

Campagna di test di invecchiamento su batterie al litio in first e second life per applicazioni nei servizi di rete

Davide Aloisio

Con la collaborazione di

Gianluca Leonardi, Giovanni Lucà
Trombetta, Giovanni Brunaccini,
Giacchino Fabrizio Musicò,
Francesco Sergi

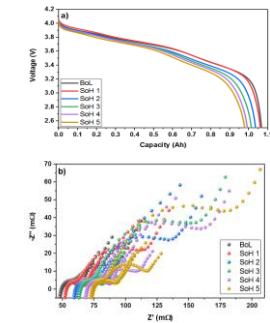
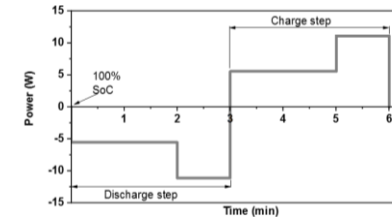


PT 2019-2021

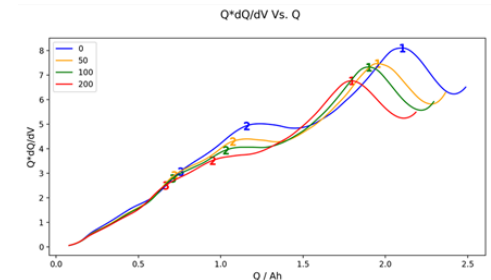
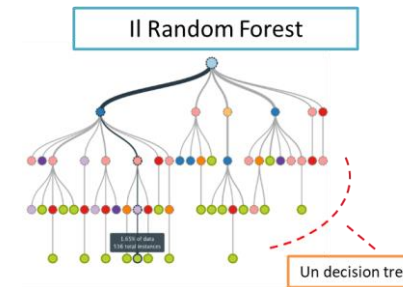
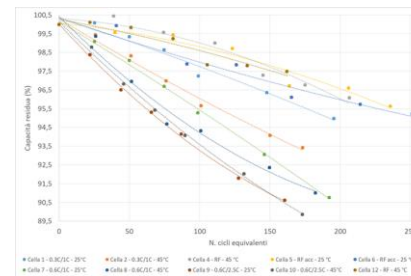
BATTERIE AL LITIO

L'attività di ricerca svolta nel triennale precedente sulle batterie al litio e lo sviluppo di modelli di (semi-empirici, machine learning, ecc.) hanno evidenziato criticità relative alla quantità di dati e varietà di condizioni operative.

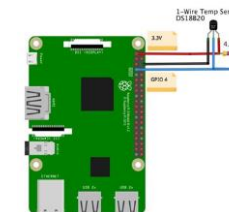
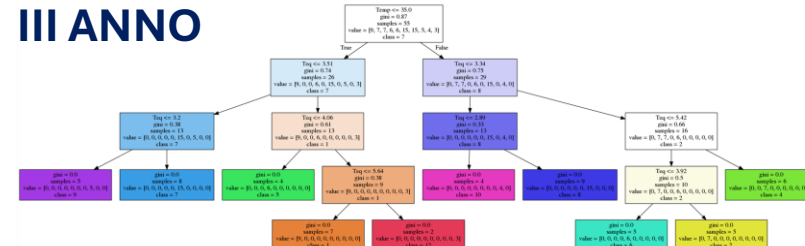
I ANNO



II ANNO



III ANNO



4 nuove linee di attività

LA-Second life_CNR (2.3 - 2.4)

CREAZIONE DEL DATASET FIRST-LIFE

Batterie al litio soggette a profili operativi caratterizzati da differenti stress factors (T, C-rate, DoD, ecc.) con l'obiettivo di indurre diversi fenomeni di ageing. **Obiettivo:** Invecchiamento accelerato fino a soglia di perdita di capacità (C-loss 20%).



CREAZIONE DEL DATASET SECOND-LIFE

Le celle invecchiate in first life secondo differenti profili operativi sono state sottoposte ad ulteriore invecchiamento in second life secondo uno stesso profilo stazionario. Si prevede di invecchiare le celle fino al raggiungimento del ginocchio della curva di perdita di capacità. **Obiettivo:** Identificazione dei principali fenomeni di ageing.

LA-Stazionario_CNR (2.5 – 2.6)

CREAZIONE DEL DATASET STAZIONARIO

Batterie al litio sottoposte a differenti profili operativi di tipo stazionario (servizi di rete), utili ad indurre un livello di ageing adeguato alla definizione di un modello predittivo per la stima dello stato di salute (SoH) e della vita utile rimanente (RUL). **Obiettivo:** Definizione di protocolli operativi d'invecchiamento (almeno 4 servizi) ed avvio dalla campagna sperimentale.



FINALIZZAZIONE DEL DATASET E CREAZIONE DEL DATABASE

Aggiunta di nuovi dati sperimentali e strutturazione del database per facilitare l'accesso ai dati. L'attività prevede l'estrazione dei parametri di interesse (features) correlati al degrado. **Obiettivo:** Validazione dello strumento di diagnostica per la stima del RUL sviluppato con UNIME.

ATTIVITA' CONGIUNTA TRA GLI ENTI



DATABASE COMUNE

MATRICE COMUNE DI INVECCHIAMENTO

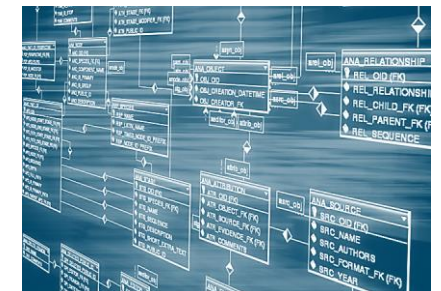
Definizione di una matrice di test comune: l'obiettivo dell'attività (concretizzata prima dell'avvio delle campagne di test) è stata la definizione di protocolli di test per l'invecchiamento e la caratterizzazione delle prestazioni elettrochimiche di celle, moduli e pacchi batterie standardizzati. La 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 sono stati opportunamente definiti e catalogati con lo scopo di poter essere facilmente esaminati per lo sviluppo di modelli.

Profile Id	Profile name	Disch. Mode	C-Rate (range)	Charge Mode	C-Rate (range)	Range DOD [%]	Range SOCave [%]	Range Troom [°C]
C3	High C-rate	CC	2-10	CC+CV	1.5-5	nd	nd	nd
CP1	Low C-rate @ CP	CP	0.1 - 0.9	CC+CV	0.1 - 0.9	nd	nd	nd
CP2	STD C-rate @ CP	CP	1	CC+CV	1	nd	nd	nd
CP3	High C-rate @ CP	CP	2-10	CC+CV	1.5-5	nd	nd	nd
T1	Low Room Temperature	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-10 - 10
T2	STD Room Temperature	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15-25
T3	High Room Temperature	nd	nd	nd	nd	nd	nd	30 -50
D1	Very low DOD	nd	nd	nd	nd	0.1-15	nd	nd
D2	Low DOD	nd	nd	nd	nd	20-35	nd	nd
D3	STD DOD	nd	nd	nd	nd	40-75	nd	nd
D4	High DOD	nd	nd	nd	nd	80-100	nd	nd
S1	Low SOCa	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
S2	STD SOCa	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
S3	High SOCa	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CAL	Calendar aging	nd	0	nd	0	nd	nd	nd
SP1	Automotive WLTP							
SP2	Stationary							
SP3	Grid service FR endurance test (IEC 61427-2)	CP	max2C	CP	max2C	100	nd	23



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.



LA 2.3 Definizione dei protocolli di test e creazione di un dataset relativo ad invecchiamento di celle per un caso studio di second life in servizi di rete

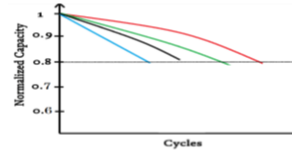
Dataset relativi ad invecchiamento in second life in applicazioni stazionarie nulli o frammentari.

Attività realizzate:

- Definizione di un protocollo di test per l'invecchiamento di batterie in second life per la valutazione dello stato di salute (SoH).
- Creazione di un dataset contenete parametri caratteristici di celle agli ioni di litio invecchiate in first life secondo differenti profili operativi.
- Creazione di un dataset in second life secondo un profilo relativo ad un tipico di un servizio di rete

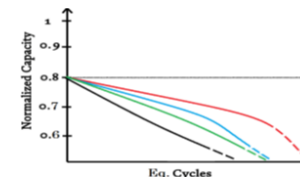
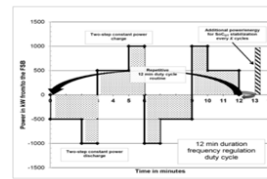
First life (fino al ~20% perdita di capacità)

- Ciclo costruttore (4A CC + CV charge, 15 A discharge) @25°C
- Ciclo alta temperatura (4A CC + CV charge, 15 A discharge) @45°C
- Ciclo alta corrente di carica (5A CC + CV charge, 15 A discharge) @25°C
- Ciclo ridotta profondità di carica senza CV (4A CC charge, 15 A discharge) @25°C



Second life (dal ~20% perdita di capacità)

Invecchiamento di tutte le celle in second life sotto lo stesso profilo operativo tipico della regolazione della frequenza (RF) secondo Norma IEC 61427-2



➤ Creazione di un dataset contenente invecchiamento secondo 4 profili operativi in first life ed un profilo operativo stazionario (RF) in second life.

➤ Numero di celle testate: 2 per ogni profilo in first life. 8 celle per il profilo in second life.

➤ Numero di check-up per monitorare l'invecchiamento (trend capacità e Impedenza): > 10

Batteria campione

**Cella agli ioni di litio
NCA/Grafite 2.95 Ah**



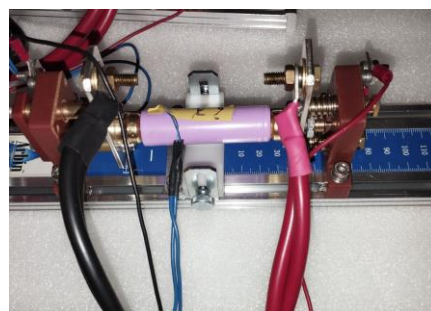
LA 2.3 Definizione dei protocolli di test e creazione di un dataset relativo ad invecchiamento di celle per un caso studio di second life in servizi di rete

Potenziamento laboratorio batterie centro testing ITAE

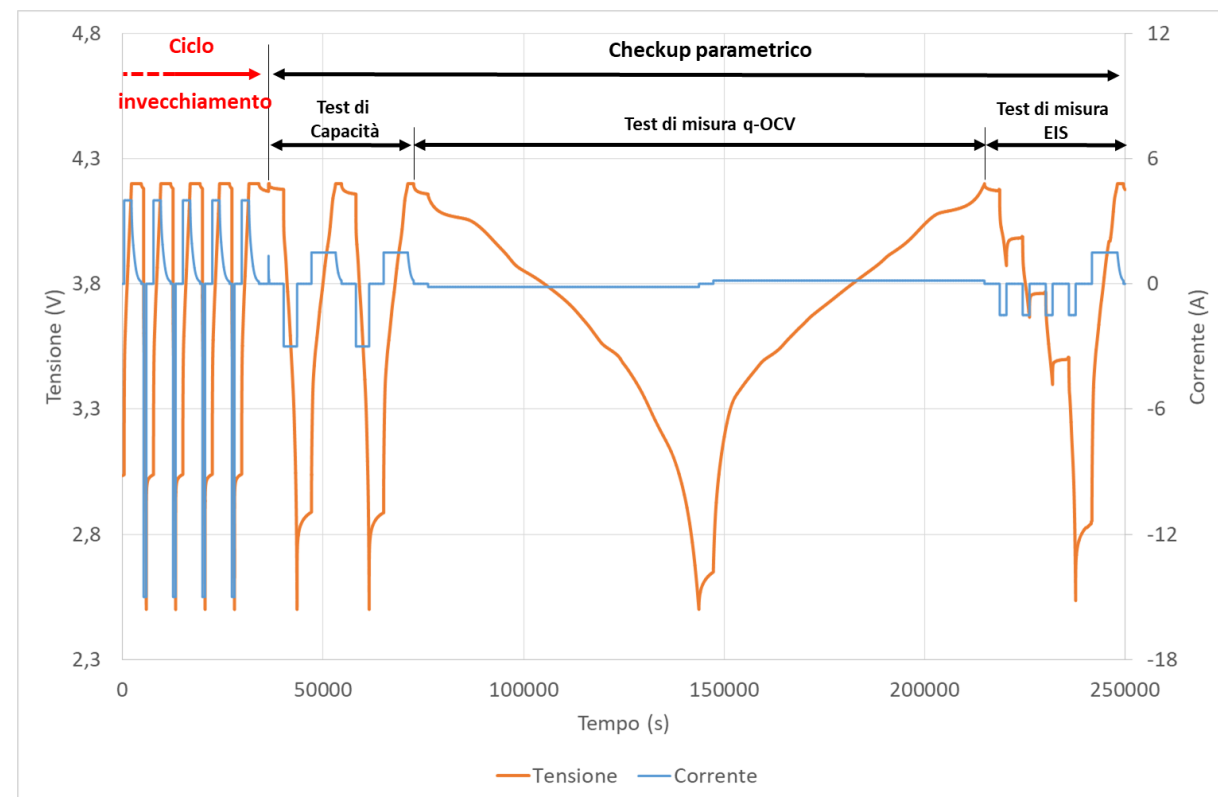
Ciclatore Arbin LBT 21044, per l'applicazione dei cicli operativi

Potenziostato Gamry 5000E per l'analisi elettrochimica delle celle invecchiate tramite spettroscopia di impedenza

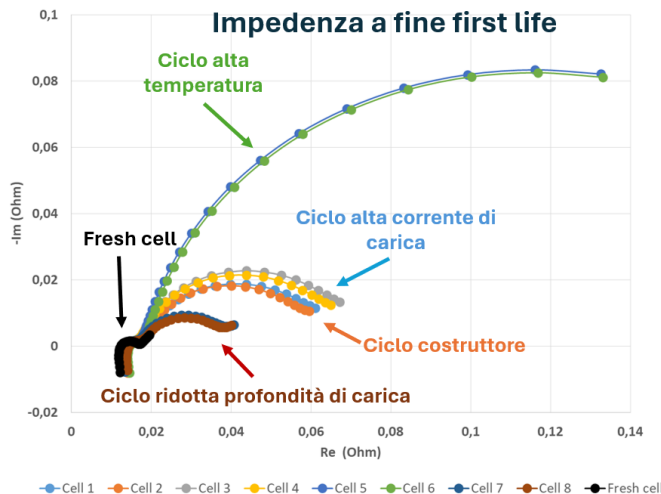
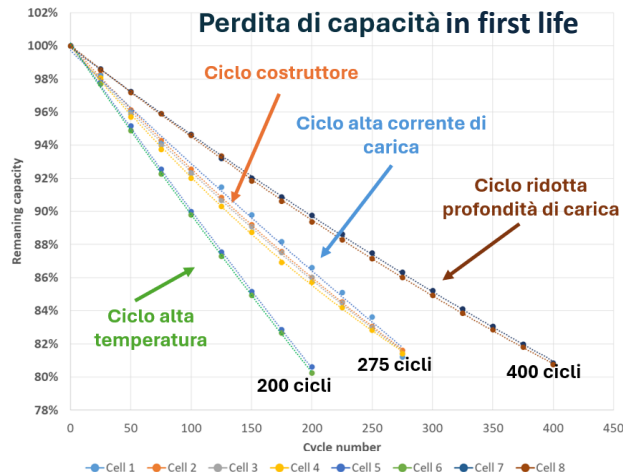
Multicamera climatica Arbin MZTC, il tutto in grado di gestire fino a 8 canali in parallelo e di controllare la temperatura indipendentemente su 8 distinti alloggiamenti



Profilo operativo + test di check-up

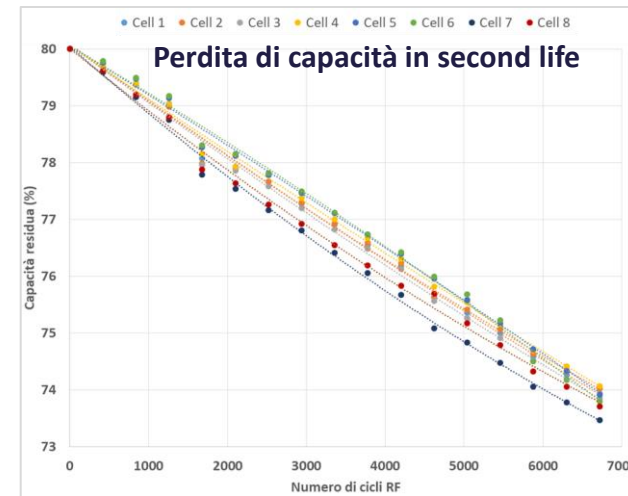


LA 2.3 Definizione dei protocolli di test e creazione di un dataset relativo ad invecchiamento di celle per un caso studio di second life in servizi di rete

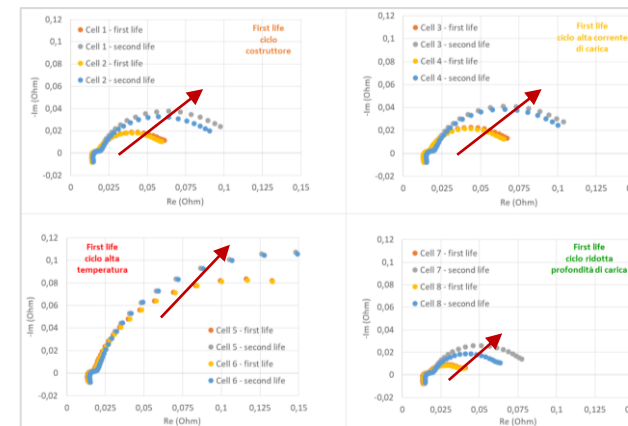


Invecchiamento in first life delle celle

- Check-up parametrico ogni 25 cicli standard con raccolta di:
 - Capacità residua a c-rate standard (1C)
 - Capacità residua a c-rate lento (C20)
 - Impedenza misurata a 5 livelli di stato di carica (SOC) a 50 frequenze tra 0.1Hz e 10kHz
 - Curve tensione-capacità registrate in carica e scarica ad 1C e C20, un punto al secondo



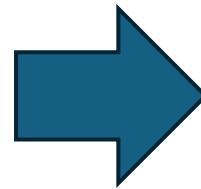
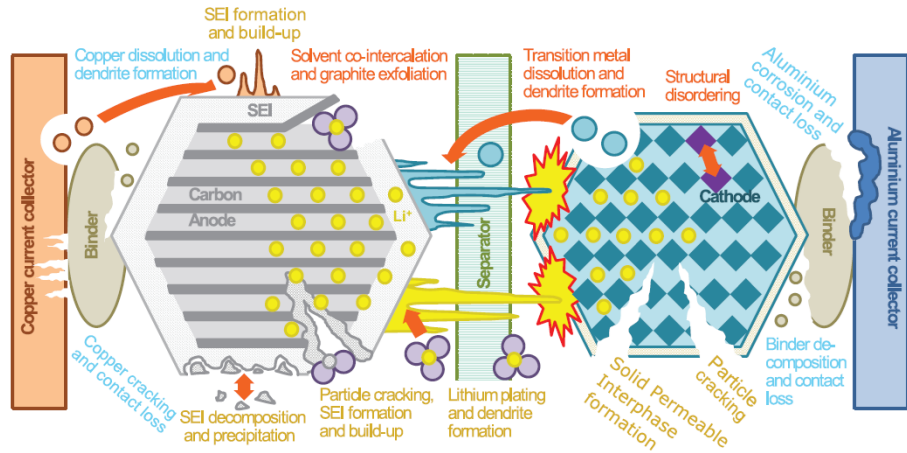
Evoluzione impedenza in second life



Invecchiamento in second life delle celle

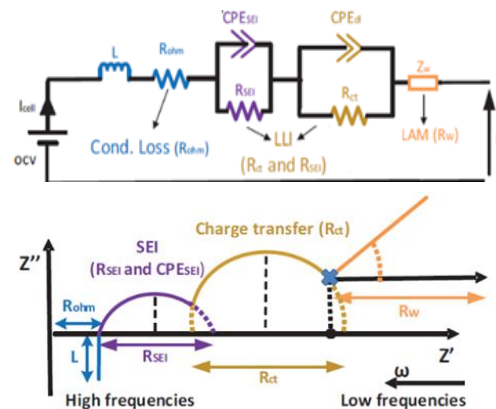
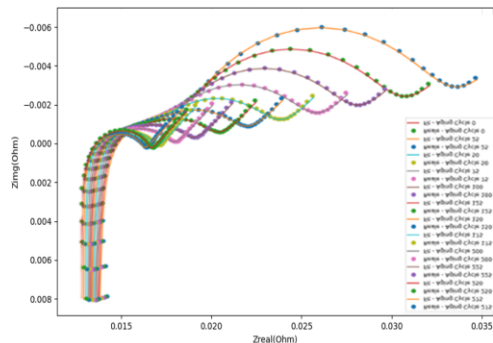
- Check-up parametrico ogni 420 cicli RF (secondo IEC 61427-2) con raccolta di:
 - Capacità residua a c-rate standard (1C)
 - Capacità residua a c-rate lento (C20)
 - Impedenza misurata a 5 livelli di stato di carica (SOC) a 50 frequenze tra 0.1Hz e 10kHz
 - Curve tensione-capacità registrate in carica e scarica ad 1C e C20, un punto al secondo

LA 2.4 Mappatura dei fenomeni di invecchiamento di celle agli ioni di litio in relazione ai parametri operativi per la realizzazione di un tool di diagnostica dello stato di salute (SOH)



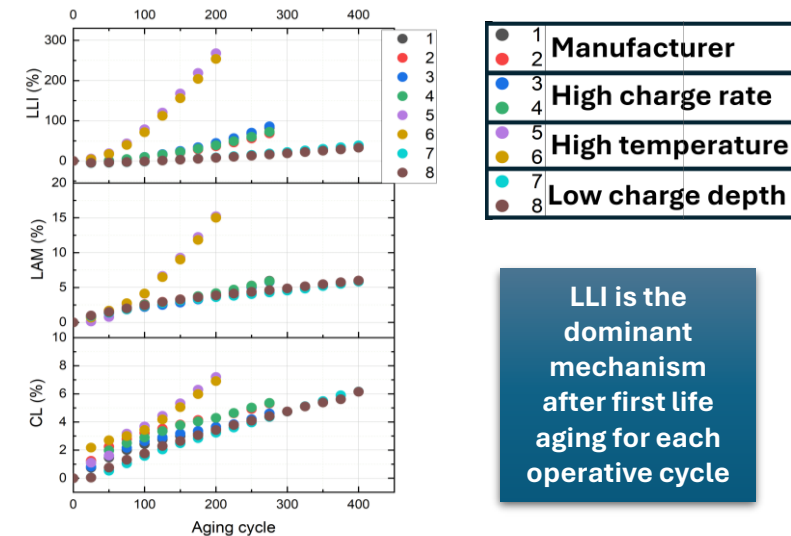
Fenomeni di degradazione	Meccanismi di aging
- Copper dissolution dendrite formation - Aluminium corrosion and - Particles contact loss - Binder decomposition	Conductivity Loss “CL”
- SEI formation and build-up - Solid permeable interphase formation - Pore clogging - Particle cracking	Loss of Lithium Inventory “LLI”
- Solvent co-intercalation - Graphite exfoliation - Transition metal dissolution - Structural disordering	Loss of Active Material “LAM”

Fitting



Estrazione parametri circuito equivalente

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



LLI is the dominant mechanism after first life aging for each operative cycle

Identification of the aging mechanisms based on a literature reported model [1].

[1] C. Pastor-Fernández, et al, "Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique," 2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), Dearborn, MI, 2016, pp. 1-6, doi: 10.1109/ITEC.2016.7520198

LA 2.5 Definizione di protocolli ditest per la stima della vita utile di batterie quando sottoposte ad applicazioni stazionarie a supporto della rete elettrica e creazione di un database di caratterizzazione per l’invecchiamento di celle

Avvio campagna di test

Ridotto numero di lavori scientifici ad ampio spettro su batterie applicate ai servizi di rete

Ridotto numero di dataset dedicati ai servizi di rete

Attività realizzate:

- Selezione di 4 servizi di rete di interesse per i sistemi BESS con lo scopo di identificare i principali meccanismi degradativi in tali contesti operativi
- Definizione di un protocollo di test per l’invecchiamento di batterie sottoposte a differenti condizioni operative (4 servizi, 2 power-intensive, 2 energy-intensive)
- Creazione di un dataset contenete parametri caratteristici di celle agli ioni di litio invecchiate in applicazioni stazionarie.



Angelantoni Discovery DM340 BT



Basytec XCTS



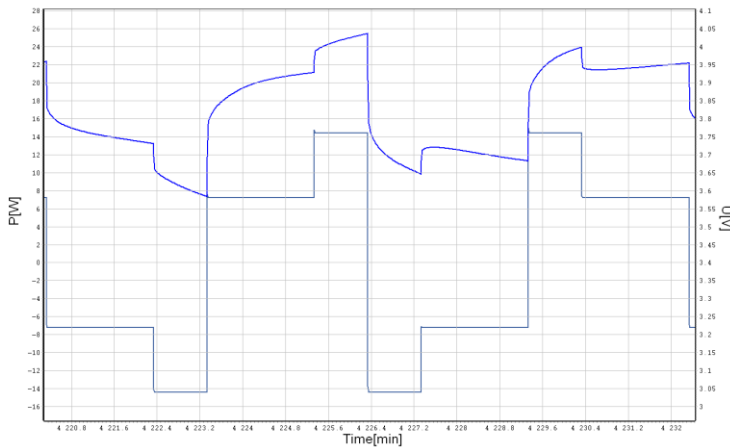
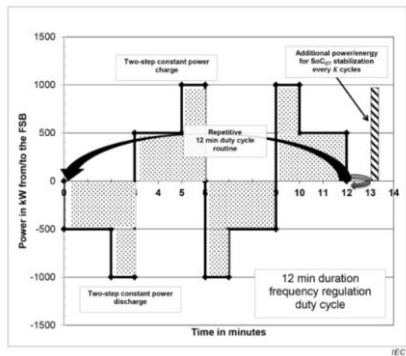
Autolab PGSTAT302N +
BOOSTER20A +
MUX

- Numero di celle testate: 10 (3 per i ciascuno dei servizi power intensive a 2 per ciascuno dei servizi energy intensive)
- Numero di check-up realizzati: >10 (variabile da ciclo a ciclo)
- Perdita di capacità raggiunta: tra il 9,1% ed il 14,6%

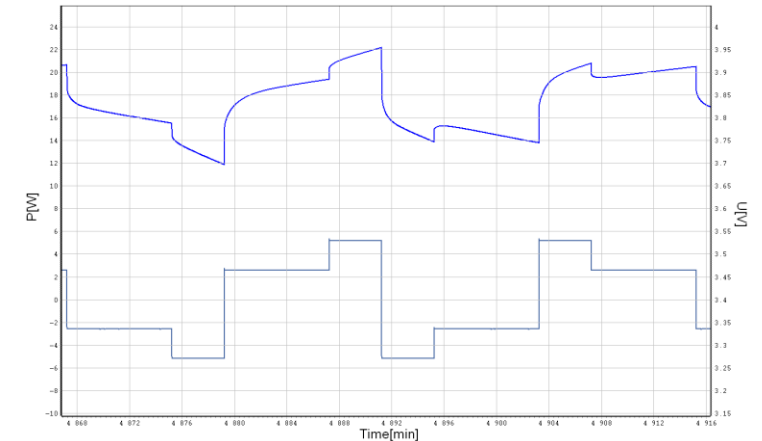
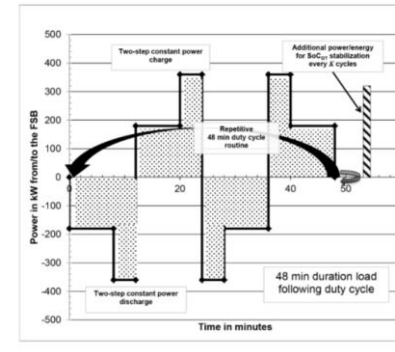
LA 2.5 Definizione di protocolli ditest per la stima della vita utile di batterie quando sottoposte ad applicazioni stazionarie a supporto della rete elettrica e creazione di un database di caratterizzazione per l'invecchiamento di celle

4 profili implementati (secondo IEC 61427-2) su 10 celle

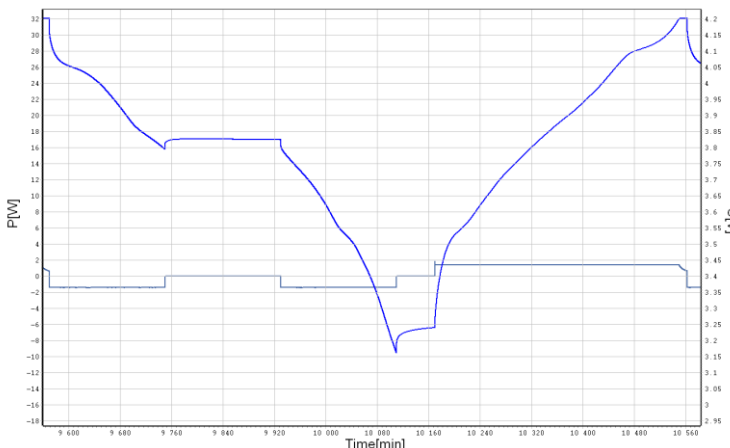
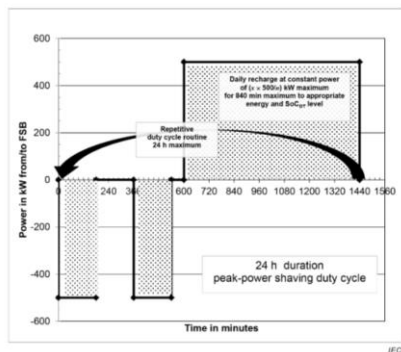
Regolazione di frequenza (3 celle)



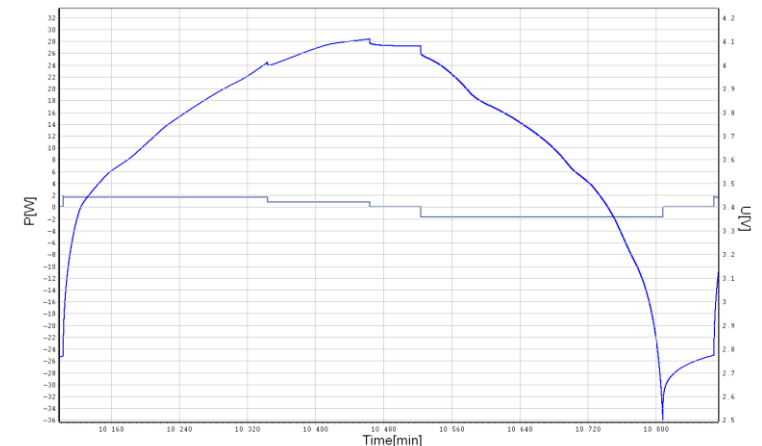
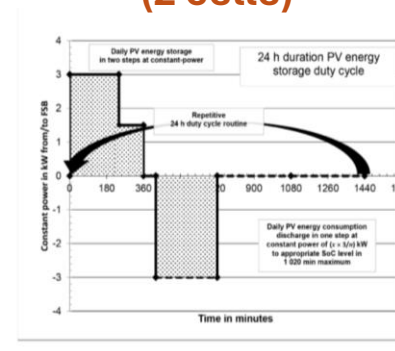
Load following (3 celle)



Peak shaving (2 celle)

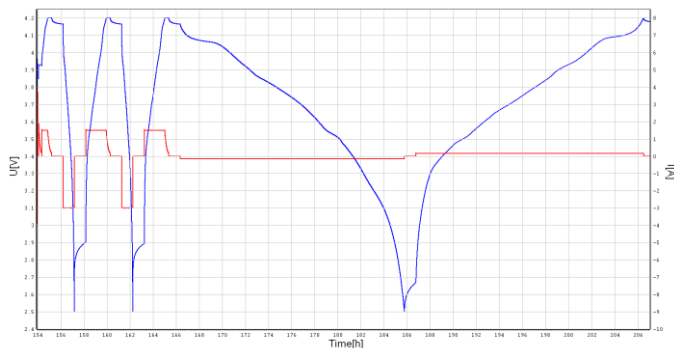


Time shift (2 celle)

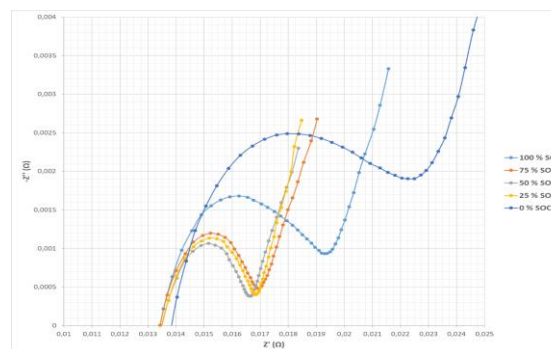


LA 2.5 Definizione di protocolli ditest per la stima della vita utile di batterie quando sottoposte ad applicazioni stazionarie a supporto della rete elettrica e creazione di un database di caratterizzazione per l'invecchiamento di celle

Calcolo capacità + C/S basso C-rate



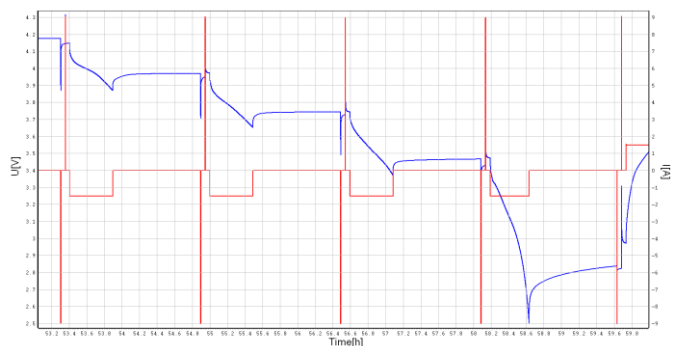
EIS



Database dei test svolti

[illegible]

HPPC + Valutazione OCV



I protocolli di test, definiti in collaborazione con RSE, hanno permesso la realizzazione di un dataset variegato, denso di informazione.

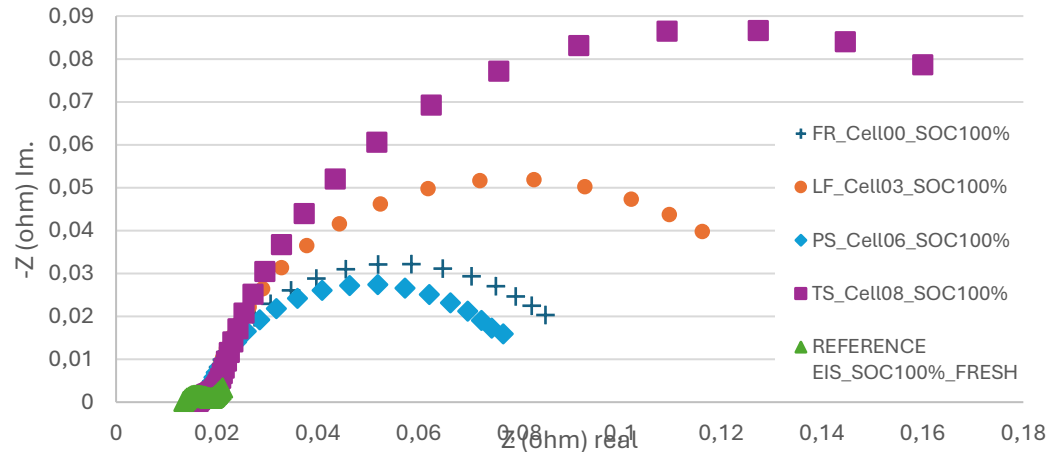
I parametri estratti costituiscono attualmente l'input per lo sviluppo di un tool (attività in collaborazione con UNIME) capace di stimare SoH e RUL.

Capacità residua ottenuta a fine attività

Servizio	Canale	Cella fresh		Cella invecchiata	
	N.	Ah		Ah	SOH
Frequency regulation	0	2,861		2,6	90,88%
Frequency regulation	1	2,859		2,596	90,80%
Frequency regulation	2	2,868		2,607	90,90%
Load following	3	2,864		2,595	90,61%
Load following	4	2,874		2,607	90,71%
Load following	5	2,862		2,599	90,81%
Peak shaving	6	2,847		2,608	91,61%
Peak shaving	7	2,859		2,613	91,40%
Time shift	8	2,874		2,456	85,46%
Time shift	9	2,872		2,453	85,41%

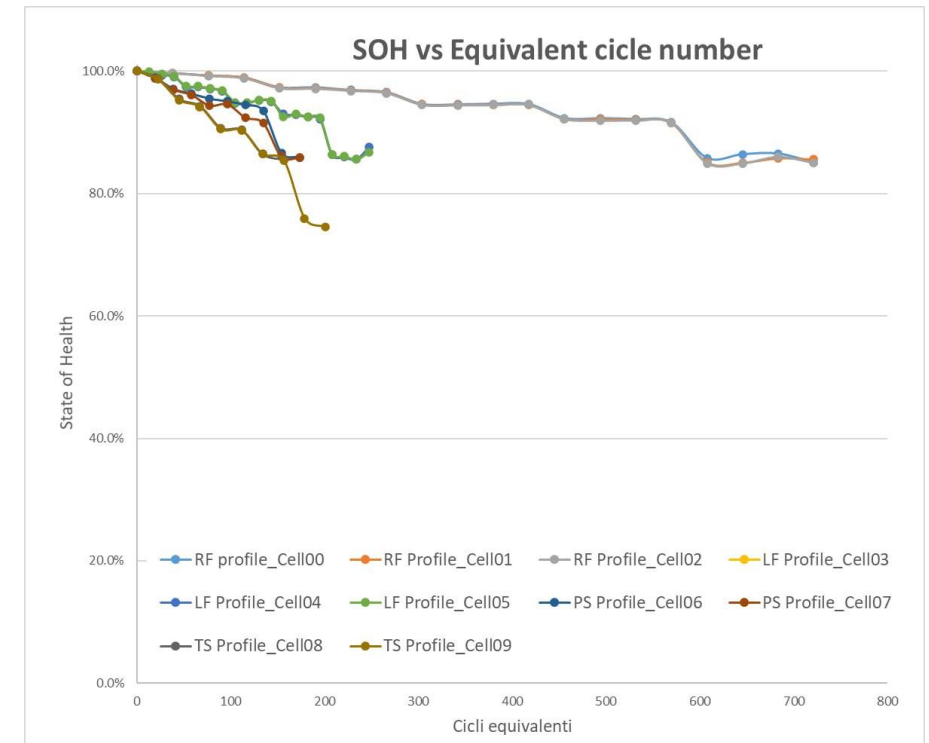
LA 2.6 Creazione di un database di caratterizzazione per validazione di un tool di sviluppo basato su tecniche avanzate per la stima del RUL di batterie utilizzate in applicazioni per servizi di rete

EIS



PROFILE	CH	SOH	Tot. Real aging cycles	Tot. Checkup number	Equivalent cycles TOTAL	DoD
Frequency regulation	0	85.08%				9%
Frequency regulation	1	85.59%	9660	23	985	9%
Frequency regulation	2	85.01%				9%
Load following	3	85.89%				13%
Load following	4	87.58%	2300	23	411	13%
Load following	5	86.76%				13%
Peak shaving	6	85.95%	264	11	276	80%
Peak shaving	7	85.87%				80%
Time shift	8	74.80%	308	11	309	80%
Time shift	9	74.62%				80%

Capacità residua rilevata al 25/09/2024



LA 2.6 Creazione di un database di caratterizzazione per validazione di un tool di sviluppo basato su tecniche avanzate per la stima del RUL di batterie utilizzate in applicazioni per servizi di rete

Organizzazione dei dati in formato interoperabile

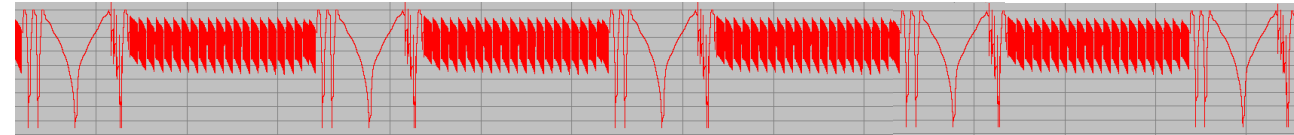
Resultfile from Basytec Battery Test System
Date and Time of Data Converting: 07.11.2023 16:02:12
Name of Test: INR 18650 30Q_Cell00_Cicli00_FR
Battery: BleiBsp_2.95Ah
Testplan: RDS2023_LAZ_INR18650-30Q_Ageing_FrequencyRegulationHPPC.pln
Testchannel: 1739 CH00 XCTS_80

Time [h]	Data Set	Line	Command	U[V]	I[A]	P[W]	Ah [Ah]	Ah-Charge	Ah-Discharge	Ah-Step	Wh [Wh]	Wh-Charge	Wh-Discharge	Wh-Step	T1 [°C]
0.022	83	4	Charge	3.914	1.4986	5.8653	0.0079	0.0079	8.40E-08	0.0079	0.0309	0.0309	3.24E-07	0.0309	25.666
0.022	84	4	Charge	3.915	1.498	5.8639	0.0083	0.0083	8.40E-08	0.0083	0.0326	0.0326	3.24E-07	0.0326	25.666
0.023	85	4	Charge	3.915	1.498	5.8651	0.0088	0.0088	8.40E-08	0.0088	0.0342	0.0342	3.24E-07	0.0342	25.666
0.023	86	4	Charge	3.916	1.4986	5.8685	0.0092	0.0092	8.40E-08	0.0092	0.0358	0.0358	3.24E-07	0.0358	25.672
0.023	87	4	Charge	3.917	1.4986	5.8693	0.0096	0.0096	8.40E-08	0.0096	0.0375	0.0375	3.24E-07	0.0375	25.672
0.023	88	4	Charge	3.917	1.4986	5.8705	0.01	0.01	8.40E-08	0.01	0.0391	0.0391	3.24E-07	0.0391	25.675
0.024	89	4	Charge	3.918	1.4986	5.8714	0.0104	0.0104	8.40E-08	0.0104	0.0407	0.0407	3.24E-07	0.0407	25.675
0.024	90	4	Charge	3.918	1.4986	5.8722	0.0108	0.0108	8.40E-08	0.0108	0.0424	0.0424	3.24E-07	0.0424	25.678
0.024	91	4	Charge	3.919	1.4986	5.8731	0.0113	0.0113	8.40E-08	0.0113	0.044	0.044	3.24E-07	0.044	25.678

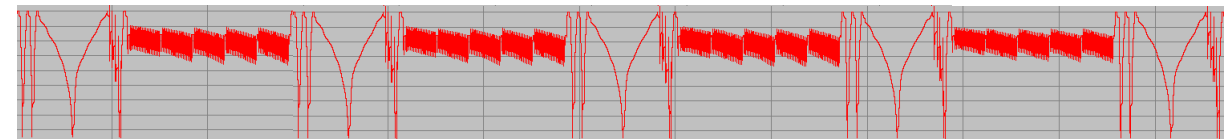
Il dataset in via di definizione contiene i dati raccolti divisi in due directory:

- 1) Aging:** Contiene tutte le serie temporali con i cicli di invecchiamento relativi a ogni profilo considerato
- 2) EIS:** contiene le spettroscopie effettuate alla fine di ogni aging per 100-75-50-25-0% SOC

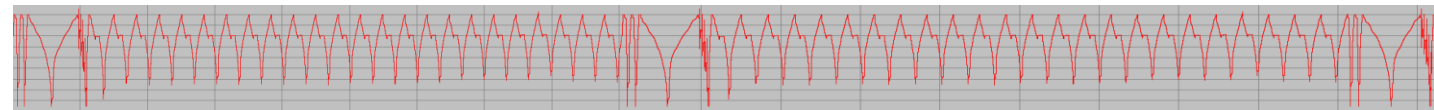
Aging da 420 cicli RF



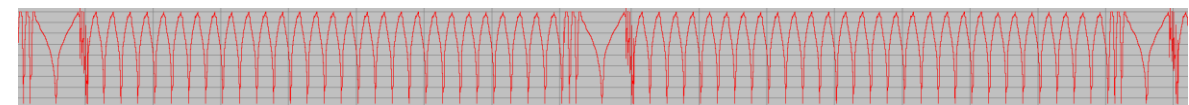
Aging da 100 cicli LF



Aging da 24 cicli PS



Aging da 28 cicli TS



Grazie per l’attenzione

Contatti e-mail:

davide.aloisio@cnr.it

leonardi@itaecnr.it

giovanni.brunaccini@cnr.it

francesco.sergi@cnr.it