



Ricerca di Sistema elettrico

## Analisi sperimentali per la “second life” di celle litio-ione

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci

## ANALISI SPERIMENTALI PER LA "SECOND LIFE" DI CELLE LITIO-IONE

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Analisi sperimentali per la "second life" di celle litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Si ringrazia l'azienda FIB S.r.l., che ha fornito a titolo gratuito le celle su cui è stata svolta la sperimentazione.

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 COSTRUZIONE DEI CICLI DI PROVA E TEST SULLE CELLE .....	6
2.1 CARATTERISTICHE DELLE CELLE IN PROVA .....	6
2.2 IMPOSTAZIONE DELLE PROVE DI CARATTERIZZAZIONE .....	7
2.3 PROVE DI CARATTERIZZAZIONE .....	13
2.4 COSTRUZIONE DEI CICLI DI LAVORO PER LE PROVE VITA .....	15
2.4.1 <i>Ciclo di lavoro 'Pro'</i> .....	15
2.4.2 <i>Ciclo di lavoro 'Light'</i> .....	17
2.5 CARATTERIZZAZIONE DEI RISULTATI, PARAMETRI DI INTERESSE .....	20
2.6 RISULTATI .....	20
2.6.1 <i>Ciclo di lavoro 'Pro'</i> .....	20
2.6.2 <i>Ciclo di lavoro 'Light'</i> .....	23
3 CONCLUSIONI .....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25

## Sommario

Il presente lavoro prende in considerazione la possibilità di riutilizzare le celle di un modulo di batterie dimensionato per un impiego di trazione elettrica, le quali abbiano subito un degrado tale da non essere più idonee per questa funzione ma presentino una capacità residua adatta a un altro impiego, in particolare si considerano impieghi di tipo stazionario.

Per utilizzare queste celle occorre caratterizzarle e quantificarne la vita residua in funzione della particolare applicazione considerata: nello studio viene mostrata la metodologia utilizzata per sviluppare le prove di caratterizzazione, i risultati delle prove eseguite su un campione di celle e l'elaborazione di due cicli di lavoro che schematizzano delle possibili applicazioni stazionarie di un sistema di accumulo, i due cicli sono caratterizzati dal presentare un diverso rapporto potenza/energia.

Utilizzando i cicli proposti sono state eseguite le prove vita su due celle: una delle prove è stata completata mentre l'altra è attualmente in corso, il lavoro presenta i risultati della prima e quelli parziali della seconda.

Lo studio mette in evidenza la fattibilità dell'idea e affronta i problemi legati alla caratterizzazione delle celle e dei possibili cicli di lavoro a cui si possono essere sottoposte.

## 1 Introduzione

Il dimensionamento di un modulo di batterie per un veicolo elettrico prevede che esso debba fornire l'energia necessaria a garantire un'autonomia variabile tra diverse decine e centinaia di chilometri e che debba possedere una tensione compatibile con quella in ingresso all'azionamento elettrico del veicolo stesso, tensione in genere compresa tra i 100 V ed i 300 V: per questi motivi il rapporto energia (autonomia) su potenza erogata dal modulo è generalmente basso.

Le batterie di un veicolo elettrico sono quindi viste più come accumulatori di energia che come riserva di potenza: il dimensionamento in energia fa automaticamente sì che il rapporto tra la corrente massima erogata nelle fasi di accelerazione del veicolo e la capacità nominale della batteria sia dell'ordine massimo di 2-3 C.

Generalmente la vita operativa delle celle che compongono il sistema di accumulo viene considerata finita quando la loro capacità residua è inferiore all'80% di quella nominale: in questa condizione anche la resistenza interna sarà maggiore di quella dichiarata dal costruttore e le specifiche sulla massima corrente continuativa e di picco erogabili o assorbibili dalla cella non potranno più essere considerate valide.

Il concetto di 'Second Life' viene introdotto partendo dall'osservazione che la capacità residua della cella può essere comunque adeguata ad una serie di applicazioni di tipo stazionario o di trazione: come esempio di un impiego stazionario si consideri l'associazione delle batterie ad un sistema fotovoltaico che alimenta un'abitazione, mentre come esempio di applicazione di trazione si può pensare ad un carrello elevatore.

La possibilità di disporre di celle o di moduli di batterie usati ma adatti a queste applicazioni è interessante soprattutto dal punto di vista economico, visto che il loro costo di acquisto potrebbe essere molto basso se non nullo: per questo motivo l'Enea e l'Università di Pisa nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico hanno avviato uno studio sui possibili utilizzi nella rete elettrica di batterie da trazione al Litio in applicazioni di 'Second Life' [1].

A fronte del vantaggio economico che potrebbe derivare dal 'Second Life' occorre però considerare che esso comporta anche delle spese di investimento, infatti, nel caso di riutilizzo di singole celle sarà necessario riassemblearle in moduli: le celle andranno selezionate in modo da avere caratteristiche simili tra di loro ed adatte al nuovo impiego e si dovrà sviluppare o adattare l'elettronica di controllo del sistema.

Diviene quindi importante valutare i costi di riadattamento delle celle o dei moduli in rapporto alla durata della vita residua prevedibile per la nuova applicazione.

Il degrado di una cella è espresso non solo dalla diminuzione della sua capacità rispetto a quella nominale, ma anche dall'aumento della resistenza interna e della impedenza  $z(j\omega)$ , fattori che, come già detto, ne riducono la potenza/corrente di picco e continuativa che essa può erogare o assorbire senza danno.

Per il 'Second Life' è quindi importante individuare delle condizioni di lavoro tali da non pregiudicare in tempi brevi la vita del sistema di accumulo.

Grazie alla collaborazione della FIB S.r.l. (ex Faam) l'Enea ha potuto acquisire delle celle degradate, ma ancora in buone condizioni, facenti parte di moduli batteria destinati alla trazione elettrica, e con esse ha potuto avviare una campagna di prove tesa a caratterizzarle e ad individuare delle condizioni di lavoro tali da non provocarne un veloce degrado delle prestazioni.

Una volta raggiunti questi obiettivi ne sono state selezionate due per eseguire una prova vita su cicli costruiti in modo da schematizzare delle possibili applicazioni stazionarie in cui l'accumulo opera come riserva di energia.

## 2 Costruzione dei cicli di prova e test sulle celle

### 2.1 Caratteristiche delle celle in prova

La FIB ha fornito all'Enea delle celle utilizzate per la trazione elettrica del tipo al litio ferro fosfato. Esse sono poste in un contenitore plastico di tipo prismatico.

Le celle provengono da moduli diversi, ognuna ha una storia di vita indipendente da quella delle altre e non si è seguito un criterio univoco per il loro ritiro dai veicoli: la loro caratteristica comune è che presentano una capacità residua molto alta, dell'ordine di almeno il 75% di quella nominale.

Di seguito è mostrato il data sheet delle celle.

# GBS-LFMP90Ah

**电池基本参数表 Battery Basic Specifications**

标称容量 Nominal Capacity	90Ah	最佳工作电压 Working Voltage	单体充电 Single cell charging: 3.8V 电池组最高充电电压: 3.6V*N (N为电池节数) Max. charging voltage of battery pack: 3.6V*N (N stands for battery cell qty) 单体放电 Max. Discharging Current: 2.5V 电池组最低放电电压: 2.8V*N (N为电池节数) Lowest discharge of battery pack: 2.8V*N (N stands for battery cell qty)
最大充电电流 Max. Charging Current	≤3C	最大放电电流 Max. Discharging Current	连续 Continuous Current: ≤3C 脉冲 Impulse Current: ≤10C
标准充放电电流 Standard Charging Current	0.3-0.8C	最佳充电电流 Best Charging Current	0.25C-0.5C
交流内阻 Internal Resistance	≤1.8mΩ	循环寿命 Cycle Life	单体 Single cell >1500次 (80%DOD)
壳体耐温性 Temp. resistance of Shell	≤135℃	工作环境 Working Temperature	充电: >0℃ 放电: -20℃—65℃
自放电率 (月) Self Discharge rate (month)	≤3%	单体电池重量 Cell Weight	2.8kg±100g
比能量 Energy Density	90-100Wh/kg	比功率 Power Density	>800w/kg
尺寸 Dimension	126mm × 45mm × 234mm		

**GBS-LFMP系列磷酸铁锂模组动力电池的基本性能特点**  
GBS-LFMP Series Basic Performance of LFMP Power Battery Characteristics

1. 高效率输出: 标准放电为0.3C-0.8C, 连续放电电流最大可达3C, 瞬间脉冲放电(10s)可达10C。
2. 高温性能良好, 可以在外部环境温度65℃下工作, 电池结构安全、完好。
3. 低温性能良好, 25℃定义为放电容量的100%, 0℃放电容量大于78%, -20℃大于70%。
4. 安全性能好, 当电池内部或外部受到破坏时, 电池不燃烧, 不爆炸。
5. 很好的循环寿命, 单体电池经1500次循环后, 其放电容量仍大于80%。
6. 可快速充电, 20分钟可充至80%, 2-3h可以充满。
7. 低成本。
8. 生产和使用对环境无污染。

**使用前注意事项 Matters Needing Attention before using the battery**

1. 打开包装箱后请检查相应配件是否齐全, 并仔细阅读本说明书。
2. 任何情况下, 不准将电池短路。
3. 新出厂的电池应充满电后再进行放电。(首次使用)
4. 出厂时电池组已用夹板将电池夹紧, 切勿称夹板拆除使用。(图一)
5. 检查电池出厂电压, 一般在3.2V-3.3V。
6. 相应电池组匹配安装相应的BMS系统(图二), 保护每个单体电池, 防止过充电和过放电。
7. 电池导电条之间采用铆钉或螺钉连接, 导电条连接如图示需对应(图三)。
8. 电池组与电池组之间的连接应采用相应的铜鼻子, 并用液压钳紧固如用户提供的, 本公司可配相对应的专用连接器(采用螺钉固定)。
9. 充电器应采用本公司认可的产品, 以与我公司的锂电池进行较好的匹配。
10. 不按上述要求, 则会造成电池使用寿命减短、电池过充过放损坏电池等问题。

**电池充放电曲线图 (环境温度25℃)**  
Charge & Discharge Curve (Ambient Temp 25℃)

图一 Fig 1: 单体电池不同倍率放电曲线 (Discharge Curve of Single Cell with Different Discharge Rate (The limit voltage is 2.5V))

图二 Fig 2: 单体电池不同倍率充电曲线 (Charge Curve of Single Cell with Different Charge Rate (The limit voltage is 3.8V))

图一 Fig 1      图二 Fig 2      图三 Fig 3

Figure 1. Caratteristiche delle celle in prova

Ogni cella è identificata da un numero progressivo che ne permette l'individuazione. La Figura 2 mostra una delle celle in prova.

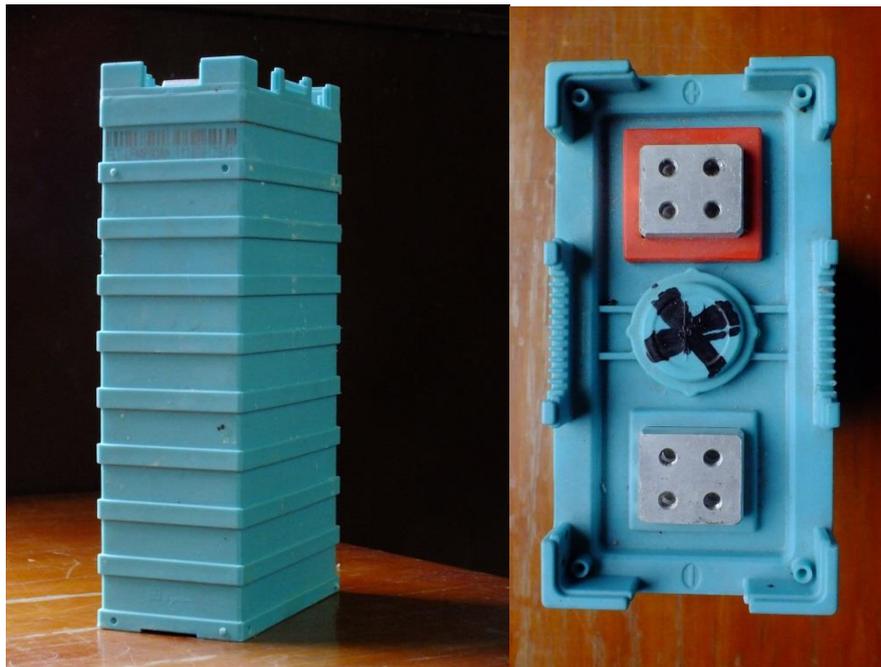


Figura 2. Cella in prova

## 2.2 Impostazione delle prove di caratterizzazione

Lo scopo delle prove di caratterizzazione non è solo quello di determinare la capacità residua delle celle ma anche quello di individuare una corrente continuativa di lavoro che non le danneggi in breve tempo: per fare questo si è operato per approssimazioni successive.

Il metodo utilizzato è stato quello di eseguire dei cicli di carica e scarica ad una determinata corrente  $I_c$  e di verificare a fine prova lo stato di salute della cella espresso in termini di capacità residua, variazione di resistenza interna ed eventuali modifiche della geometria del contenitore: in base al risultato di questa analisi si è stabilita una nuova corrente di lavoro per la prova successiva.

Dal data sheet di Figura 1 si ricava che la cella opera senza danneggiarsi tra una tensione minima di  $V_{min} = 2.5$  V ed una massima di  $V_{max} = 3.8$  V: il ciclo di prova standard consiste nel fissare una scarica costante alla corrente  $I_c$  fino al raggiungimento di  $V_{min}$ , seguita da una ricarica alla stessa corrente che si interrompe al raggiungimento di  $V_{max}$ , in seguito si fissa una corrente di carica  $I_{cv}$  tale da mantenere la tensione di cella costante e pari a  $V_{max}$ , questo comporta una riduzione graduale della  $I_{cv}$  e la prova viene interrotta quando  $I_{cv} \leq I_c / 10$ .

Il primo test è stato eseguito considerando la capacità nominale della cella, ovvero 90 Ah, ed impostando un ciclo di scarica ad 1C, per cui la prima corrente di lavoro  $I_c$  è stata posta a 90 A: si è deciso di eseguire due cicli a 90 A ed uno a C/2 ( $I_c = 45$  A) allo scopo di indagare su eventuali dipendenze della capacità e della resistenza interna dalla corrente di scarica.

La Figura 3 mostra l'impostazione al ciclatore del profilo di scarica/carica: nella colonna 'Reg. D' sono indicati i tempi di campionamento dei dati, la colonna 'A' mostra le correnti di lavoro.

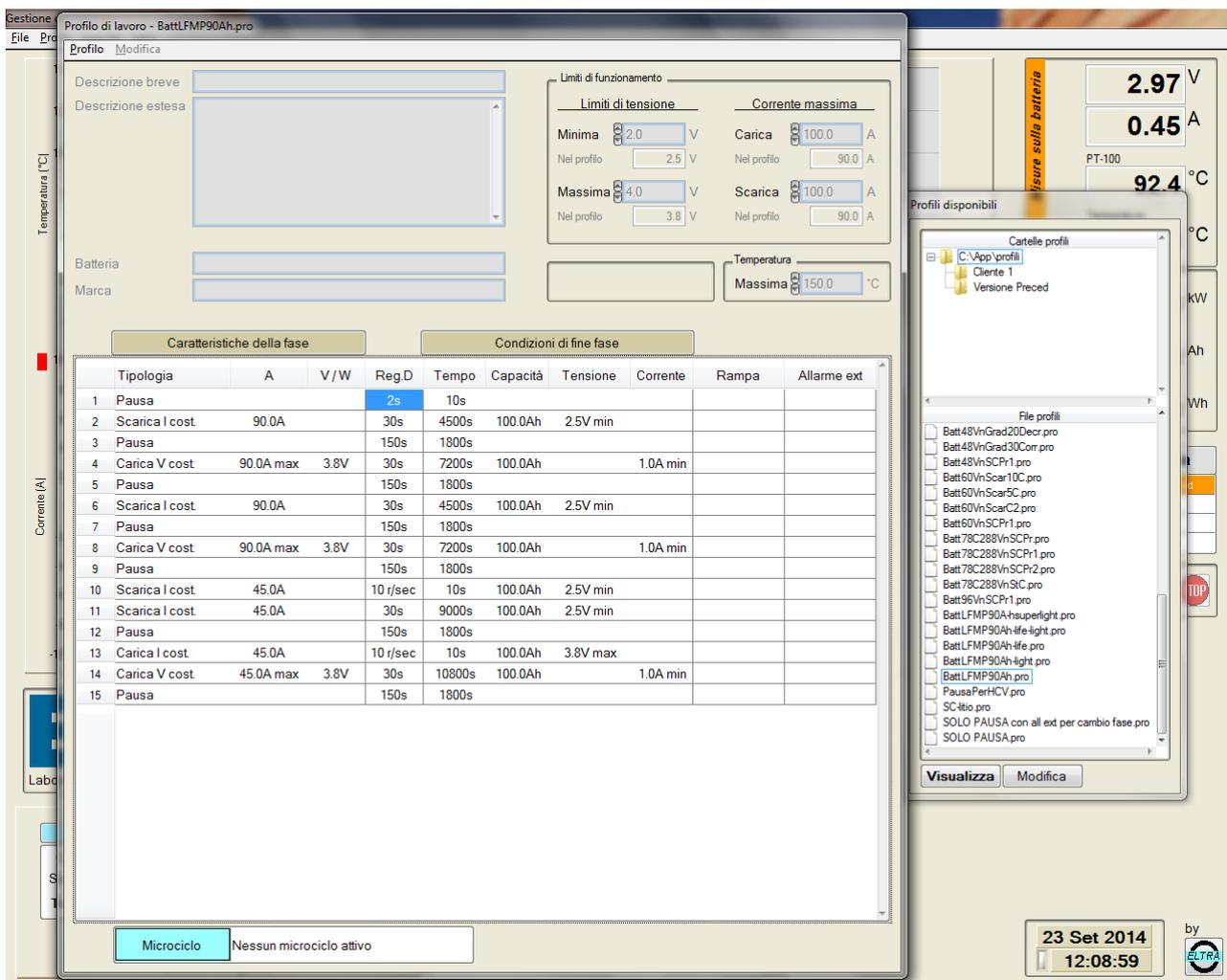


Figura 3. Impostazione della prova standard

Il risultato del primo test è riportato in Tabella 1.

Tabella 1. Primo test di cella

08/07/14 FLT-LFMP 90 Ah 11100612505				
Ciclo	Corrente [A]	Res int [mΩ]	Capacità [Ah]	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	90	4.69	80.48	1.01
1 - carica	90	5.14	80.89	
2 - scarica	90	6.36	71.48	1.01
2 - carica	90	4.92	72.50	
3 - scarica	45	7.01	55.79	1.02
3 - carica	45	8.30	56.67	

La Tabella1 riporta la data di esecuzione del test, l'identificativo della cella ed i risultati della prova. Alla fine della prova il contenitore della cella risultava deformato essendosi gonfiato ai lati, come mostrato nella Figura 4.



**Figura 4. Deformazione del contenitore della cella in prova paragonato ad uno integro**

Dalla Tabella 1 si evince un crollo della capacità ed un aumento della resistenza interna.

Il risultato dimostra che la corrente utilizzata nel test non può essere sopportata con continuità dalla cella in prova pena un veloce degrado delle sue caratteristiche: per verificare se questo risultato ha validità generale si è selezionata un'altra cella e si è ripetuto il test.

I risultati del nuovo test sono riportati in Tabella 2.

**Tabella 2. Test di verifica a 90 A**

09/07/14 FLT-LFMP 90 Ah 11100612503				
Ciclo	Corrente [A]	Res int [mΩ]	Capacità [Ah]	Ah <sub>car</sub> /Ah <sub>sc</sub>
1 - scarica	90	4.25	34.84	/
1 - carica	90	5.04	85.22	
2 - scarica	90	5.81	78.19	1.01
2 - carica	90	4.48	78.86	
3 - scarica	45	5.94	78.03	1.01
3 - carica	45	6.68	79.07	

Il comportamento della seconda cella è stato diverso da quello della prima: la capacità è stata mantenuta tra il secondo ed il terzo ciclo di lavoro, ma si è comunque rilevata una deformazione del contenitore analoga a quella mostrata in Figura 4.

Nelle due prove i fenomeni di rigonfiamento e perdita di capacità si sono verificati tra il secondo ed il terzo ciclo di test, questo fa dedurre che la corrente di scarica di 90 A non porta ad un immediato degrado delle celle, ma non può essere sopportata in modo continuativo dalle stesse: si stabilisce perciò di considerare il valore di 90 A come la massima corrente possibile di scarica per un tempo limitato, fissato in 180 s.

In base a quanto trovato si è eseguito un nuovo test scegliendo per esso una corrente di lavoro di 45 A, la Tabella 3 riporta i risultati trovati dopo l'effettuazione di tre cicli.

**Tabella 3. Test di verifica a 45 A**

14/07/10 FLT-LFMP 90 Ah 11100612504				
Ciclo	Corrente [A]	Res int [mΩ]	Capacità [Ah]	Ah <sub>car</sub> /Ah <sub>sc</sub>
1 - scarica	45	6.41	81.15	1.02
1 - carica	45	7.49	82.86	
2 - scarica	45	7.28	76.93	1.02
2 - carica	45	7.46	78.43	
3 - scarica	45	7.58	76.50	1.02
3 - carica	45	8.28	77.82	

La Tabella 3 mostra che dopo la perdita di capacità relativa al primo ciclo la cella in prova ha mantenuto le sue caratteristiche (cicli 2-3), ma alla fine del test anch'essa era gonfia e la sua resistenza interna era aumentata. La deformazione della cella era tale da non giustificare il proseguimento delle prove a 45 A: per questo motivo si è fissato come nuovo valore della corrente di lavoro il valore di 30 A.

E' stato impostato un nuovo test e lo si è ripetuto per cinque volte in considerazione del fatto che la cella durante la prova durante la prova non mostrava alcuna deformazione o perdita di capacità, il risultato è riportato in Tabella 4.

**Tabella 4. Test di verifica a 30 A**

11/07/14- FLT-LFMP 90 Ah 12011500182				
Ciclo	Corrente [A]	Res int [mΩ]	Capacità [Ah]	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	6.76	78.77	1.04
1 - carica	30	7.54	81.54	
2 - scarica	30	7.63	77.77	1.03
2 - carica	30	7.50	80.34	
3 - scarica	30	8.07	77.74	1.03
3 - carica	30	7.45	80.13	
4 - scarica	30	7.51	78.11	1.03
4 - carica	30	8.77	80.32	
5 - scarica	30	7.63	78.20	1.03
5 - carica	30	8.77	80.39	

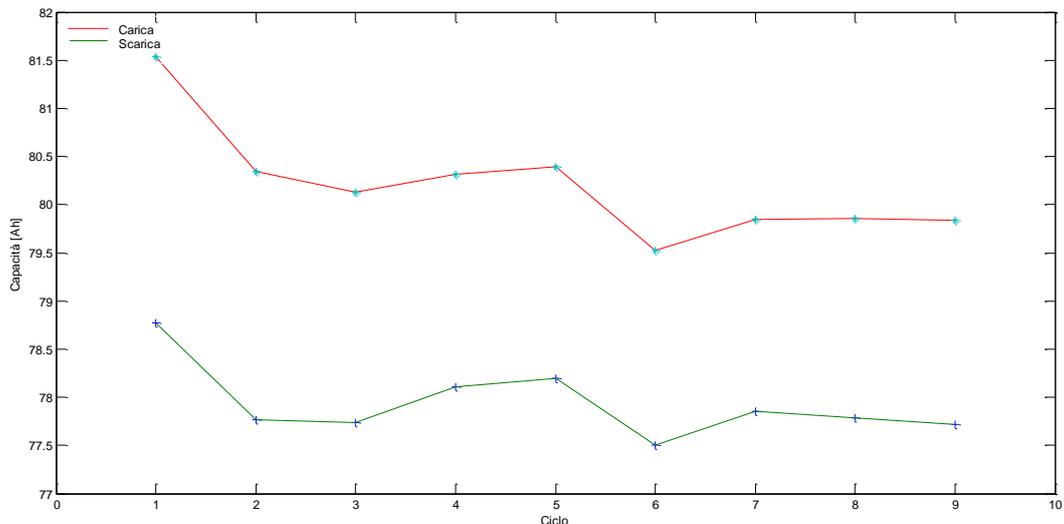
Alla fine del test la cella non si è deformata e la capacità, come già detto, è rimasta invariata.

Per verificare se la cella può lavorare continuamente con la corrente di 30 A si è eseguita su di essa una nuova serie di cicli, il cui risultato è riportato nella Tabella 5.

**Tabella 5. Nuovo test a 30 A sulla stessa cella**

14/07/14- FLT-LFMP 90 Ah 12011500182				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	8.61	77.50	1.03
1 - carica	30	8.73	79.52	
2 - scarica	30	8.32	77.85	1.03
2 - carica	30	8.80	79.85	
3 - scarica	30	7.51	77.79	1.03
3 - carica	30	7.54	79.86	
4 - scarica	30	8.36	77.72	1.03
4 - carica	30	8.72	79.84	

Anche alla fine di questi cicli, oltre a non essere variata la capacità residua e la resistenza della cella, il suo contenitore non ha subito deformazioni: la Figura 5 mostra l'andamento della capacità in funzione del numero di cicli di prova.



**Figura 5. Andamento della capacità nei cicli standard a 30 A**

Considerando che il dato di capacità relativo al primo ciclo è tendenzialmente maggiore degli altri perché la cella è inizialmente a riposo, si può concludere che a 30 A la capacità rimane praticamente invariata per i primi nove cicli di lavoro e la cella non subisce stress termici che portino a deformazioni del contenitore. Per verificare la validità generale di questo risultato si è eseguito un nuovo test sulla cella 11100612503 che era già stata analizzata precedentemente nella prova a 90 A, (i risultati del primo test sono mostrati in Tabella 2).

La Tabella 6 mostra i risultati del nuovo test.

**Tabella 6. Test di verifica su cella già caratterizzata**

16/07/14- FLT-LFMP 90 Ah 11100612503				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	7.18	76.174	1.04
1 - carica	30	7.50	79.561	
2 - scarica	30	6.68	78.384	1.03
2 - carica	30	6.29	80.524	
3 - scarica	30	6.93	78.758	1.03
3 - carica	30	8.72	80.864	
4 - scarica	30	6.66	78.918	1.03
4 - carica	30	7.48	81.073	
5 - scarica	30	6.87	79.065	1.03
5 - carica	30	8.72	81.209	

In questo caso la capacità è leggermente cresciuta e non si sono avute ulteriori deformazioni del contenitore rispetto a quelle rilevate nella prima prova.

Sulla base di questi risultati si è quindi scelto per le celle a disposizione un valore di corrente continuativa di lavoro pari a 30 A e con esso sono state eseguite le prove di caratterizzazione.

La Figura 6 mostra l'impostazione al ciclatore delle prove di caratterizzazione.

Gestione ciclatore per prove su batterie

File Profili Speciali Info!

**Profilo di lavoro**

Descrizione breve  
 Descrizione estesa

Batteria  
 Marca

Limiti di funzionamento

Limiti di tensione		Corrente massima	
Minima	2.0 V	Carica	100.0 A
Nel profilo	2.5 V	Nel profilo	30.0 A
Massima	4.0 V	Scarica	100.0 A
Nel profilo	3.8 V	Nel profilo	30.0 A

Temperatura  
 Massima 150.0 °C

Caratteristiche della fase

Tipologia	A	V / W	Reg D	Tempo	Capacità	Tensione	Corrente	Rampa	Allarme ext
1			2s	10s					
2	30.0A		10 r/sec	10s	100.0Ah	2.5V min			
3	30.0A		30s	12600s	100.0Ah	2.5V min			
4			150s	1800s					
5	30.0A		10 r/sec	10s	100.0Ah	3.8V max			
6	30.0A max	3.8V	30s	14400s	100.0Ah		1.0A min		
7			150s	1800s					

Condizioni di fine fase

Microciclo: Nessun microciclo attivo

Capacità

Carica	279.961 Ah	Carica	988.7 Wh
Scarica	267.760 Ah	Scarica	841.3 Wh
<b>Totale</b>	<b>12.201 Ah</b>	<b>Totale</b>	<b>147.3 Wh</b>

Aggiorna

Bilancio energetico

3 di 5

PAUSA

Termine: 1800 sec

Durata 699.2 s

3.68 V  
 0.31 A  
 PT-100  
 55.9 °C  
 Temperatura  
 21.4 °C

Potenza 0.00 kW  
 Capacità 0.000 Ah  
 Energia 0.0 Wh

In funzione  
 Allarme ext

Imposta... Go STOP

7 Ago 2014  
 14:27:50

by ELTRA

Figura 6. Impostazione della prova di caratterizzazione a 30 A

### 2.3 Prove di caratterizzazione

Le prove di caratterizzazione hanno permesso di individuare le condizioni delle celle giunte in Enea: come detto precedentemente ognuna di esse ha una storia di vita diversa e non sono stati applicati criteri omogenei per il loro ritiro dai veicoli.

Le prove di caratterizzazione sono state utilizzate in questa ricerca per definire lo stato delle celle e per determinare le caratteristiche di un ciclo di lavoro che esse possano eseguire senza subire un veloce degrado delle loro prestazioni: in un'applicazione reale le prove saranno utili anche per la costruzione di moduli i cui componenti abbiano caratteristiche omogenee tra di loro.

L'impostazione delle prove è quella mostrata precedentemente: per ogni cella sono stati eseguiti cinque cicli standard di carica/scarica alla corrente 'base' di 30 A, sono state analizzate in totale cinque celle. Si è deciso di caratterizzare anche la cella 11100612504 che era stata sottoposta ai cicli da 45 A (Tabella 3), i risultati sono riportati nelle Tabelle 7 e 8.

**Tabella 7. Prova di caratterizzazione su cella 12011500035**

18/07/14- FLT-LFMP 90 Ah 12011500035				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	6.61	82.41	1.03
1 - carica	30	7.44	84.91	
2 - scarica	30	6.73	81.96	1.03
2 - carica	30	7.54	84.04	
3 - scarica	30	6.49	81.76	1.02
3 - carica	30	7.49	83.72	
4 - scarica	30	6.54	81.71	1.02
4 - carica	30	7.50	83.72	
5 - scarica	30	7.05	81.76	1.02
5 - carica	30	7.53	83.72	

**Tabella 8. Prova di caratterizzazione su cella 11100612504**

21/07/14- FLT-LFMP 90 Ah 11100612504				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	9.87	5.424	/
1 - carica	30	11.11	80.25	
2 - scarica	30	10.70	72.50	1.08
2 - carica	30	11.24	78.11	
3 - scarica	30	10.23	74.14	1.03
3 - carica	30	11.25	76.39	
4 - scarica	30	10.25	73.75	1.03
4 - carica	30	11.25	75.82	
5 - scarica	30	9.04	73.38	1.03
5 - carica	30	11.29	75.44	

**Tabella 9. Prova di caratterizzazione su cella JMZJJA00082**

23/07/14- FLT-LFMP 90 Ah JMZJJA00082				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	7.01	86.47	1.04
1 - carica	30	6.21	89.57	
2 - scarica	30	6.46	87.75	1.02
2 - carica	30	7.48	89.55	
3 - scarica	30	7.72	87.48	1.02
3 - carica	30	8.71	89.38	
4 - scarica	30	7.76	87.15	1.02
4 - carica	30	7.49	89.05	
5 - scarica	30	7.78	86.87	1.02
5 - carica	30	8.61	88.82	

**Tabella 10. Prova di caratterizzazione su cella 12011500160**

14/07/28- FLT-LFMP 90 Ah -12011500160				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	6.30	79.65	1.03
1 - carica	30	7.46	82.4	
2 - scarica	30	6.97	79.43	1.03
2 - carica	30	7.48	82.20	
3 - scarica	30	6.54	79.40	1.03
3 - carica	30	7.44	81.95	
4 - scarica	30	6.86	79.19	1.02
4 - carica	30	7.87	80.87	
5 - scarica	30	7.33	79.11	1.03
5 - carica	30	7.52	81.42	

**Tabella 11. Prova di caratterizzazione su cella 11080512427**

04/08/14- FLT-LFMP 90 Ah -11080512427				
Ciclo	Corrente	Res int	Ah	Ahcar/Ahsc
1 - scarica	30	9.71	78.13	1.06
1 - carica	30	9.96	83.18	
2 - scarica	30	8.37	80.28	1.02
2 - carica	30	9.98	81.96	
3 - scarica	30	9.64	79.18	1.03
3 - carica	30	10.03	81.18	
4 - scarica	30	8.62	79.15	1.03
4 - carica	30	11.32	81.37	
5 - scarica	30	8.83	79.37	1.03
5 - carica	30	10.03	81.62	

Le prove hanno messo in evidenza una sostanziale uniformità di caratteristiche delle celle, le quali sono generalmente dotate di una capacità residua compresa tra il 78% e l'88% di quella nominale, la resistenza interna risulta essere molto maggiore della nominale (1,8 mΩ).

## 2.4 Costruzione dei cicli di lavoro per le prove vita

Lo scopo del lavoro è quello di stimare la vita residua delle batterie laddove esse vengano riutilizzate in un'applicazione stazionaria legata alla rete elettrica.

Il lavoro fatto finora ha permesso di verificare la congruità delle caratteristiche delle celle e le prestazioni, in termini di corrente continuativa e di picco, che gli si possono richiedere senza danneggiarle in breve tempo: tali correnti sono state fissate ai valori di 30 A e 90 A.

Le applicazioni che si possono considerare per un accumulo in rete sono nei casi estremi di potenza o di energia: nel primo caso l'accumulo dovrà erogare correnti elevate per un tempo limitato, nel secondo invece correnti saranno limitate, ma il tempo sarà lungo. In un accumulo le correnti vengono considerate 'elevate' o 'limitate' in funzione del C-rate delle stesse, ovvero il rapporto tra il valore della corrente e la capacità nominale della cella o del modulo.

Nel caso del 'Second Life', dal momento che si stanno trattando celle degradate, il valore della corrente 'impulsiva' ed il tempo per il quale essa potrà essere erogata o assorbita non potrà comunque essere elevato, per cui per un utilizzo in potenza questo parametro va ben individuato dal progettista.

Nel presente lavoro anche la corrente di 90 A, individuata come impulsiva per le celle a disposizione, è in realtà stata scelta derivandola da prove di carica e scarica complete.

Lo studio è stato svolto con l'idea di considerare un reimpiego delle celle su cicli di energia: l'idea è quella di considerare la cella come facente parte di un accumulo legato ad una macchina operatrice ed a un carico costante, la macchina opera in modo periodico, il carico invece assorbe una potenza costante, durante le pause di lavoro le batterie si ricaricano.

Le prove di caratterizzazione sono state sviluppate pensando a questo tipo di applicazione nella quale la profondità di scarica è molto elevata, ma la potenza richiesta alla batteria molto bassa.

Questa tipologia di funzionamento può essere associata a quella di un carro ponte (alza un carico e lo sposta per poi riabbassarlo), una pompa (con il transitorio di avviamento ed il funzionamento a regime) ed anche quella di macchine legate a produzioni in serie (ad es. un avvitatore + un nastro trasportatore).

Il ciclo che ne esce è quindi molto semplice, ma adatto a caratterizzare una vasta serie di applicazioni.

Sono state realizzate due diverse versioni del ciclo, denominate 'Pro' e 'Light': la versione 'Pro' prevede un picco di corrente di 90 A mantenuto per tre minuti ed una corrente di carica/scarica continuativa di 30 A, mentre la 'Light' utilizza una corrente di picco di 30 A ed una di carica/scarica di 15 A. Testando due celle distinte ma di caratteristiche paragonabili tra di loro è possibile analizzare l'effetto di un dimezzamento della corrente continuativa di scarica sulla durata di vita dell'accumulo.

### 2.4.1 Ciclo di lavoro 'Pro'

La Tabella 12 riporta le caratteristiche del ciclo di prova 'Pro'.

**Tabella 12. Ciclo di lavoro 'Pro'**

Fase	Valore	Durata	Condizione limite
Pausa		2 s	
Scarica I costante	90 A	180 s	$V_{cella} \leq 2,5 \text{ V}$
Pausa		30 s	
Scarica I costante	30 A		$V_{cella} \leq 2,5 \text{ V}$
Pausa			
Carica I costante	30 A		$V_{cella} \geq 3,8 \text{ V}$
Carica V costante	3.8 V		$I \leq 3 \text{ A}$
Pausa		1800 s	

La Figura 7 ne mostra l'impostazione al ciclatore.

Profilo di lavoro - BattLFMP90Ah-life.pro

Descrizione breve  
Descrizione estesa

Limiti di funzionamento

Limiti di tensione  
Minima 2.0 V Nel profilo 2.5 V  
Massima 4.0 V Nel profilo 3.8 V

Corrente massima  
Carica 100.0 A Nel profilo 30.0 A  
Scarica 100.0 A Nel profilo 90.0 A

Batteria  
Marca

Temperatura  
Massima 150.0 °C

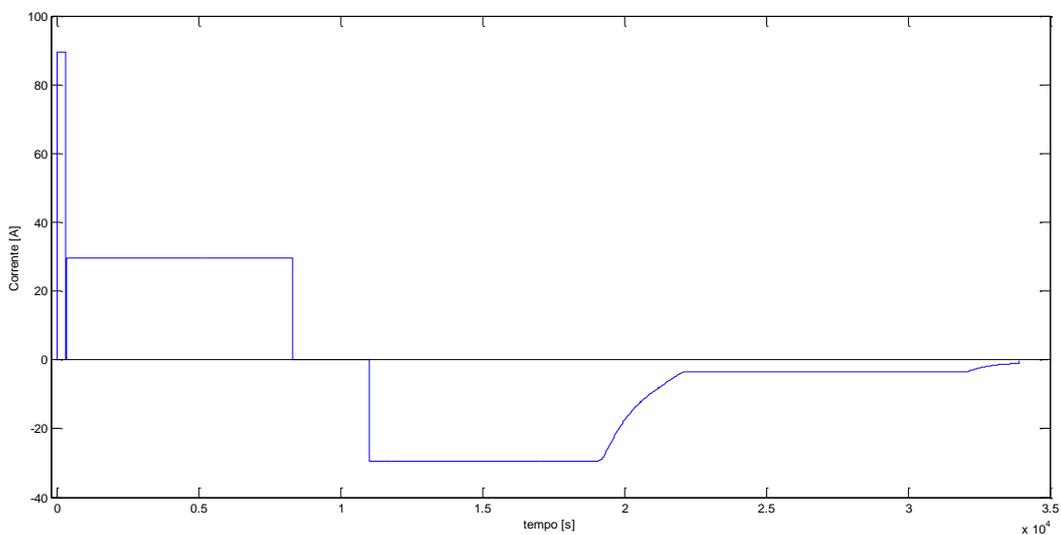
Caratteristiche della fase			Condizioni di fine fase						
Tipologia	A	V / W	Reg.D	Tempo	Capacità	Tensione	Corrente	Rampa	Allarme ext
1	Pausa		2s	10s					
2	Scarica I cost.	90.0A	10 r/sec	10s	5.0Ah	2.5V min			
3	Scarica I cost.	90.0A	10s	170s	5.0Ah	2.5V min			
4	Pausa		10 r/sec	5s					
5	Pausa		5s	25s					
6	Scarica I cost.	30.0A	10 r/sec	10s	100.0Ah	2.5V min			
7	Scarica I cost.	30.0A	30s	12600s	100.0Ah	2.5V min			
8	Pausa		10 r/sec	10s					
9	Pausa		150s	1790s					
10	Carica I cost.	30.0A	10 r/sec	10s	100.0Ah	3.8V max			
11	Carica V cost.	30.0A max 3.8V	30s	14400s	100.0Ah		1.0A min		
12	Pausa		10 r/sec	10s					
13	Pausa		150s	1790s					

Microciclo Nessun microciclo attivo Modifica

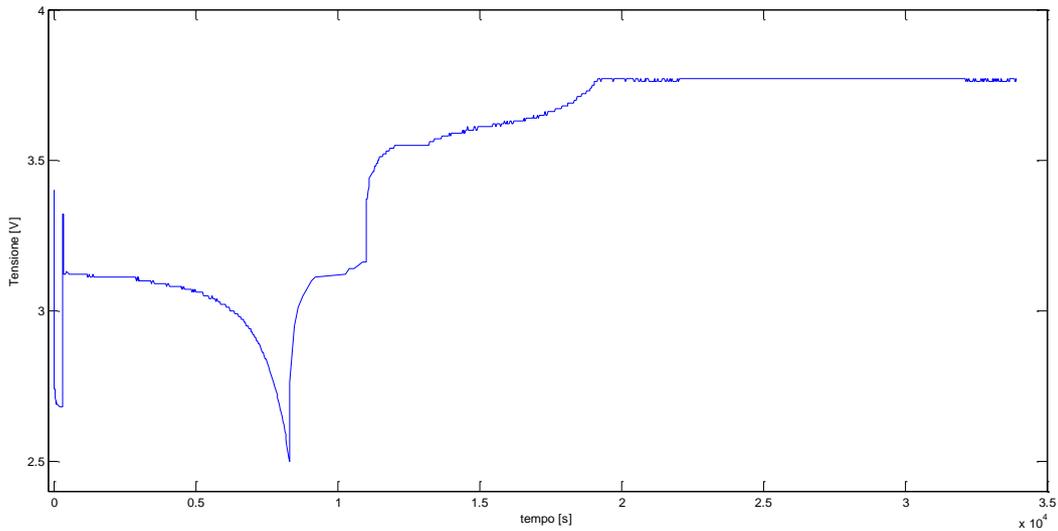
23 Set 2014 12:05:50

Figura 7. Impostazione del ciclo di lavoro 'Pro'

Le Figure 8 e 9 riportano un dettaglio dell'andamento della corrente e della tensione nel ciclo 'Pro' registrati durante la prova vita.



**Figura 8. Corrente nel ciclo di lavoro 'Pro'**



**Figura 9. Tensione di cella nel ciclo di lavoro 'Pro'**

Per il ciclo di lavoro 'Pro' ci si aspetta una potenza massima erogata di 250 W e un'energia erogata massima di 200 Wh con un rapporto di 1,25 W/Wh.

#### 2.4.2 Ciclo di lavoro 'Light'

La Tabella 13 riporta le caratteristiche del ciclo 'Light'.

**Tabella 13. Ciclo di lavoro 'Light'**

Fase	Valore	Durata	Condizione limite
Pausa		2 s	
Scarica I costante	30 A	180 s	Vcella <= 2.5 V
Pausa		30 s	
Scarica I costante	15 A		Vcella <= 2.5 V
Pausa			
Carica I costante	15 A		Vcella >= 3.8 V
Carica V costante	3.8 V		I <= 1.5 A
Pausa		1800 s	

La Figura 10 riporta la schermata del ciclatore con l'impostazione del ciclo 'Light'.

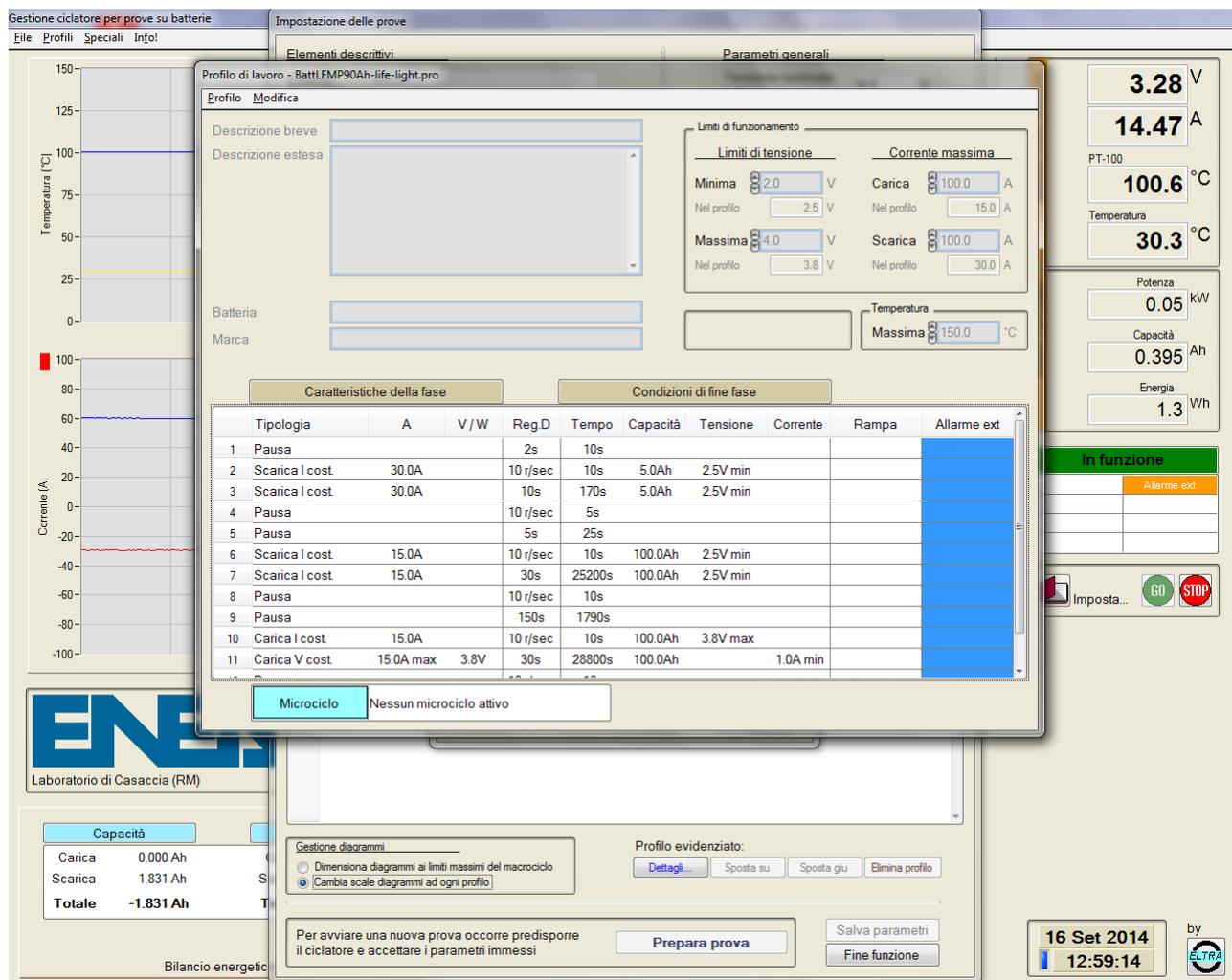
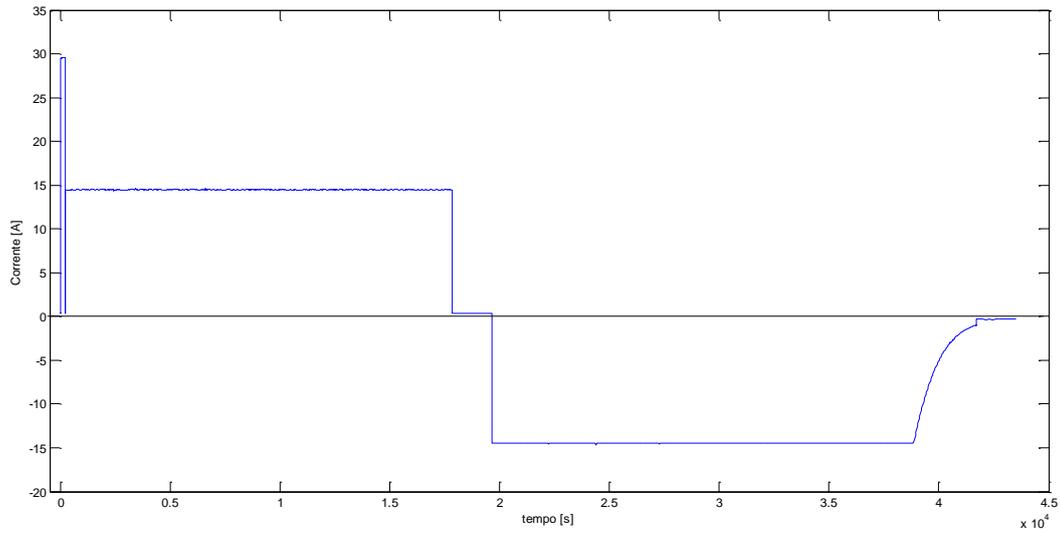
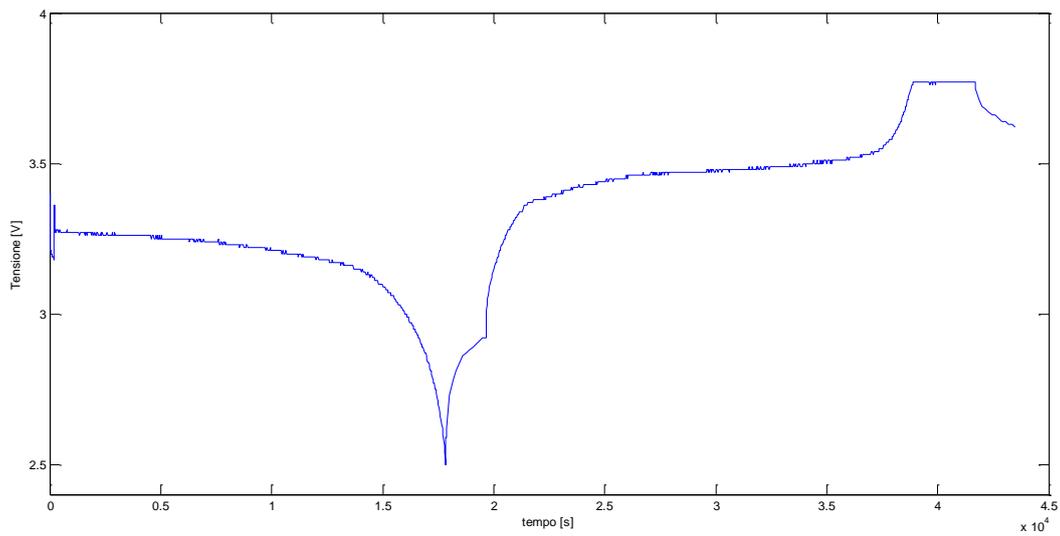


Figura 10. Impostazione del ciclo di lavoro 'Light'

Le Figure 11 e 12 riportano un dettaglio dell'andamento della corrente e della tensione nel ciclo 'Light' registrati durante la prova vita.



**Figura 11. Corrente nel ciclo di lavoro 'Light'**



**Figura 12. Tensione di cella nel ciclo di lavoro 'Light'**

Per il ciclo di lavoro 'Light' ci si aspetta una potenza massima erogata di 95 W e un'energia erogata massima di 250 Wh con un rapporto di 0,38 W/Wh.

## 2.5 Caratterizzazione dei risultati, parametri d'interesse

Per valutare le prestazioni delle celle non si sceglie di sottoporle ad un ciclo standard dopo un intervallo prefissato di cicli di lavoro ma, vista la struttura dei cicli di test che si sono costruiti, si sceglie di valutare i seguenti parametri ad ogni loro esecuzione:

1. Capacità scaricata
2. Capacità ricaricata
3. Rendimento amperometrico
4. Rendimento energetico

Il rendimento amperometrico è il rapporto tra la capacità totale scaricata e quella ricaricata, il rendimento energetico è invece il rapporto tra le energie totali scaricate e ricaricate.

Il rendimento energetico è un parametro fondamentale per giudicare la convenienza dell'adozione di un sistema di accumulo: infatti la sua adozione ha un costo che può essere giustificato solo in termini di vita operativa e risparmio energetico, il dato è ancora più importante se si pensa di utilizzare il sistema di accumulo nella compravendita di energia in una rete elettrica [2].

## 2.6 Risultati

### 2.6.1 Ciclo di lavoro 'Pro'

La prova è stata eseguita sulla cella 11100612504 la cui caratterizzazione iniziale è mostrata in Tabella 8: la cella non presentava deformazioni del case e la sua capacità residua nel test di caratterizzazione è andata aumentando, raggiungendo il 90% di quella nominale.

Anche durante il test vita la capacità è andata inizialmente aumentando, partendo da un valore iniziale di 61 Ah fino a giungere ad uno massimo di 71 Ah, per poi iniziare a scendere.

Il test è stato interrotto quando la capacità residua in scarica della cella si è ridotta a 23 Ah (25 % della nominale): questo è avvenuto dopo 75 cicli di prova, alla fine del test la geometria della cella era profondamente deformata.

La Figura 13 mostra la deformazione del case comparandolo con uno di una cella integra.



Figura 13. Deformazione del contenitore della cella in prova comparato con uno di riferimento

Di seguito viene mostrata la deformazione utilizzando delle linee di riferimento.



Figura 14. Deformazione del contenitore della cella in prova

La Figura 15 mostra l'andamento delle capacità in carica e scarica della cella al variare del numero dei cicli di lavoro.

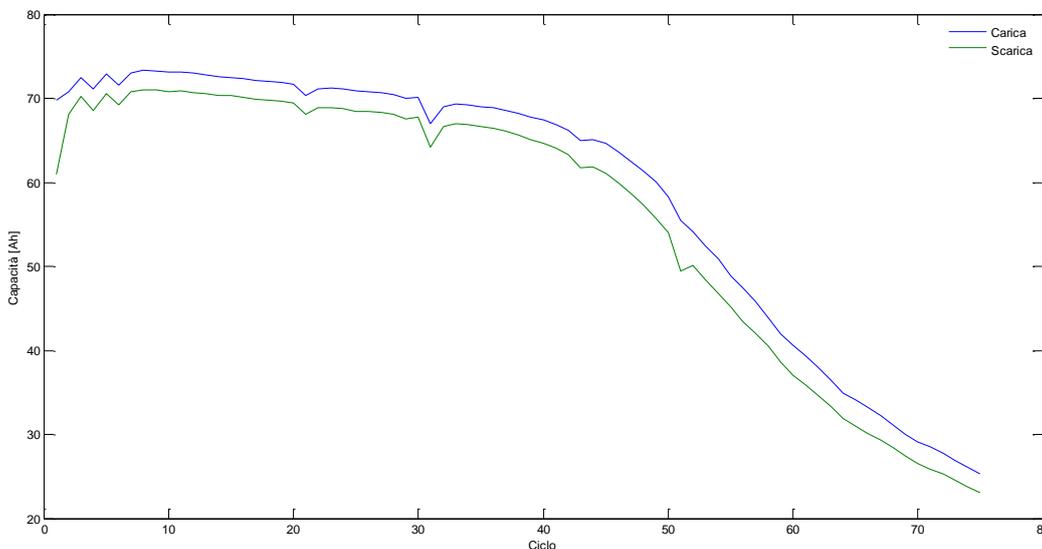


Figura 15. Andamento delle capacità durante il ciclo di lavoro 'Pro'

La Figura 16 mostra che dopo un 'transitorio' iniziale in cui la cella ha acquisito capacità, si sono avuti altri 38 cicli in cui essa è diminuita in modo limitato, successivamente invece la capacità è scesa in modo molto più accentuato.

Associando la riduzione della capacità con il degrado della cella si può osservare come è possibile distinguere tre diverse fasi di degrado approssimabili con tre spezzate: nella prima la velocità di degrado è contenuta (fase 1) nella seconda aumenta (fase 2) e successivamente torna, sia pure in modo limitato, a diminuire (fase 3).

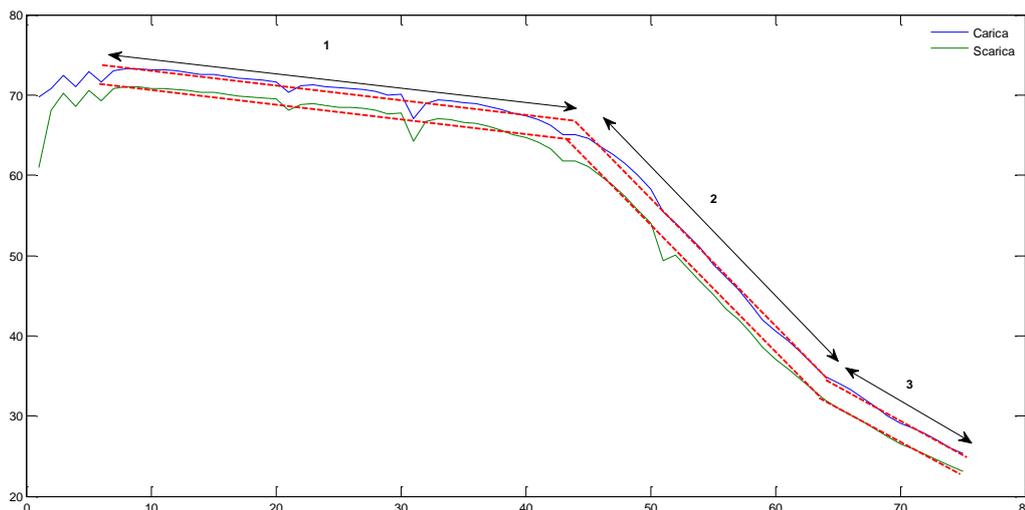


Figura 16. 'Velocità di degrado'

L'esistenza della fase 3 è giustificata dal fatto che in essa la cella non è più in grado di erogare la corrente di picco 90 A richiesta dal ciclo: appena ci si prova, la tensione scende sotto il livello minimo di lavoro e si passa alla fase di scarica a corrente costante. Quindi l'apparente diminuzione della velocità di degrado della cella è legata solo al fatto che questa non riesce più ad assicurare le prestazioni richieste dal ciclo di lavoro. Il grafico in Figura 17 riporta invece gli andamenti dei rendimenti amperometrico ed energetico.

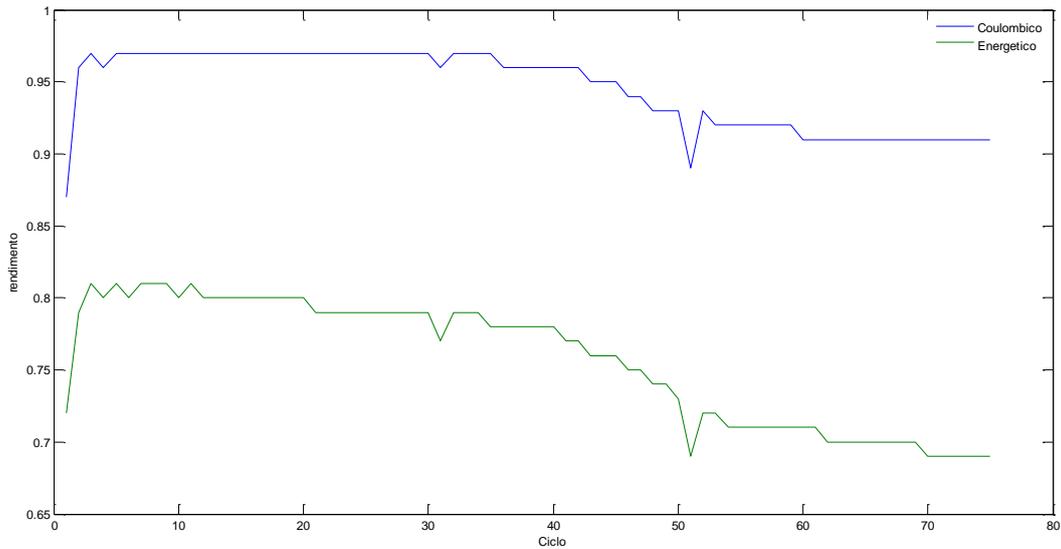


Figura 17. Rendimenti nel ciclo 'Pro'

Il rendimento amperometrico si mantiene molto alto durante tutta la prova, oscillando tra un valore massimo di 0.97 ed un minimo di 0.87, mentre quello energetico oscilla tra un massimo di 0.81 ed un minimo di 0.69, anche in questo caso si possono distinguere le tre 'fasi' viste precedentemente.

Il rendimento energetico è legato al quadrato della corrente ed al valore della resistenza interna di cella: in generale se si considera che le celle vengono utilizzate per una applicazione di 'Second Life' è normale aspettarsi che le loro resistenze interne siano molto alte rispetto a quelle nominali e di conseguenza anche i rendimenti saranno inferiori a quelli che ci si aspetterebbe, a parità di ciclo di lavoro, da una integra.

### 2.6.2 Ciclo di lavoro 'Light'

Al momento della stesura di questo testo la prova vita sul ciclo di lavoro 'Light' è ancora in fase di esecuzione, finora sono stati completati undici cicli e da essi si possono trarre alcune utili indicazioni.

Il ciclo Light è stato eseguito sulla cella 12011500182 la cui caratterizzazione è riportata nelle Tabelle 4 e 5: la prima cosa che si osserva è che nei primi undici cicli, la capacità della cella non è cambiata.

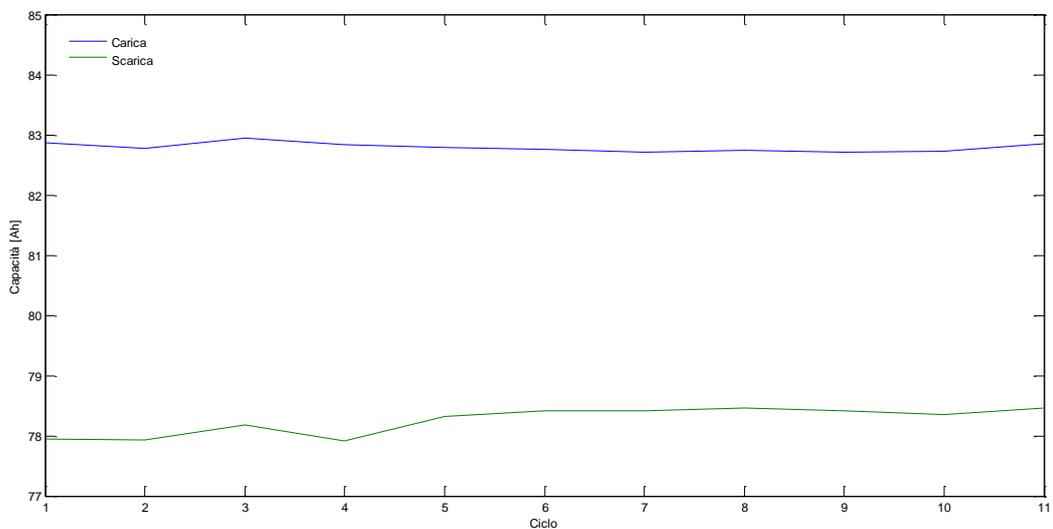


Figura 18. Andamento delle capacità durante il ciclo di lavoro 'Light'

A differenza del caso del ciclo 'Pro' qui non si è avuto il 'transitorio' di avviamento in cui la capacità cresceva, esaminando le Tabelle 4-5 si evince però che la cella ha iniziato la prova vita partendo già dalla massima capacità residua.

Il rapporto amperometrico rimane costante e simile a quello trovato per il caso del ciclo 'Pro', questo risultato era prevedibile anche osservando i risultati di tutte le prove di caratterizzazione eseguite nello studio (Tabelle 1-11).

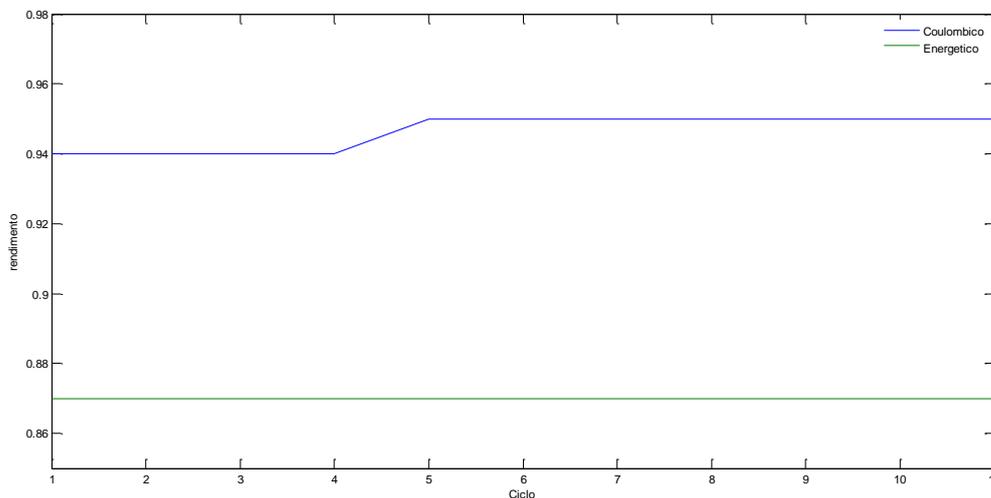


Figura 19. Rendimenti nel ciclo 'Light'

Il rendimento energetico nel ciclo 'Pro' ha avuto un valore massimo di 0.8, mentre nel ciclo 'Light' è salito a 0.87, questo è dovuto alla riduzione della corrente di lavoro: infatti, le perdite per effetto Joule sono proporzionali al quadrato della corrente di lavoro.

La riduzione della corrente di lavoro, e quindi della densità di corrente cui è sottoposta la cella, comporta la diminuzione delle perdite per effetto Joule (e quindi della dispersione di calore): ciò fa pensare che il ciclo 'Light' possa garantire una vita della cella molto maggiore di quella trovata con il ciclo 'Pro'.

### 3 Conclusioni

Il concetto di 'Second life', legato al riutilizzo di celle di moduli di batterie considerati esausti per una determinata applicazione (in genere si parla di moduli per veicoli elettrici), ma adatti ad altri possibili usi, può portare a un risparmio economico che giustifica una ricerca approfondita sulla sua fattibilità.

Il presente lavoro ha approfondito alcune tematiche legate a questa ricerca: in particolare si è evidenziato che è necessario caratterizzare le condizioni della cella o del modulo per individuare delle correnti di lavoro che non portino a un degrado troppo veloce delle prestazioni dell'accumulo e che il tempo di vita del sistema di accumulo nell'applicazione considerata deve essere tale da giustificare il costo d'investimento necessario per il suo ricondizionamento.

Per stimare il tempo di vita in una specifica applicazione occorre eseguire dei test su cicli di lavoro che la schematizzino. Quelli presentati in questo studio utilizzano l'accumulo come riserva di energia e non di potenza: questa scelta non è solo legata alle caratteristiche del particolare modello di cella preso in considerazione, ma nasce dall'idea che è difficile definire la corrente di picco di una cella degradata e che, in generale, essa presenterà un'elevata resistenza interna e se utilizzata in applicazioni di potenza, lavorerà in condizioni di bassa efficienza e con un'aspettativa di vita limitata.

Lo studio ha presentato i risultati di una prova vita completa eseguita sul ciclo 'Pro' e quelli parziali relativi al ciclo 'Light': quando saranno disponibili i risultati finali della prova su quest'ultimo ciclo sarà possibile metterli in relazione con i primi e cercare di approfondire il tema della stima della vita delle celle eseguita su cicli aventi caratteristiche simili ai due analizzati.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Massimo Ceraolo, Romano Giglioli, “Procedure di prova per la determinazione della capacità residua in termini di ‘second life’ degli accumulatori al Li delle auto elettriche”, Report RdS/2012/252.
2. M. Brocco, E. Calò, A. Lucci, M. Pasquali, “Analisi costi e benefici sull’introduzione di sistemi di accumulo ad idrogeno e Flow Battery nella rete elettrica Italiana”, Report RdS/2013/255.