

# Introduzione ai modelli di invecchiamento per sistemi di accumulo di energia



Consiglio Nazionale delle Ricerche

**Instituto di Tecnologie Avanzate per l’Energia “Nicola Giodano”**

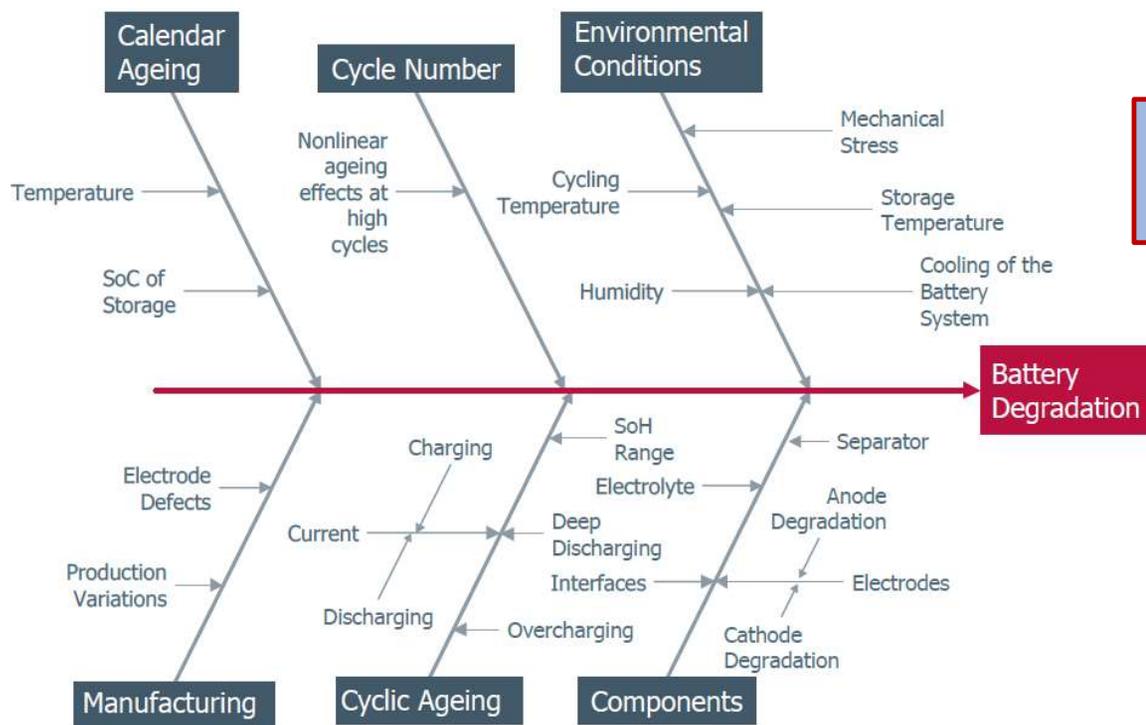
**CNR-ITAE**



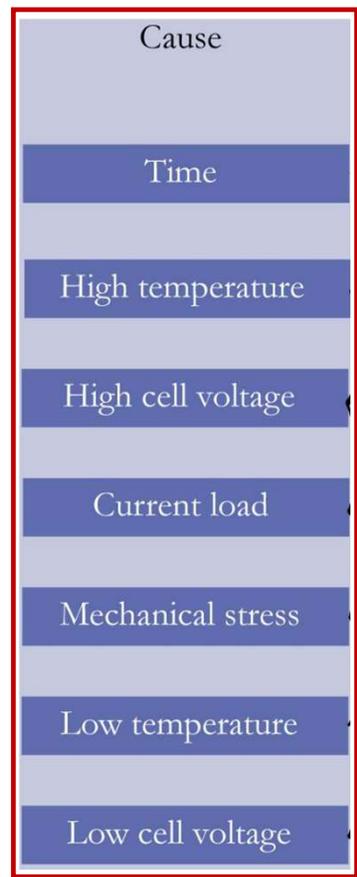
**Francesco Sergi**

D. Aloisio, G. Brunaccini, G.S. Leonardi, G. Musicò, G.L. Trombetta

Le batterie al litio possono degradarsi a causa di sei fondamentali cause:  
 - Il Calendar ageing; I difetti di fabbricazione; Il numero di cicli effettuati; Il tipo di ciclaggio; La degradazione di componenti interni; Le condizioni ambientali



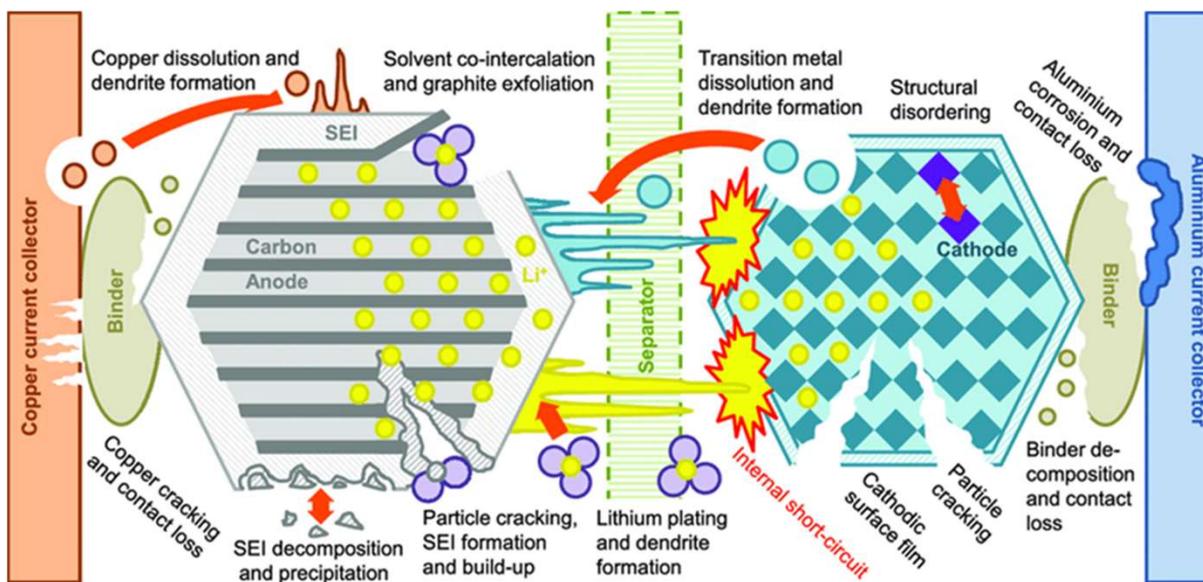
Cause principali dovute all'utilizzo



La degradazione nelle celle Li-ion è causata da un gran numero di meccanismi fisici e chimici, che influenzano i diversi componenti delle celle: gli elettrodi, l'elettrolita, il separatore e i collettori di corrente.

Mechanisms

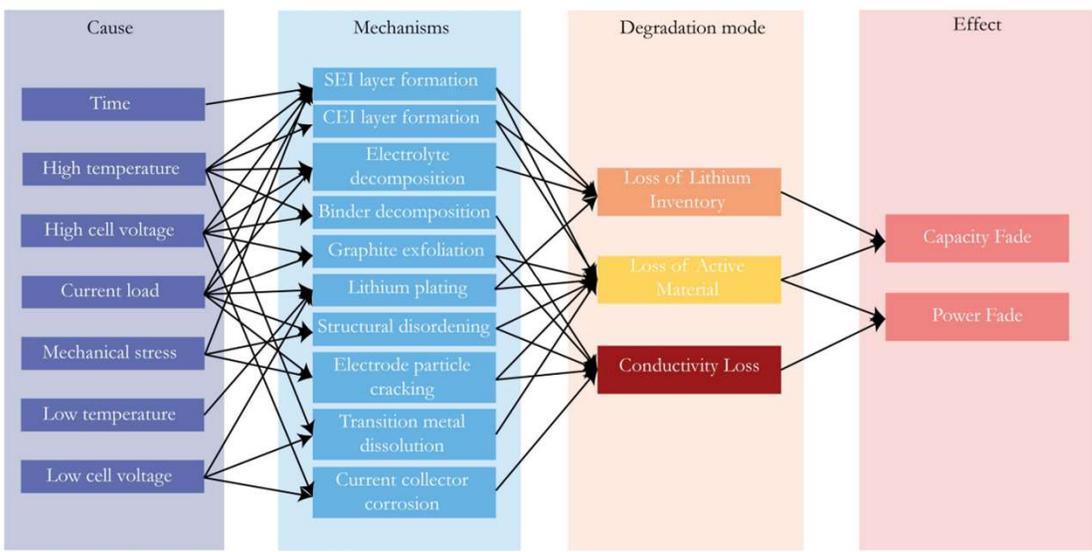
- SEI layer formation
- CEI layer formation
- Electrolyte decomposition
- Binder decomposition
- Graphite exfoliation
- Lithium plating
- Structural disordering
- Electrode particle cracking
- Transition metal dissolution
- Current collector corrosion



Le diverse cause e le interdipendenze di questi meccanismi di degradazione li rendono estremamente difficili da modellare.

I modelli fisici catturano generalmente la degradazione a livello microscopico, cioè a livello di particelle o addirittura molecolare.

C.R. Birkel, M.R. Roberts, E. McTurk, P.G. Bruce, D.A. Howey, *Degradation diagnostics for lithium ion cells*, J. Power Sources 341 (2017)



– **LLI** è dovuto al consumo di ioni di litio da reazioni collaterali, come la crescita del SEI, il lithium plating (deposizione del litio) all’anodo durante la ricarica, o l'intrappolamento di ioni di litio all'interno di particelle elettricamente isolate dei materiali attivi. L'effetto principale correlato è la perdita di capacità e un aumento significativo dell'impedenza, limitando quindi la cinetica della cella.

– La **LAM** può interessare sia gli elettrodi negativi che quelli positivi e l'impatto principale è la diminuzione della capacità utilizzabile. Ciò è correlato alla riduzione della massa attiva, che non è più disponibile per l'inserimento di ioni di litio. Questo effetto dipende dalla fessurazione delle particelle, dai cambiamenti strutturali durante il ciclo, dalle reazioni di dissoluzione e dalla formazione di film superficiali. La LAM può anche provocare un deterioramento della cinetica.

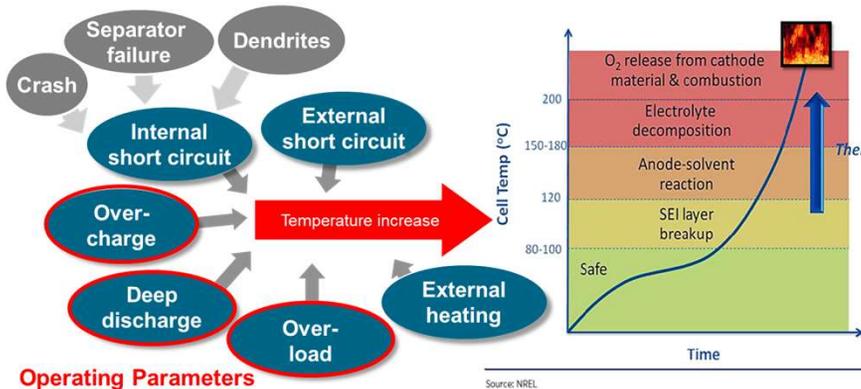
– La **CL** è spesso direttamente correlata a LLI e LAM a causa della formazione di strati superficiali e fessurazione delle particelle costituenti che rallentano il trasporto di massa. Inoltre, l'aumento della resistenza ohmica dovuto al degrado dei collettori di corrente e la perdita di adesione del materiale attivo ad essi possono contribuire a questo meccanismo di invecchiamento.

*W. Vermeer, G.R. Chandra Mouli, P. Bauer, A Comprehensive Review on the Characteristics and Modeling of Lithium-Ion Battery Aging, IEEE Trans. Transp. Electrif. 8 (2022) 2205–2232*

*S.G. Leonardi, D. Aloisio, G. Brunaccini, A. Stassi, M. Ferraro, V. Antonucci, F. Sergi Investigation on the ageing mechanism for a lithium-ion cell under accelerated tests: The case of primary frequency regulation service, Journal of Energy Storage 41 (2021)*

Lo stress nei materiali attivi è una delle ragioni principali per l'invecchiamento di una LIB. Le modalità di frattura possono essere classificate nella frattura fragile causata dallo stress eccessivo e frattura da fatica causata dalla propagazione della fessurazione.

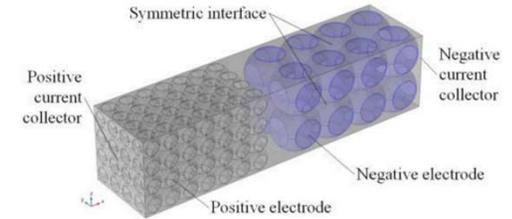
Necessità di monitorare le deformazioni, rilevando situazioni anomale, prevenendo rotture e eventi infausti



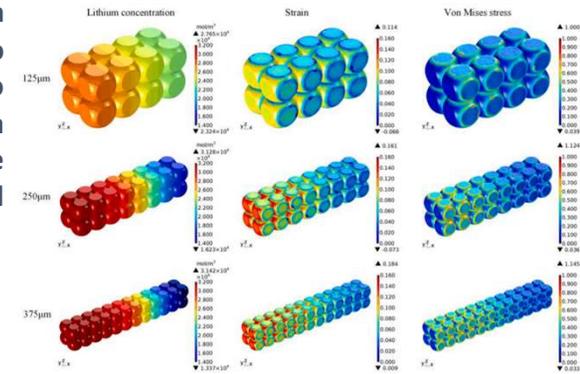
Source: NREL

Modelli mesoscopici che considerano le microstrutture negli elettrodi sono stati sviluppati e applicati negli ultimi anni.

Modelli di accoppiamento elettrochimico-meccanico (EMC) 2D di catodi per valutare la distribuzione dello stress nell'elettrodo durante la carica e la scarica. Modelli EMC 3D per valutare come la velocità di scarica nonché la dimensione delle particelle possono influenzare in modo significativo lo stress al catodo, o che valutano la deformazione e lo stress nelle particelle dell'anodo durante il processo di carica



Lithium concentration, strain and stress in anode particles with different electrode thicknesses at the end of 1C CC-CV charging

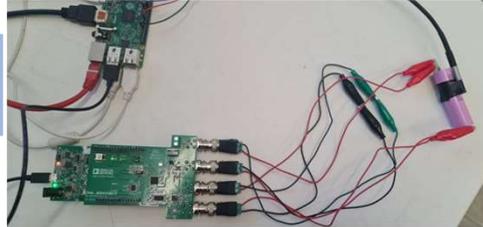


Factors affecting stress in anode particles during charging process of lithium ion battery, Wang, Yanan Send mail to Wang Y.; Li, Hua; Wang, Zhengkun; Lian, Chen; Xie, Zongfa  
*Journal of Energy Storage*, Volume 43 (2021)

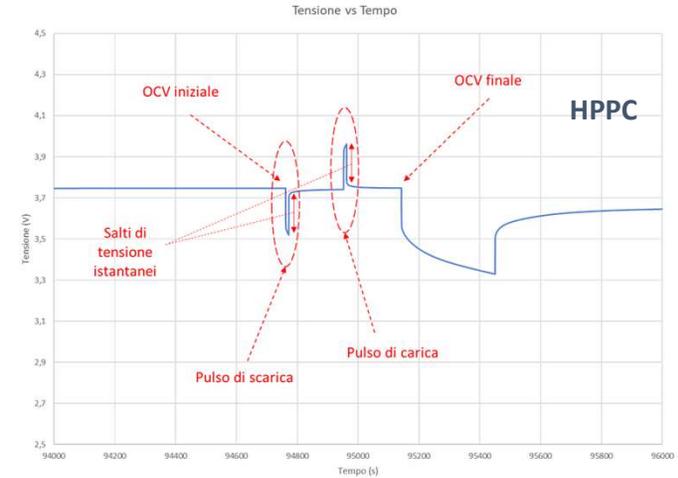


Diagnostic ex situ methodologies for State of Health estimation

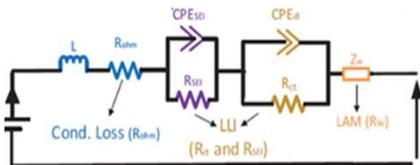
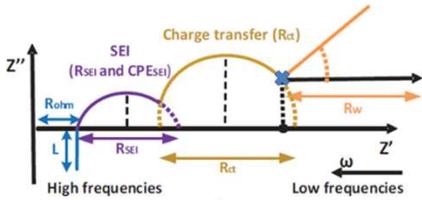
BMS



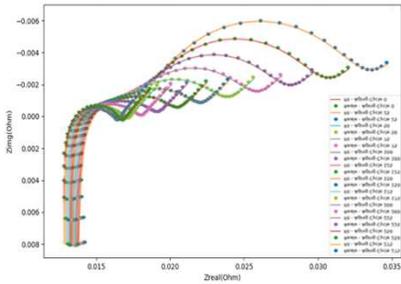
Cloud



EIS- Electrochemical Impedance Spectroscopy



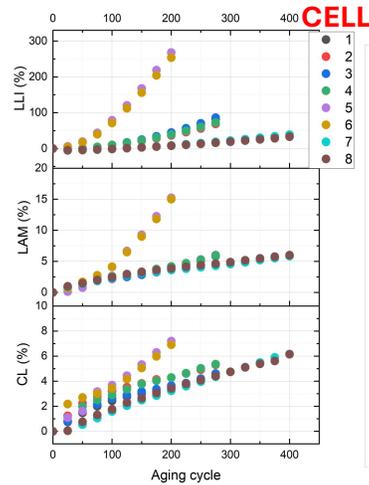
Fitting



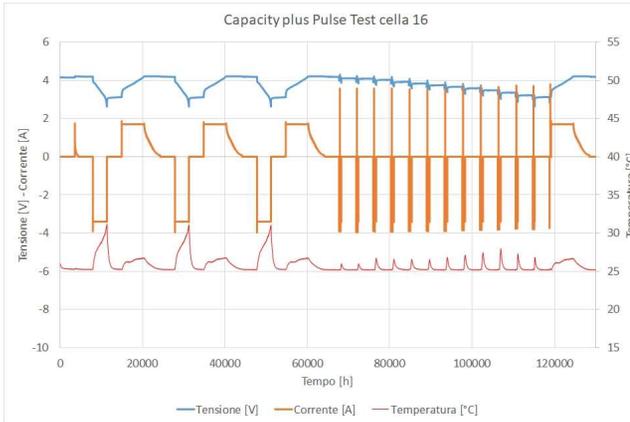
Equivalent circuit parameters extraction

- $R_{ohm}$
- $R_{sei}$
- $R_{ct}$
- $Z_w$

Aging mechanisms quantification

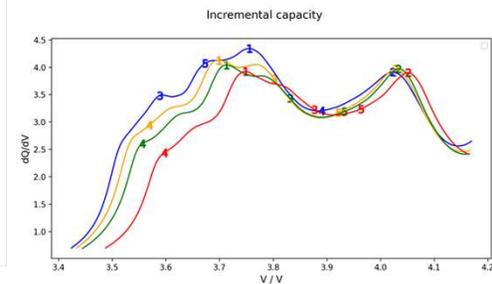


Misure OCV-SoC



Capacity e HPPC

Incremental capacity



Metodi di stima del SoH

Tante metodologie sono state applicate alla stima dello stato di salute SOH: le 4 categorie principali

**Diretti:**  
Coulomb counting,  
OCV, EIS, IV, IC, ecc.

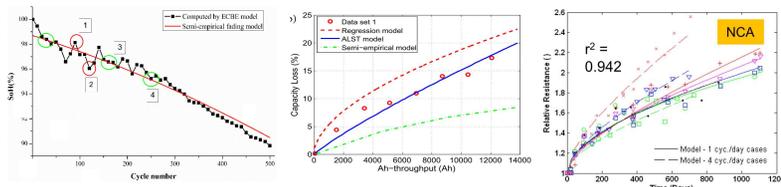
Basati su modelli:  
elettrochimici,  
elettrici, empirici  
ecc.

Filtri adattivi:  
Filtro di Kalman,  
Particle Filter, ecc.

Basati sui dati o  
**Data-Driven**

Approssimazione analitica dello **State of Health (SoH)** e della **Resistenza interna** della batteria dopo N cicli

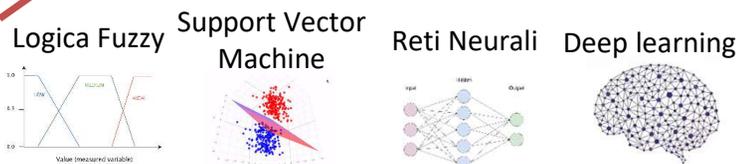
$$\text{SoH} = 1 - \left( \frac{1}{2} k_1 N^2 + k_2 N \right) - \frac{k_3}{Q_{\max}(\text{fresh})} i$$



$$R_{\text{int}} = a_0 + a_1 t^{\frac{1}{2}} + \frac{a_2}{Q_{\text{site}}} - a_3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{200}\right) \right] \quad Q_{\text{site}} = [c_0^{1+p} + c_1 c_0^p (1+p) N]^{\frac{1}{1+p}}$$

→ Stima dei parametri tramite fitting dei dati da test di laboratorio

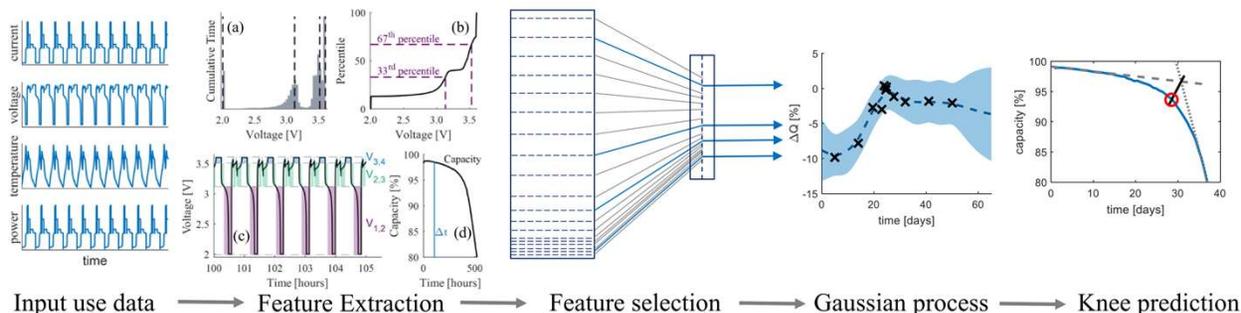
In questo contesto si sviluppano diversi approcci di Machine Learning ML



Alcuni algoritmi veloci e di facile implementabilità nei comuni BMS (Battery Management System).

Requisiti:

- ✓ Utilizzo di risorse computazionali ridotte
- ✓ Risposta rapida e di facile interpretabilità
- ✓ Bassa complessità



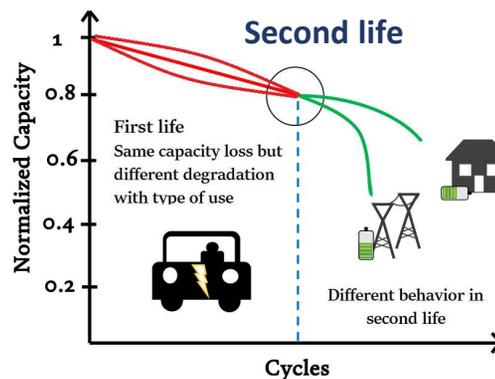
S. Greenbank, D. Howey, *Automated Feature Extraction and Selection for Data-Driven Models of Rapid Battery Capacity Fade and End of Life*, IEEE Trans. Ind. Informatics. (2022).

**MATRICE COMUNE DI INVECCHIAMENTO**

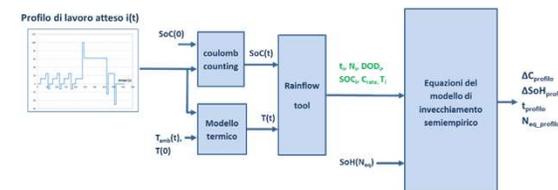
**Definizione di una matrice comune:** Protocolli di test per l'invecchiamento e la caratterizzazione delle prestazioni elettrochimiche di celle, moduli e pacchi batterie finalizzati alla creazione di dataset per lo sviluppo di tool di diagnostica. La caratterizzazione delle prestazioni prevede una sequenza standard di test per l'estrapolazione di parametri chiave rappresentativi dello stato di salute delle batterie. **Omogeneità dei parametri:** I dati chiave raccolti saranno nominati e catalogati

**DATABASE COMUNE**

L'obiettivo è sviluppare un database comune per la raccolta di dati provenienti da prove di caratterizzazione e invecchiamento di differenti sistemi di accumulo di energia elettrochimica (singole celle e/o batterie complete) per il rapido accesso ed estrazione delle caratteristiche di interesse, eventualmente da utilizzare per lo sviluppo di tool di diagnostica data-driven.



In caso di riutilizzo di LiB nella seconda vita, la vita utile residua (RUL) può dipendere dal tipo di degradazione indotta nella prima vita. **La definizione di SoH è una questione rilevante!**



# Introduzione ai modelli di invecchiamento per sistemi di accumulo di energia

**GRAZIE PER L’ATTENZIONE**



Consiglio Nazionale delle Ricerche

Instituto di Tecnologie Avanzate per l’Energia “Nicola Giodano”

CNR-ITAE



Francesco Sergi

D. Aloisio, G. Brunaccini, G.S. Leonardi, G. Musicò, G.L. Trombetta