

Ricerca di Sistema elettrico



LA 3.3 – Accumulo: Studi preliminari di modelli fisici di invecchiamento delle batterie

Giovanni Lutzemberger



UNIVERSITÀ DI PISA

DESTEC

LA 3.3 – ACCUMULO: STUDI PRELIMINARI DI MODELLI FISICI DI INVECCHIAMENTO DELLE BATTERIE

Giovanni. Lutzemberger (UNIFI-DESTEC)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione/Digitalizzazione ed evoluzione delle reti*

Progetto: Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Linea di attività: 1.7 – Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile Linea di Attività: UNIFI-DESTEC

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione
“*Accumulo: Studi preliminari di funzionalità innovative per la gestione delle batterie*”

Responsabile scientifico ENEA: ing. Manlio Pasquali

Responsabile scientifico Co-beneficiario: prof. Giovanni Lutzemberger

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	3
3	PRODOTTI ATTESI.....	3
4	PRODOTTI SVILUPPATI	3
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	3
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	4
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	4
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	7
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	7
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	7

1 Risultati attesi

Le batterie al litio sono dei dispositivi di accumulo di energia per un'ampia gamma di applicazioni, dall'elettrificazione del settore dei trasporti (veicoli elettrici, autobus, treni, etc.) ai sistemi stazionari. In tutti questi casi, la scelta e il dimensionamento della batteria per una perfetta integrazione nell'applicazione può richiedere una comprensione quantitativa dei fenomeni elettrochimici che si verificano all'interno delle celle. Ad esempio, le batterie al litio destinate ad applicazioni dove si richiedono elevate potenze richiedono un design adatto a facilitare il trasporto di ioni tra gli elettrodi della batteria, così come la capacità di una batteria di sottoporsi a una ricarica rapida è legata al monitoraggio accurato del suo stato di salute (SOH) e della sua temperatura interna. Pertanto, la modellazione gioca un ruolo centrale al fine di caratterizzare il funzionamento della batteria, nonché di prevederne il comportamento in condizioni dinamiche. I modelli di circuiti equivalenti rappresentano un valido approccio per riprodurre il comportamento elettrico della batteria ai morsetti con un analogo elettrico costituito da una combinazione di resistori e condensatori. Il costo computazionale dei modelli di circuiti equivalenti è piuttosto basso, il che li rende adatti ad essere integrati nei modelli simulativi delle applicazioni nelle quali sono impiegati. Tuttavia, tali circuiti equivalenti non forniscono una visione analitica dei processi interni della batteria, e richiedono un'ampia parametrizzazione a diversi stati di carica e temperature. Queste carenze possono essere in parte risolte adottando modelli basati sulla fisica interna del dispositivo, basati cioè su equazioni microscopiche di conservazione di specie, carica ed energia a livello di elettrodi e celle, includendo così i principali fenomeni elettrochimici e di degradazione che si verificano al loro interno. Obiettivo della presente LA è pertanto lo studio e la definizione preliminare sia di modelli circuitali equivalenti che di modelli fisici, attraverso un approccio integrato che consenta di analizzare l'invecchiamento delle celle.

2 Risultati ottenuti

L'attività in oggetto ha presentato un approccio integrato completo alla modellazione delle celle e dei relativi fenomeni di invecchiamento, attraverso la presenza di modelli circuitali equivalenti e di modelli fisici. I risultati attesi del primo anno di attività sono stati pertanto dedicati alla definizione e messa a punto delle due famiglie di modelli in questione, a partire anche da analisi di letteratura. In particolare, i modelli basati su circuiti equivalenti sono stati formulati in linguaggio open-source, al fine di una migliore integrazione con i modelli simulativi tipicamente predisposti alla modellazione e simulazione di sistemi elettrici completi, mobili e stazionari. In questa prima fase dell'attività sono stati presentati i modelli sopra menzionati, con giustificazione del grado di dettaglio necessario alla loro definizione, oltre ad aspetti di carattere tecnico inerente al loro utilizzo. Sono state messe in evidenza anche le grandezze, desumibili da questi modelli, la cui variazione nel tempo sia in grado di evidenziare l'invecchiamento della batteria.

3 Prodotti attesi

L'output della presente linea di attività è il presente rapporto tecnico, comprensivo di allegato. Non sono presenti prodotti hardware e software, poiché non contemplati dall'Accordo di Collaborazione.

4 Prodotti sviluppati

Nell'ambito della presente linea di attività, non sono stati sviluppati ulteriori prodotti hardware e software.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nella presente LA 3.3 non sono state riscontrate criticità nel raggiungimento degli obiettivi.

6 Sintesi delle attività svolte

Comprendere i fattori che influiscono sull'invecchiamento delle batterie è fondamentale per riuscire ad adottare metodi di stima specifici ed adeguati. Per questa ragione sono stati presentati i meccanismi di degradamento che investono l'anodo ed il catodo, che portano ai fenomeni di perdita di ioni di litio attivi (LLI), perdita di materiale attivo (LAM) e perdita di conduttività (CL). Al fine di ottenere una visione olistica dei metodi di stima dell'invecchiamento delle batterie, grazie ad un dettagliato studio di letteratura è stato possibile effettuare una classificazione in tre macro-gruppi principali: metodi con modelli "Data-Based", fondati sulla disponibilità di dati preesistenti ricavati tramite prove sperimentali, metodi con modelli "Physics-Based", basati sulla risoluzione analitica di equazioni elettrochimiche, e metodi con modelli di tipo "Combinato", capaci di valorizzare gli aspetti propositivi di entrambi (DB e PB), i quali utilizzano le informazioni derivanti da campagne sperimentali per affinare la modellazione fisica integrata nei metodi rappresentativi.

7 Dettaglio delle attività svolte

Una prima fase dell'attività ha riguardato la ricerca delle cause che contribuiscono all'invecchiamento delle batterie al litio: in generale il progressivo decadimento della capacità cui va incontro l'accumulo si verifica sia durante i cicli di carica e scarica che durante i periodi di inattività. Le motivazioni da attribuire a questo fenomeno sono riconducibili a fattori di stress fisico-chimico, come l'influenza della temperatura ambiente e quella di cella, dello stato di carica, della profondità di scarica, così come a fattori dipendenti dalle scelte progettuali, come la chimica delle celle ed il design dell'intero pacco batteria. Tra i modi di degradazione compaiono la perdita di ioni di litio attivi (LLI), la perdita di materiale attivo (LAM) e la perdita di conduttività (CL), i quali sono originati da uno o più meccanismi di degradazione, tra cui quelli principali anodici e catodici che riguardano la formazione dello strato solido di interfase elettrolitica (SEI), la placcatura del litio, i vari stress meccanici e la dissoluzione dei metalli di transizione.

Successivamente, attraverso una elaborata analisi di letteratura, è stata effettuata una classificazione dei metodi per la stima dell'invecchiamento, che ha portato a dividerli in tre gruppi principali: Modelli Data-Based (DB), Modelli Physics-Based (PB) e Modelli Combinati. I modelli DB sono quelli ad oggi più robusti e largamente più adottati, sia dai costruttori di batterie sia dagli sviluppatori di software di diagnostica e monitoraggio (BMS). Tali metodologie sviluppano funzioni ed algoritmi prettamente di tipo empirico, stabilendo opportune correlazioni con i dati ottenuti sperimentalmente. Normalmente l'accuratezza di questi modelli è direttamente proporzionale alla quantità di dati disponibili al momento della calibrazione dei suddetti modelli, che in base alla modalità di trattamento dell'informazione si suddividono nelle categorie dei Modelli Empirici (EM), dei Modelli a Circuito Equivalente (ECM), dei Modelli ad Intelligenza Artificiale (AI) e dei Modelli Statistici (SM).

I modelli empirici hanno l'obiettivo di stimare l'influenza dei fattori di stress legati alle condizioni operative della batteria su parametri che ne indicano il livello di degradamento, come lo stato di salute (SOH), trasformando i dati ottenuti sperimentalmente in coefficienti che definiscono le equazioni analitiche su cui si basa il modello. Una volta calibrato il modello, l'elevata semplicità operativa permette di ottenere risultati in tempi brevi. Allo stesso modo però l'accuratezza dei risultati potrebbe non essere necessariamente adeguata, visto che la loro qualità è molto sensibile alla quantità dei dati sperimentali a disposizione, fatto che mette in luce anche la valenza specifica e la bassa generalità di questo tipo di modellazione. Nell'allegato a questo documento è stato presentato uno dei metodi empirici per la stima dell'invecchiamento che ha riscosso successo in letteratura (modello di Bolun), che è stato riadattato dagli autori di questo documento. Questo modello ha la capacità di considerare sia gli aspetti di vita calendariale che quelli legati alla vita a numero di cicli, al fine di stimare la perdita di vita complessiva cui va incontro il sistema di accumulo giornalmente. Tale modello necessita come ingresso principale il profilo temporale di stato di carica della

batteria, a cui risponde applicando un algoritmo, quello di “Rainflow”, che suddivide le irregolarità presenti in micro-cicli di carica e scarica, i quali vengono poi opportunamente pesati per stimare la perdita di vita complessiva. Con questo tipo di approccio è quindi possibile stimare la durata di vita di una batteria pressoché in qualsiasi applicazione, come nell’ambito veicolare, soggetta alle varie potenziali condizioni operative simulate.

I modelli a circuito equivalente sono elementi validi al fine di caratterizzare elettricamente e termicamente il comportamento di celle al litio, e più in generale, con opportune semplificazioni, dell’intero pacco batteria. Gli ECM sono composti da reti elettriche definite attraverso elementi circuitali come generatori di tensione, resistenze e capacità. I modelli, dotati di componenti basilari, possono essere sviluppati facilmente in ambiente simulativo attraverso strumenti open-source, come OpenModelica, mentre i valori degli elementi costituenti vengono definiti mediante appositi test sperimentali eseguiti in modo tale da specificare l’influenza dei parametri da alcune variabili, come lo stato di carica (SOC) e la temperatura di cella. La procedura adottata dagli autori di questo documento è quella che prevede l’esecuzione di un test particolare, denominato MST (“Multiple Step Test”), composto da 10 gradini di scarica consecutivi, intervallati l’un l’altro da una pausa di un’ora per acquisire la tensione di circuito aperto. La corrente di scarica è pari a quella nominale della cella (1C), e perdura per un tempo di 6 minuti, in modo tale da estrarre il 10% della capacità nominale della cella ad ogni gradino. In un secondo momento, attraverso una procedura di ottimizzazione che ha come ingresso la risposta in tensione sperimentale e simulata, è possibile definire i valori numerici dei parametri del circuito equivalente in funzione del SOC, e ripetendo la procedura a varie temperature, evidenziare anche la loro dipendenza dalla temperatura. In questo modo è possibile considerare sia gli aspetti elettrici che quelli termici senza richiedere particolari informazioni circa la natura interna della batteria, ma basandosi solo su misure di corrente, tensione e temperatura che portano alla determinazione di un circuito equivalente che ha nella sua semplicità il suo punto di forza. Questo, infatti, in base alle necessità può essere espanso al fine di modellare quello che comunemente è chiamato modulo, ossia un insieme di celle collegate tra di loro attraverso una particolare configurazione serie/parallelo, fino ad arrivare a poter modellare l’intero pacco batteria, ottenuto implementando la corretta configurazione serie/parallelo dei moduli. Una delle opportunità maggiormente interessanti che questa tipologia di modellazione può offrire è la considerazione degli aspetti di invecchiamento, poiché si presta particolarmente bene alla simulazione di un sistema di accumulo a diversi livelli di degradamento per stimarne l’impatto sulle prestazioni. Attraverso specifiche prove, eseguite ancora dagli autori di questo documento, è stato possibile analizzare l’impatto dell’invecchiamento di tre celle con diverso SOH sui parametri circuitali equivalenti, visibili nell’allegato. I risultati mostrano che l’aspetto di degradamento si riflette in modo netto nella calibrazione dei parametri del modello circuitale equivalente (ECM), con particolare impatto sia della capacità effettiva sia nei valori delle resistenze interne, consentendo così al modello stesso di essere utilizzato per simulare il comportamento della stessa batteria in funzione del suo livello di invecchiamento.

I modelli ad intelligenza artificiale si suddividono in Machine Learning Models (MLM) e Deep Learning Models (DLM). La strategia di apprendimento automatico consente loro di aggiornare i propri parametri per migliorare le prestazioni, senza la necessità di una programmazione aggiuntiva. Come in tutti i campi in cui è applicata l’intelligenza artificiale, più è ampio e conforme il dataset di partenza e più il modello risulta essere accurato. Infatti, avere a disposizione una grande mole di dati con informazioni di qualità sulle prove di invecchiamento può portare alla stesura di un modello in grado di identificare i meccanismi di invecchiamento, con l’opportunità di controllare intelligentemente le batterie (ad esempio nei veicoli elettrici) ottimizzandone la vita utile. Nonostante il loro successo, i modelli MLM incontrano tipicamente delle difficoltà con compiti più complessi e dinamici, come per esempio l’identificazione dei meccanismi di invecchiamento attraverso immagini, motivo per il quale vengono impiegati in quei casi i modelli DLM.

I modelli statistici sono invece utilizzati laddove non sia possibile misurare direttamente i parametri di interesse. Tipicamente fondano il loro approccio sull’utilizzo del filtro di Kalman o della tecnica Monte Carlo.

Per loro natura sono molto affini ai modelli empirici, e come questi adeguando opportunamente i modelli essi possono prevedere l'invecchiamento delle batterie utilizzando dati esistenti, ma spesso senza fornire dettagli specifici sui meccanismi di invecchiamento.

I modelli PB hanno come obiettivo quello di modellare più nel dettaglio i fenomeni di invecchiamento basandosi sulla fisica del sistema. Ne consegue che sono molto più complicati dei modelli DB poiché al loro interno sono descritti da un sistema di equazioni differenziali, il cui numero cresce al crescere del numero degli elementi che si intendono modellare nell'intero sistema. Al fine di ridurre la complessità del sistema spesso le equazioni differenziali costitutive vengono approssimate: comunemente esistono due tipi di modelli fisici, i modelli pseudo-bidimensionali (P2D) e i modelli a singola particella (SPM).

I modelli P2D utilizzano una combinazione tra la teoria degli elettrodi porosi e quella della soluzione concentrata, riuscendo a considerare le varie reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno delle batterie al litio, seppur con un alto tasso computazionale. Con i modelli P2D è possibile simulare la curva di invecchiamento di un sistema di accumulo e separare i dati in base alle regioni lineari e non lineari, in modo tale da risultare coerente con quanto osservato sperimentalmente. Il modello P2D è utile anche per evidenziare specificatamente i meccanismi di invecchiamento, come i già citati meccanismi di formazione dello strato solido di interfase elettrolitica (SEI) e perdita di materiale attivo (LAM). In combinazione con altri tipi di modelli, ad esempio quelli termici e quelli circuitali, è possibile utilizzare il modello P2D per effettuare stime sulla durata di vita di un pacco batterie.

I modelli SP sono derivati direttamente dai modelli P2D, a cui vengono applicate delle ipotesi semplificative per ridurre l'ordine del modello, e quindi il numero di variabili e delle equazioni differenziali da risolvere. Le assunzioni principali su cui si basano i modelli SP riguardano la modellazione degli elettrodi, che sono modellati come due semplici particelle sferiche, e la mancanza di considerazione delle variazioni di concentrazione nell'elettrolita, unita alle differenze di potenziale conseguenti. Per tale ragione il loro campo applicativo è minore rispetto a quello dei modelli P2D, e limitato alla simulazione di celle che non hanno elettrodi spessi e dove le sollecitazioni elettriche, in termini di corrente richiesta, non superi un C-rate pari ad uno sia in carica che in scarica. Pertanto, esistono variazioni del modello SP base, come i modelli SPM+ e ISPM+, che ovviano a questi inconvenienti, pur trascurando altre caratteristiche, come gli effetti della temperatura sulla variazione dei parametri.

Sia i modelli basati sui dati (DB) che quelli basati sulla fisica del sistema (PB) forniscono elementi in grado di valutare e prevedere l'invecchiamento delle batterie. Una terza classe ibrida di questi modelli, che è quella dei Modelli Combinati, ha lo scopo di mettere insieme le migliori caratteristiche dei modelli citati al fine di ottenere un modello più semplice ed accurato. L'approccio che tipicamente è adottato nei modelli combinati è quello di utilizzare i modelli DB per stimare i parametri del modello elettrochimico, ed eseguire la stima dell'invecchiamento tramite l'uso dei modelli PB. Al fine di ottenere questo risultato, occorrerà utilizzare modelli DB e PB in grado di interagire tra di loro.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Per la realizzazione delle attività sopra descritte non si è fatto impiego di consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono state sviluppate pubblicazioni scientifiche dall'attività svolta.

10 Eventi di disseminazione

Non risultano eventi di disseminazione scaturiti dalla presente linea di attività.