raspoloživog kapaciteta. Ispitivanje kapaciteta pražnjenjem baterije (u nastavku: kapacitivna proba) ostaje referentni dokaz sposobnosti baterije da pri propisanim uvjetima isporuči energiju, dok mjerenje unutarnje impedancije omogućuje neinvazivno praćenje promjena unutarnjih procesa.

Analiza olovno-kiselinskog sustava temelji se na stvarnom skupu mjerenja 24 ćelije tijekom osam kontroliranih pražnjenja, s naponskim i temperaturnim zapisima u koracima od šest minuta te ukupno 192 mjerenja unutarnje impedancije. Bayesovi višerazinski modeli uspoređuju potpuno, nikakvo i djelomično objedinjavanje po ćelijama i ciklusima. Ćelija B10 pokazuje impedanciju 8,79–75,40 m Ω , dok je srednja impedancija ostalih ćelija 0,854 m Ω . U posljednjem pražnjenju B10 se zagrijava za 30,8°C, a susjedne B9 i B11 za 16,9 i 21,4°C. Višerazinski model s istovremenim grupiranjem po ćelijama i ciklusima pokazuje da je varijabilnost među ćelijama mnogo veća od zajedničke varijabilnosti među ciklusima. Robusni modeli ostvaruju znatno bolji PSIS-LOO rezultat od normalnih inačica, ali upozorenja o konvergenciji dijela modela ograničavaju konačno inferencijsko tumačenje.

Gaussov proces s Matérnovom jezgrom rekonstruira prostorno temperaturno polje i izdvaja toplu zonu B9–B11. Impedancijski GP na izostavljenom pražnjenju postiže MAPE 10,07%, ali RMSE 10,70 m Ω jer gotovo potpuno promašuje B10. Taj nalaz pokazuje da prosječna metrika može prikriti upravo onu ekstremnu ćeliju koju dijagnostika mora otkriti te da su potrebni grupna validacija i eksplicitno izvještavanje najgoreg slučaja.

Drugi dio rada primjenjuje opisani pristup na otvoreni skup mjerenja 124 komercijalne LFP/grafitne ćelije. Bacon-Wattsovim modelima formaliziraju se početak i središte ubrzane degradacije, a značajke izvedene iz razlike krivulja kapaciteta ranih ciklusa koriste se za predviđanje kraja životnog vijeka. Priloženi Bayesovi hijerarhijski modeli postižu srednju apsolutnu postotnu pogrešku reda 10%, uz korijensku srednju kvadratnu pogrešku oko 150 ciklusa za jednoprediktorski robusni model. Usporedba pomoću PSIS-LOO kriterija pokazuje prednost višerazinskih modela nad nehijerarhijskim inačicama.

Zaključno se predlaže istraživački program u kojem kapacitivna proba daje povremenu referentnu oznaku, impedancija i temperatura omogućuju učestalo praćenje, a Bayesovi modeli i Gaussovi procesi pretvaraju mjerenja u kalibrirane odluke o održavanju i zamjeni.

Ključne riječi: olovno-kiselinska baterija, litij-ionska baterija, unutarnja impedancija, temperatura, Bayesov višerazinski model, Gaussov proces, stanje zdravlja, kraj životnog vijeka

ABSTRACT

Reliable battery-state assessment requires a combination of electrochemical understanding, a controlled measurement protocol, and models that quantify both expected behaviour and uncertainty. This work reviews battery-system testing methods with emphasis on stationary lead-acid batteries and develops a unified data-driven framework for repeated-measurement analysis and end-of-life prediction. Voltage, electrolyte-density and temperature measurements are suitable for rapid screening, whereas capacity testing provides direct evidence of deliverable capacity. Ohmic measurements and electrochemical impedance spectroscopy support non-invasive monitoring of changes in internal battery processes.

The lead-acid analysis uses measurements from 24 cells over eight controlled discharge tests, comprising 192 internal-impedance observations and voltage and temperature records sampled every six minutes. Cell B10 is a persistent electrical and thermal outlier requiring technical verification: its impedance ranges from 8.79 to 75.40 m Ω , compared with a mean of 0.854 m Ω for the remaining cells, while its final-cycle temperature rise reaches 30.8°C. Robust cell-level models strongly outperform normal-likelihood alternatives in PSIS-LOO comparison, although convergence warnings limit definitive inference.

A Matérn Gaussian process identifies the B9–B11 hot region. The impedance GP obtains a MAPE of 10.07% but an RMSE of 10.70 m Ω on a held-out discharge because it largely misses B10, demonstrating why average error alone is inadequate for safety-relevant diagnostics.

The second part applies the framework to the public A123 dataset of 124 commercial LFP/graphite cells. Bacon-Watts models identify accelerated degradation, while early-cycle features derived from discharge-capacity curves are used for end-of-life prediction. The supplied hierarchical Bayesian models achieve a mean absolute percentage error of approximately 10%, with an RMSE of about 150 cycles for the robust single-feature model, and outperform non-hierarchical alternatives in PSIS-LOO comparison.

The resulting framework links periodic capacity tests, frequent impedance and temperature measurements, and probabilistic models into a defensible maintenance and replacement strategy.

Keywords: lead-acid battery, lithium-ion battery, internal impedance, temperature, Bayesian multilevel model, Gaussian process, state of health, end of life