



Ricerca di Sistema elettrico

Prosecuzione delle prove di "second life" su celle litio-ione: approfondimento ad una applicazione stazionaria

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci

PROSECUZIONE DELLE PROVE DI “SECOND LIFE” SU CELLE LITIO-IONE: APPROFONDIMENTO AD UNA APPLICAZIONE STAZIONARIA

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema Elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Analisi sperimentali e validazioni di sistemi di accumulo per una tramvia leggera e per la “second life” e l'invecchiamento di celle litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREMESSA	5
2.2 CARATTERISTICHE DELLE CELLE	6
2.3 SINTESI DEI CICLI DI LAVORO PER LE PROVE VITA	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CICLI DI PROVA.....	12
2.5 IMPOSTAZIONE ED ESECUZIONE DELLE PROVE VITA	13
2.6 ANALISI DEI RISULTATI	16
2.7 UTILIZZO DELLE CELLE PER UNA APPLICAZIONE STAZIONARIA.....	18
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	19

Sommario

Il presente studio riprende e prosegue le attività sperimentali di prova di celle al litio descritte nel report RdS/PAR2013/190 "Analisi sperimentali per la "second life" di celle litio-ione" [1] della Ricerca di Sistema Elettrico, in cui furono sviluppati dei cicli di prova per l'esecuzione di un test di vita su celle da trazione elettrica destinate ad un secondo utilizzo, dopo essere state ritirate dall'impiego su veicoli elettrici a causa della perdita delle loro caratteristiche iniziali, non più compatibili con le applicazioni nei veicoli.

La "second life" consiste nel riutilizzo di questo tipo di celle, prevalentemente in applicazioni stazionarie: affinché ciò sia possibile occorre identificare le nuove caratteristiche delle celle degradate e la loro durata di vita in tali applicazioni. In alternativa, è possibile ribaltare il ragionamento ed individuare delle applicazioni compatibili con una durata delle celle che risulti economicamente accettabile.

Nel report precedente fu caratterizzato un particolare modello di cella da trazione e vennero sviluppati per esso due cicli rappresentativi di possibili applicazioni stazionarie, aventi una struttura di base identica, ma differenti correnti di lavoro, e si riportarono i risultati della prova vita di "second life" realizzata sottoponendo il campione al primo dei due cicli, mentre la prova relativa al secondo ciclo alla data di redazione del report era ancora nella fase iniziale.

Nello studio attuale si proseguono le prove con il secondo ciclo, a completamento del lavoro della precedente annualità, inoltre si sviluppa e si prova un terzo ciclo di test ed infine si presentano e confrontano i risultati delle tre sperimentazioni complessivamente eseguite.

1 Introduzione

Nel report RdS/PAR2013/190 “Analisi sperimentali per la “second life” di celle litio-ione” della Ricerca di Sistema Elettrico [1] viene affrontato il problema del riutilizzo di celle al Litio destinate all’autotrazione, ma ormai inadatte a tale compito a causa del degrado delle loro prestazioni. Dato che, in genere, queste celle possiedono una elevata capacità residua, nasce l’idea di impiegarle in utilizzi stazionari, specie se di tipo residenziale.

Affinché questa operazione abbia senso dal punto di vista economico occorre valutare le nuove prestazioni delle celle e la loro durata di vita nell’applicazione di destinazione, in quanto il riutilizzo della cella richiede un investimento economico, sia nella composizione di un nuovo modulo batterie configurato secondo le esigenze del nuovo impiego, che nello sviluppo dell’elettronica di controllo.

L’ENEA e l’Università di Pisa hanno avviato degli studi [2] [3] volti ad analizzare in quali condizioni sia conveniente il reimpiego delle celle per un secondo utilizzo. Questa valutazione può essere fatta solo caratterizzando le nuove prestazioni delle batterie e stimando la durata della loro vita nell’applicazione considerata. Il report [1] mostra come, attraverso l’esecuzione di gradini di corrente di breve durata e cicli standard, sia possibile caratterizzare le celle al fine di individuare quelle idonee per essere avviate alla sperimentazione di “second life”. Il suddetto documento illustra anche come sono stati sviluppati due cicli di test, denominati ciclo “Pro” e ciclo “Light”, per identificare delle possibili applicazioni stazionarie compatibili con il buon funzionamento delle celle selezionate ed infine riporta il risultato della prova vita relativa al ciclo “Pro” e il risultato parziale di quella relativa al ciclo “Light”, giacché essa si trovava ancora nella fase iniziale alla data di redazione del report. Il presente lavoro riprende l’esecuzione della prova vita secondo il ciclo “Light” ed amplia lo studio presentando lo sviluppo di un nuovo ciclo di test, caratterizzato da livelli di corrente intermedi rispetto ai due cicli precedenti. Nella parte finale del documento, vengono confrontati i risultati ottenuti nei tre casi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Premessa

L’ENEA ha impostato l’attività di ricerca sulla “second life”, partendo da celle da autotrazione ritirate dai veicoli, ma adatte ad un secondo utilizzo di tipo stazionario, messe a disposizione dalla Società FIB S.r.l. (Fabbrica Italiana Accumulatori, FIB, ex FAAM).

Non è stato utilizzato, da parte della suddetta Società, un criterio uniforme per il ritiro delle celle e non è nota la storia di vita delle stesse. Ciò ha portato alla necessità, da parte ENEA, di doverle caratterizzare preliminarmente. Il programma di lavoro è stato il seguente:

- caratterizzare le celle;
- ridefinirne le prestazioni individuando un valore di corrente massima ed uno di corrente continuativa tali da non comportare un immediato degrado delle caratteristiche [individuate](#);
- ipotizzare una possibile applicazione delle celle in ambito stazionario, ove il caso d’uso diviene quello in cui più celle sono tra loro connesse per costituire moduli batterie, e definire dei cicli di lavoro rappresentativi dell’applicazione, seppur in modo schematico. A parità di struttura di base, i cicli di lavoro saranno caratterizzati da correnti impulsive e continuative diverse, pertanto i campioni di celle che saranno testati secondo tali cicli avranno durate di vita diverse;
- eseguire i test di vita ed analizzare i risultati.

Mantenendo la stessa struttura base del ciclo, ma cambiando le correnti a cui le celle vengono sottoposte, è possibile pensare di istituire un confronto tra i risultati di più prove vita, che può far stimare la risposta a condizioni di impiego che si collochino in posizioni intermedie tra quelle analizzate.

Anche se l’approccio può sembrare da laboratorio, in realtà esso è generalizzabile ad una vera applicazione di “second life”: basta individuare “classi” di cicli di riferimento e lavorare su di esse.

Avendo a disposizione un buon database di prove è possibile pensare di stimare con precisione la vita attesa su diversi tipi di applicazioni, anche con caratteristiche intermedie a quelle delle applicazioni presenti nel database stesso (e quindi cicli base diversi da quelli utilizzati per le prove).

Questo modo di operare richiederebbe, per una maggiore affidabilità delle stime, l'onere da parte del fornitore di adottare un criterio omogeneo per il ritiro delle celle dalla loro applicazione primaria.

Le celle utilizzate per le prove sono del tipo litio-ioni con tecnologia catodica LFMP (litio ferro fosfato manganese) ad anodo in grafite. Per completezza di analisi, bisognerebbe estendere lo studio alle tecnologie di chimiche diverse disponibili sul mercato e confrontare i risultati.

2.2 Caratteristiche delle celle

Rimandando per maggior dettaglio al documento di report della precedente annualità, si riportano in Tabella 1 le principali caratteristiche delle celle LFMP90Ah messe a disposizione dalla Società FIB S.r.l.. Tali caratteristiche devono intendersi riferite allo stato di celle nuove di fabbrica, quindi prima ancora di essere impiegate nell'applicazione veicolare.

Tabella 1. Principali caratteristiche delle celle

Capacità nominale	90 Ah
Tensione di esercizio	2.5 ÷ 3.8 V
Corrente di carica massima	3C
Corrente di scarica massima	3C
Corrente di carica standard	0.3C ÷ 0.8C
Corrente di carica raccomandata	0.2C ÷ 0.5C
Resistenza interna	≤ 1.8 mΩ
Numero di cicli vita @ 80% DOD	≥ 1500
Temperatura involucro	≤ 135 °C
Temperatura di esercizio in carica	0 ÷ +65 °C
Temperatura di esercizio in scarica	-20 ÷ +65 °C
Autoscarica mensile	≤ 3%
Peso	2.8 kg ± 100 g
Dimensioni	126 x 55 x 234 mm
Energia specifica	90 ÷ 100 Wh/kg
Potenza specifica	800 W/kg

Ognuna delle celle testate è identificata con il numero progressivo attribuitole dal costruttore. La Figura 1 mostra una delle celle in prova.

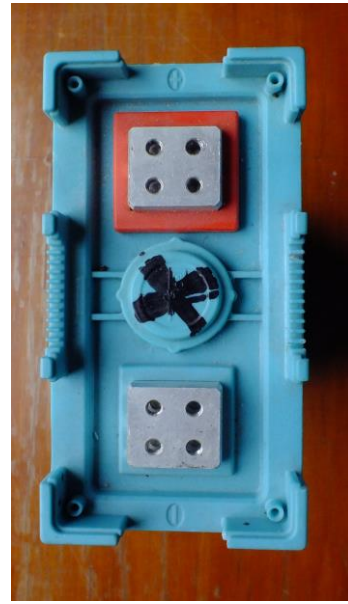


Figura 1. Cella in prova: profilo (sinistra) e poli (destra)

Il metodo utilizzato per caratterizzare le celle è stato quello di eseguire dei cicli di carica e scarica ad una determinata corrente 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 è stata stabilita una nuova corrente di lavoro per la prova successiva. In Figura 2 è mostrata l'impostazione al ciclatore di una prova standard usata per la caratterizzazione e la selezione delle celle da destinare successivamente alla prova vita: si realizzano due cicli di carica e scarica con una corrente continuativa di 90 A e, successivamente, un ulteriore ciclo di carica e scarica con un'intensità di corrente pari a 45 A.

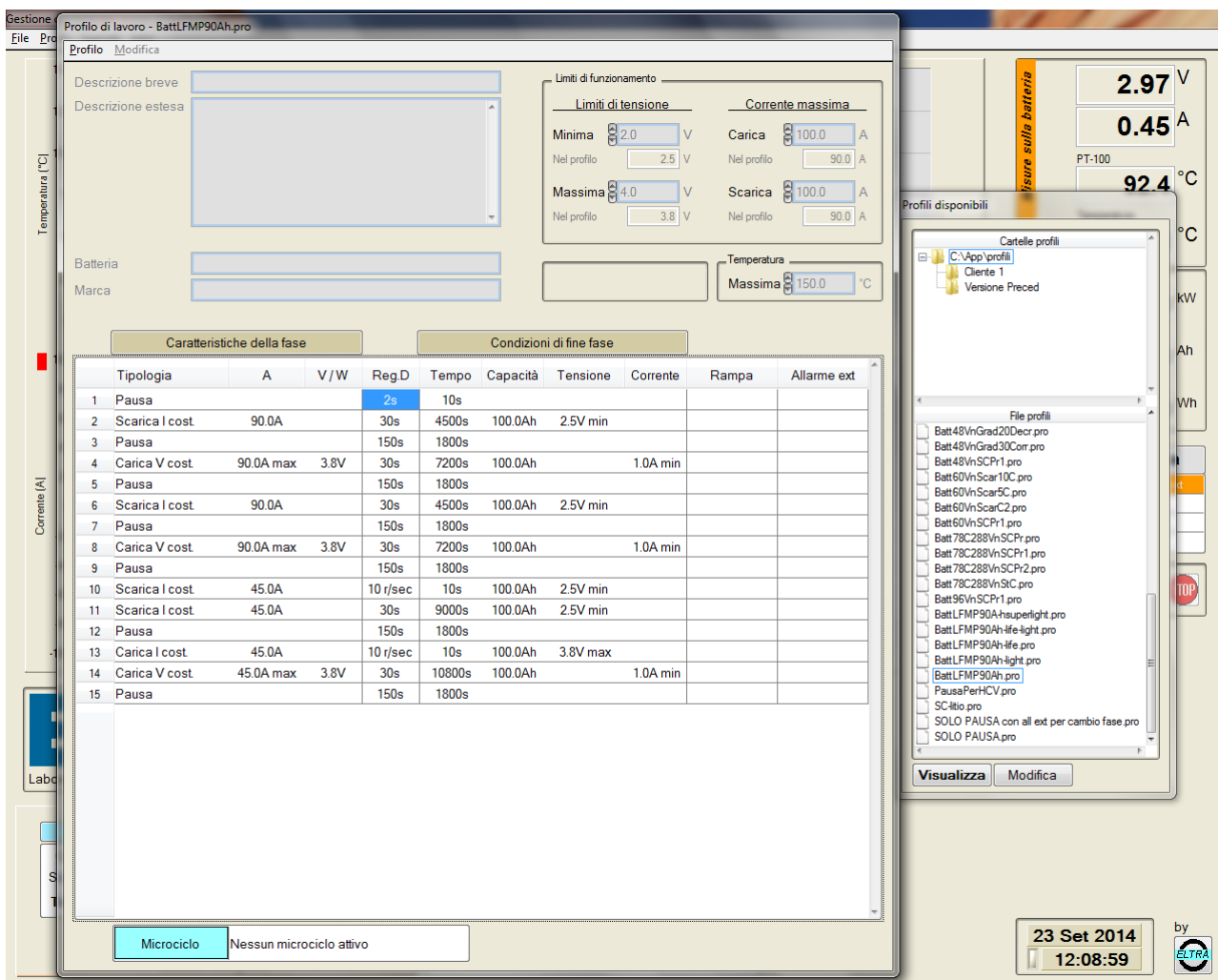


Figura 2. Impostazione al ciclatore della prova di caratterizzazione

Le prove di caratterizzazione, riportate in [1], hanno permesso di stabilire che le caratteristiche delle celle fornite dalla FIB S.r.l. sono uniformi: esse presentano una capacità residua che ha una variazione compresa tra il 78% e l’88 % del valore nominale. Le correnti di lavoro, impulsive e continuative, che le celle possono sopportare senza subire un veloce degrado delle prestazioni, sono rispettivamente 90 A e 30 A. Sulla base di questi risultati sono state impostati i cicli per il test di vita.

2.3 Sintesi dei cicli di lavoro per le prove vita

La prima cosa da stabilire per la “second life” è che l’utilizzo delle batterie deve essere fatto in energia, nell’intento di utilizzare al massimo la capacità residua senza provocare un degrado veloce delle prestazioni della cella: nella sua versione più semplice, un ciclo di prova per le celle considerate potrebbe consistere nell’erogazione di una corrente costante fino alla scarica completa della cella, una pausa ed una successiva ricarica ad un valore di corrente non superiore a quello utilizzato in scarica.

Un profilo simile si potrebbe adattare ad un modulo batterie che assolva la funzione di riserva di energia, associato ad una rete elettrica ed eventualmente ad un sistema di generazione di tipo rinnovabile.

Nel presente studio si è deciso di complicare leggermente il ciclo di prova seguendo l’idea 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 un carroponete (alza un carico e lo sposta per poi riabbassarlo) una pompa (con il transitorio di avviamento ed il funzionamento a regime) ed anche 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. La sua struttura generica è indicata in Figura 3.

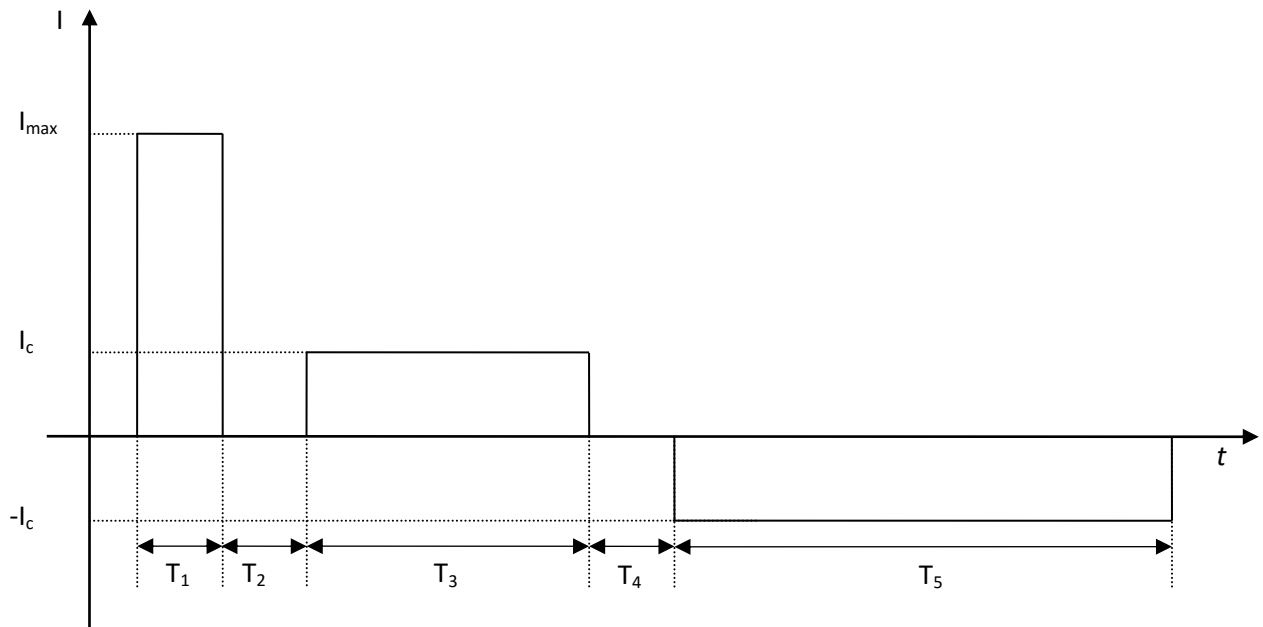


Figura 3. Struttura del ciclo di prova

La differenza tra i periodi attivi (T1, T3, T5) e quelli di pausa (T2, T4) è che questi ultimi sono fissi, mentre i primi sono solo indicativi, in quanto le scariche/cariche di corrente si interrompono in funzione della tensione piuttosto che di quelli temporali, e quindi in funzione sia della resistenza interna che della capacità residua della cella.

A seconda del degrado della cella si potrebbero avere situazioni in cui la fase di potenza in pratica non viene eseguita.

Come detto in precedenza, sono state realizzate tre diverse versioni del ciclo di prova: “Pro”, “Light” ed “Intermedio”, caratterizzate da diversi valori per le correnti massime, I_{max} , e continue, I_c , come riportato in Tabella 2.

Tabella 2. Correnti nei cicli di test

Ciclo	I_c [A]	I_{max} [A]
Light	15	30
Intermedio	22.5	45
Pro	30	90

La Tabella 3 invece mostra l’impostazione al ciclatore nel caso del ciclo “Pro”.

Vista la struttura dei cicli, non si ha alcuna necessità di eseguire un test parametrico dopo un determinato numero di prove per la misura del decadimento delle prestazioni: le informazioni sulla capacità residua e sulla resistenza interna si possono ricavare direttamente durante il test.

Tabella 3. Impostazione del ciclo "Pro"

Fase	Valore	Durata	Condizione limite
Pausa		2 s	
Scarica I costante	90 A	180 s	$V_{\text{cella}} \leq 2.5 \text{ V}$
Pausa		30 s	
Scarica I costante	30 A		$V_{\text{cella}} \leq 2.5 \text{ V}$
Pausa		1800 s	
Carica I costante	30 A		$V_{\text{cella}} \geq 3.8 \text{ V}$
Carica V costante	3.8 V		$I \leq 3 \text{ A}$
Pausa		1800 s	

Le Figure 4 e 5 presentano gli andamenti della corrente e della tensione registrate durante la prova vita secondo il ciclo "Pro".

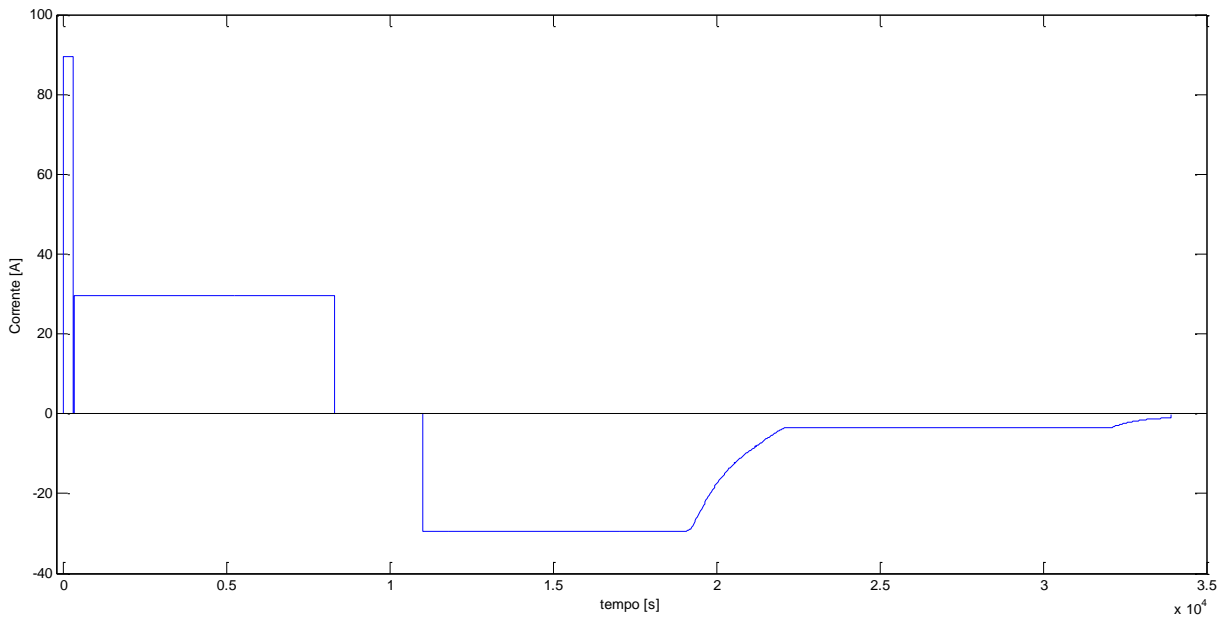


Figura 4. Corrente nel ciclo di lavoro "Pro"

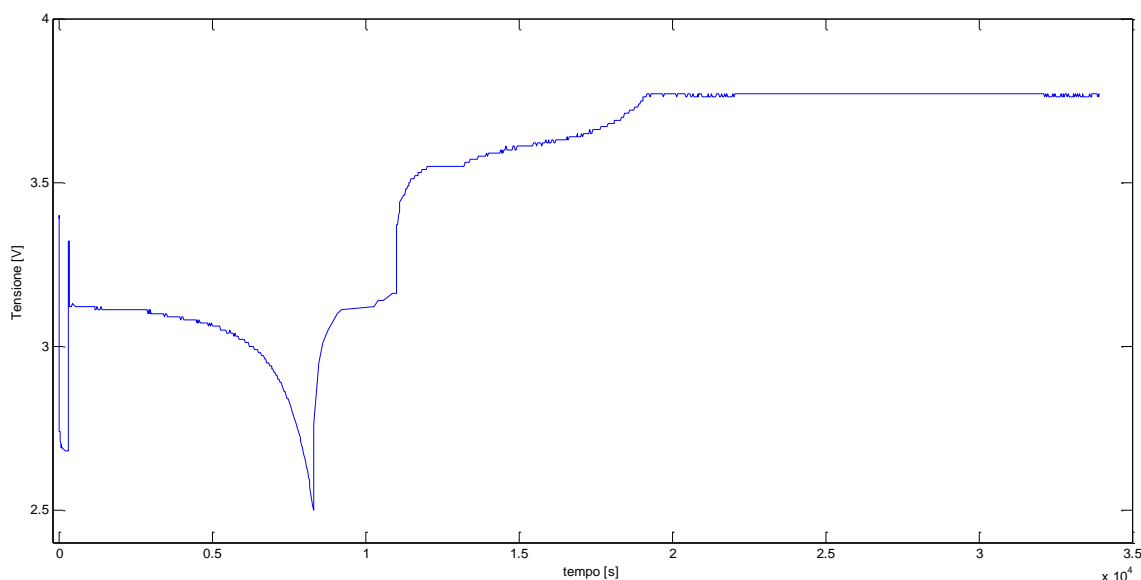


Figura 5. Tensione di cella nel ciclo di lavoro “Pro”

Le celle in prova sono state selezionate, tra quelle disponibili, secondo il procedimento descritto in [1]. Tale procedimento di selezione è stato eseguito insieme a quello di caratterizzazione iniziale, da cui è emersa anche la capacità residua iniziale: a titolo di esempio, si riporta in Tabella 4 la prova di caratterizzazione che ha condotto alla selezione della cella da sottoporre al ciclo “Pro”.

Tabella 4. Selezione della cella per il ciclo “Pro”

Data: 21/07/14 – Cella LFMP 90 Ah s/n 11100612504				
N. ciclo - fase	Corrente [A]	Resistenza interna [mΩ]	Capacità [Ah]	η_c
1 - scarica	30	9.87	5.424	/
1 - carica	30	11.11	80.25	
2 - scarica	30	10.70	72.50	0.92
2 - carica	30	11.24	78.11	
3 - scarica	30	10.23	74.14	0.97
3 - carica	30	11.25	76.39	
4 - scarica	30	10.25	73.75	0.97
4 - carica	30	11.25	75.82	
5 - scarica	30	9.04	73.38	0.97
5 - carica	30	11.29	75.44	

Come capacità residua all’inizio della prova vita, viene considerata quella in scarica relativa all’ultima riga di Tabella 4. In particolare, per le celle selezionate si ha:

Cella 11100612504, per il ciclo “Pro”:	capacità residua ad inizio prova vita: 73 Ah
Cella 11100612503, per il ciclo “Intermedio”:	capacità residua ad inizio prova vita: 74 Ah
Cella 12011500182, per il ciclo ‘Light’:	capacità residua ad inizio prova vita: 78 Ah

2.4 Caratterizzazione dei cicli di prova

Prima di esporre i risultati relativi al test di vita, si vogliono comparare le caratteristiche energetiche dei cicli di prova. Per fare questo, si utilizza il semplice modello di batteria riportato nella Figura 6, in cui la batteria si immagina costituita dalla forza elettromotrice a vuoto, E_0 , e la sua resistenza interna, R .

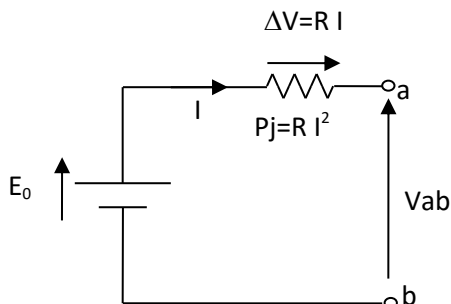


Figura 6. Modello semplificato di batteria

In figura sono evidenziate le perdite per effetto Joule, associate al passaggio di corrente nella resistenza interna della batteria. L'energia dispersa per effetto Joule è responsabile dell'innalzamento della temperatura della batteria, il suo valore è:

$$E_{Joule} = \int_0^T R I^2 dt \tag{1}$$

Mentre l'energia erogata o assorbita dalla batteria è pari a:

$$E_{load} = \int_0^T V_{ab} I dt \tag{2}$$

Conoscendo la capacità della batteria è possibile stabilire in prima approssimazione il tempo di durata delle singole fasi del ciclo. Le Tabelle 5, 6 e 7 riportano i risultati dei cicli utilizzati per le prove vita.

Tabella 5. Durata delle fasi nel ciclo "Pro"

Fase	Corrente [A]	Durata [s]	Capacità [Ah]
Scarica ad alta potenza	90	180	4.50
Scarica	30	8220	68.50
Carica	30	8760	73.00

Tabella 6. Durata delle fasi nel ciclo "Intermedio"

Fase	Corrente [A]	Durata [s]	Capacità [Ah]
Scarica ad alta potenza	45	180	2.25
Scarica	22.5	11480	71.75
Carica	22.5	11840	74.00

Tabella 7. Durata delle fasi nel ciclo "Light"

Fase	Corrente [A]	Durata [s]	Capacità [Ah]
Scarica ad alta potenza	30	180	1.50
Scarica	15	18360	76.50
Carica	15	18720	78.00

Considerando, per semplicità di calcolo, una resistenza interna di cella pari a 30 mΩ, una tensione di cella costante durante le fasi di carica/scarica e pari a 3.2 V, ed applicando le equazioni (1) e (2), è possibile stimare il valore delle energie erogate, assorbite e disperse, nei tre casi. I risultati dei calcoli sono riportati in Tabella 8.

Tabella 8. Stima delle energie per i tre cicli di prova

Ciclo	Energia erogata [kJ]	Energia assorbita [kJ]	Energia dispersa [kJ]	Rendimento
Pro	575	1077	502	0.53
Intermedio	667	1032	365	0.65
Light	770	1025	255	0.75

Il modello di calcolo utilizzato per compilare la Tabella 8 è in realtà troppo semplificato per fare delle previsioni numeriche, ma è adatto invece a visualizzare le caratteristiche dei cicli e confrontarle. E' evidente che al diminuire del valore delle correnti diminuiscono le perdite di cella e conseguentemente aumenta l'energia erogata, mentre diminuisce quella assorbita.

La diminuzione delle perdite per effetto Joule, e di conseguenza anche della sovratemperatura di cella, è legata al quadrato della corrente: quindi, dal punto di vista termico, dimezzare la corrente vuol dire ridurre ad un quarto l'energia da smaltire.

Nei tre casi in esame, l'energia assorbita dalla celle durante la fase di ricarica è paragonabile. Ci si aspetta quindi che il degrado sia legato ai valori delle correnti di punta e delle perdite per effetto Joule e perciò molto più elevato nei cicli "Pro" ed "Intermedio" rispetto al ciclo "Light".

2.5 Impostazione ed esecuzione delle prove vita

Come nella precedente annualità, il set-up di laboratorio è costituito dal ciclatore Eltra 8325, per la realizzazione dei cicli di carica/scarica, e da una termocamera Flir S60, per la rilevazione del campo di temperatura. Il ciclatore può operare con campo di lavoro 0 ÷ 16 V in tensione e 0 ÷ 150 A in corrente. La termocamera può misurare temperature fino a 1500 °C con una sensibilità < 0.1 °C ed un'accuratezza di ±2 °C o ±2% della lettura, ad velocità impostabile fino a 50 frame per secondo. Per le esigenze della sperimentazione qui presentata è stato sufficiente utilizzare per la termocamera il campo di lavoro ristretto -40 ÷ +120 °C. Per maggiori dettagli si rimanda ai report [1] e [4].

Per completezza di esposizione si illustra nella Figura 7 l'impostazione al ciclatore del ciclo di prova "Pro".

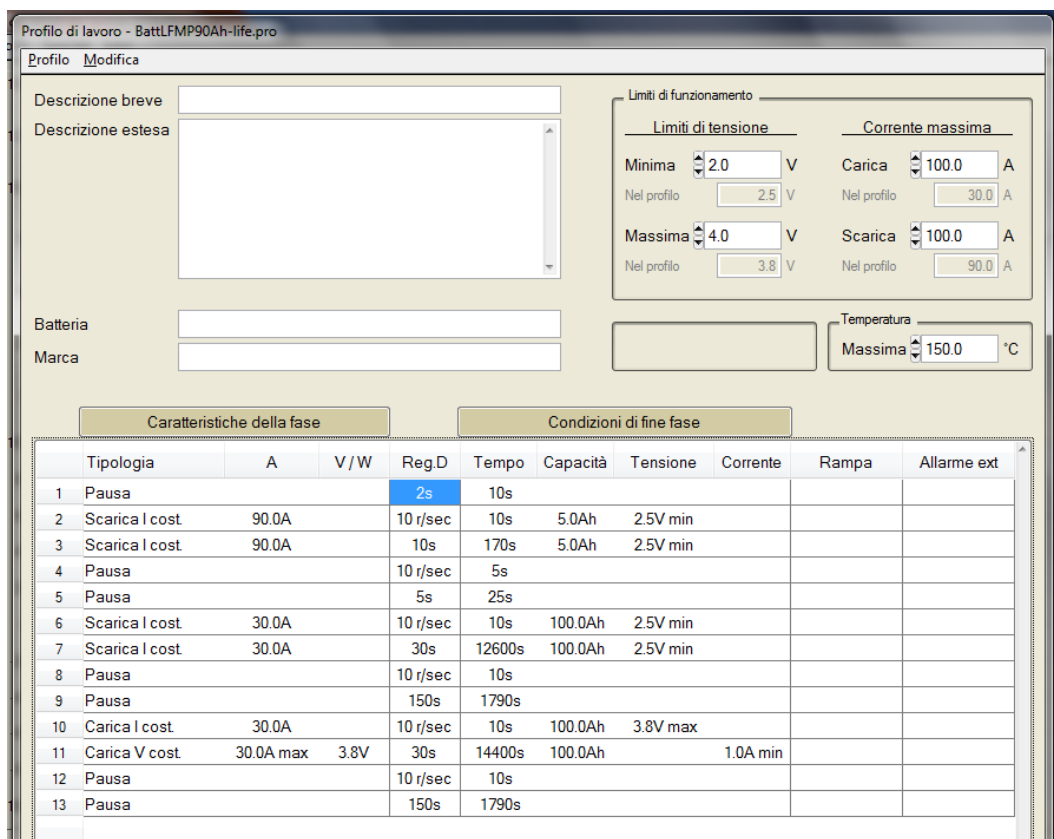


Figura 7. Impostazione al ciclatore del ciclo di lavoro “Pro”

La macchina è programmata con un linguaggio che di fatto permette la ‘traduzione’ diretta delle impostazioni della Tabella 3. La programmazione al ciclatore del profilo di lavoro relativo al ciclo “Light” ed “Intermedio” è la medesima del ciclo “Pro”, variando corrispondentemente i valori della corrente e la durata delle fasi.

Le caratteristiche esterne (aspetto e forma) delle celle in prova sono mostrate nella già citata Figura 1. Il numero di cicli che le celle hanno sopportato durante la prova vita è diverso nei tre casi: le prove sono state interrotte quando la cella, oltre ad aver perso una grande parte della sua capacità, ha mostrato una deformazione del contenitore tale da poterne compromettere l’integrità. In Figura 8 viene mostrata la comparazione tra una cella integra e quella ritirata dal ciclo “Pro”.



Figura 8. Deformazione del contenitore della cella in prova (sinistra) e confronto con una cella integra

Nel caso del ciclo “Light” la prova è stata interrotta dopo l’esecuzione di 340 cicli, senza che fossero evidenziate deformazioni o rilevante decadimento delle prestazioni. Rispettando rigorosamente la definizione della condizione di fine test, tale prova non potrebbe considerarsi conclusa in quanto non si sono manifestate deformazioni o perdita rilevante di capacità. Proprio in considerazione della probabile traslazione a tempo indefinito del raggiungimento della condizione rigorosa di fine prova, è stato deciso di interrompere l’esecuzione del ciclo “Light” e passare alla definizione ed esecuzione del ciclo “Intermedio”, per individuare un ciclo più impegnativo di quello “Light” e quindi più utile nel definire al meglio i limiti operativi delle celle in applicazioni di “second life”.

La Tabella 9 presenta la durata dei test di vita e le capacità, iniziali e residue, registrate rispettivamente all’inizio ed al termine delle prove.

Tabella 9. Durata dei test di vita

Ciclo	Capacità iniziale [Ah]	Capacità residua [Ah]	Numero di ripetizioni
“Pro”	73	32	75
“Intermedio”	74	6	120
“Light”	78	75	341

La capacità residua del ciclo “Pro” è molto diversa da quella del ciclo “Intermedio”, in quanto nel ciclo Intermedio le deformazioni del case si sono presentate solo a fine prova, ma sono state molto più accentuate. Il notevole e repentino rigonfiamento dell’involucro è abbinato all’altrettanto notevole e repentina riduzione di capacità.

La Figura 9 mostra le deformazioni subite dai contenitori nei tre casi: a sinistra il ciclo “Light”, al centro il ciclo “Pro” ed a destra il ciclo “Intermedio”.

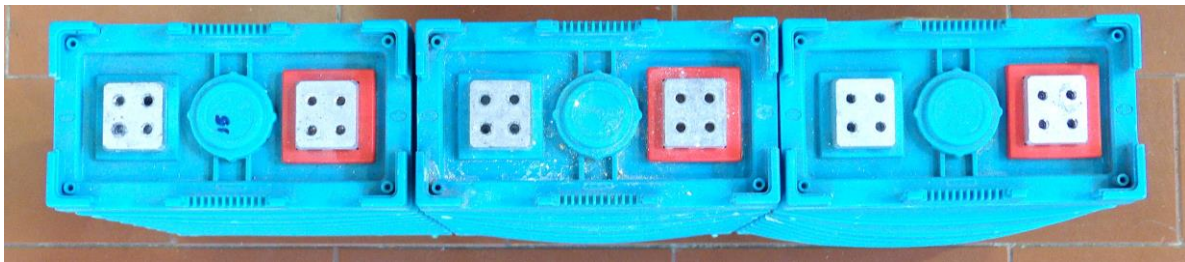


Figura 9. Deformazione delle celle sottoposte ai cicli di prova

La Figura 10 mostra la stesse deformazioni viste in sezione verticale.



Figura 10. Deformazione delle celle sottoposte ai cicli di prova

Il contenitore della cella sottoposta al ciclo “Light” non ha in pratica subito alcuna deformazione. Quanto appena illustrato, sottolinea il fatto che nella “second life” l’attenzione da porre sulla gestione sicura del modulo batterie è ancora maggiore di quella richiesta nella prima applicazione. Infatti, le celle si possono utilizzare solo finché è possibile garantire la loro integrità.

2.6 Analisi dei risultati

La Figura 11 riporta il decadimento della capacità in funzione del numero di cicli per tutte e tre le tipologie di test.

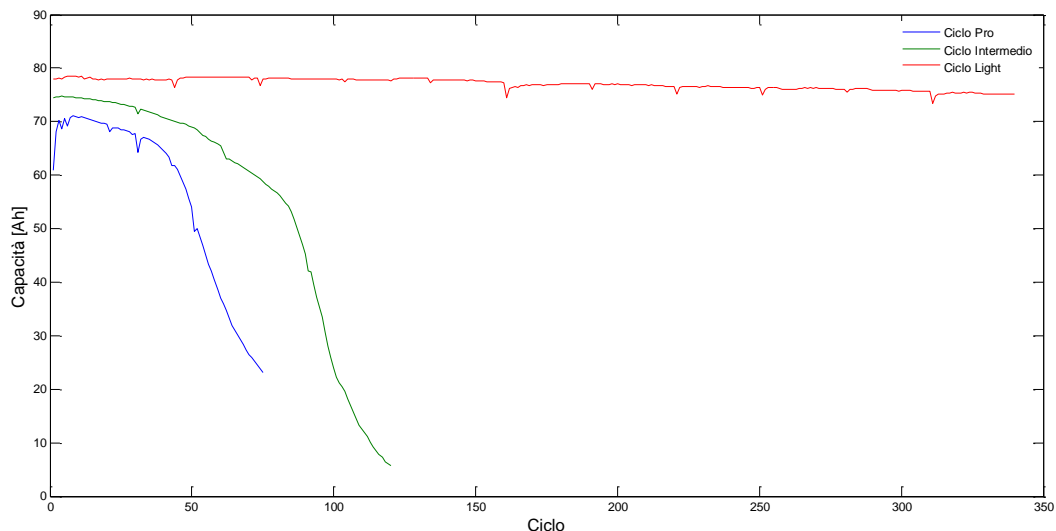


Figura 11. Risultati delle prove vita

Il risultato della prova sul ciclo “Pro” è già stato analizzato in dettaglio nel report [1]; per comodità di lettura si riassumono di seguito i concetti principali. La Figura 12 mostra l’andamento delle capacità in carica e scarica della cella al variare del numero dei cicli di lavoro.

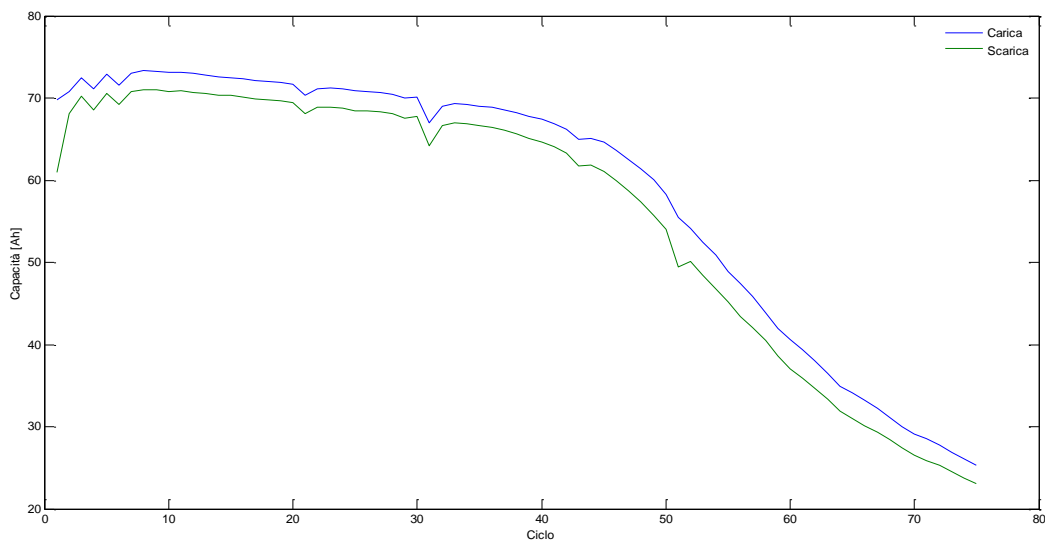


Figura 12. Andamento delle capacità durante il ciclo di lavoro “Pro”

La figura 12 mostra che, dopo un “transitorio” iniziale (che potremmo chiamare fase di “allenamento”) in cui la cella ha acquisito capacità, si sono avuti altri 38 cicli in cui la capacità è diminuita in modo limitato.

Successivamente, invece, la capacità è diminuita in modo molto più accentuato. Associando la riduzione della capacità con il degrado della cella si può osservare come sia possibile distinguere tre diverse fasi di degrado approssimabili con tre spezzate, come indicato nella Figura 13: nella prima la velocità di degrado è contenuta, nella seconda aumenta e successivamente torna, sia pure in modo limitato, a diminuire.

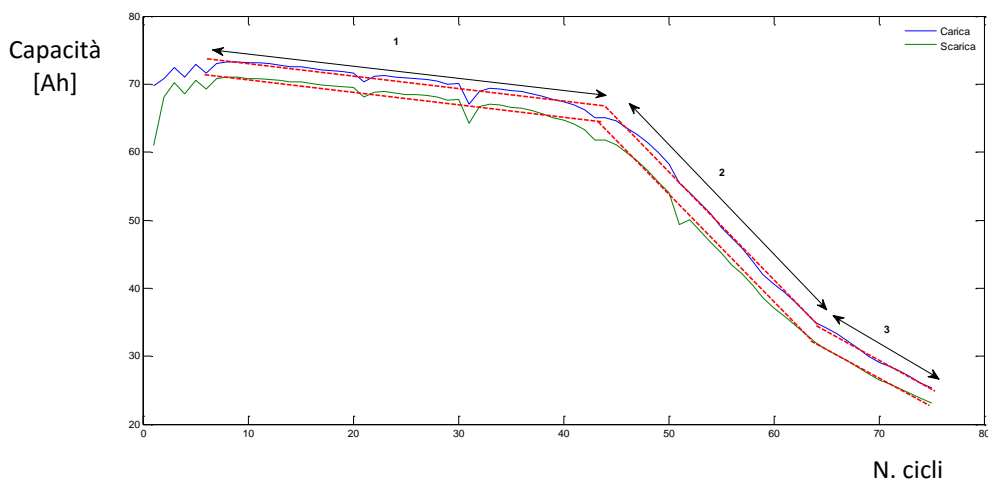


Figura 13. "Velocità" di degrado

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, in quanto la tensione scende sotto il livello minimo di lavoro, per cui il ciclatore interrompe la scarica a 90 A e passa alla fase successiva impostata nel programma di lavoro, che è una scarica a 30 A. 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.

Tornando alla Figura 11, relativa all'insieme delle tre prove, è evidente come il ragionamento presentato per il ciclo "Pro" possa essere esteso anche a quello "Intermedio", mentre nel caso del ciclo "Light" si osserva come, dopo 340 ripetizioni del profilo di lavoro, la capacità sia ancora praticamente invariata.

Se si assume come riferimento il valore di capacità raggiunto dopo la fase di "allenamento" e si considerano i cicli successivi a quello in cui tale valore è stato raggiunto, è possibile istituire un confronto grafico diretto tra le tre prove: basta calcolare ad ogni ciclo la perdita di capacità rispetto al valore di riferimento, ottenendo in questo modo i risultati riportati in Figura 14.

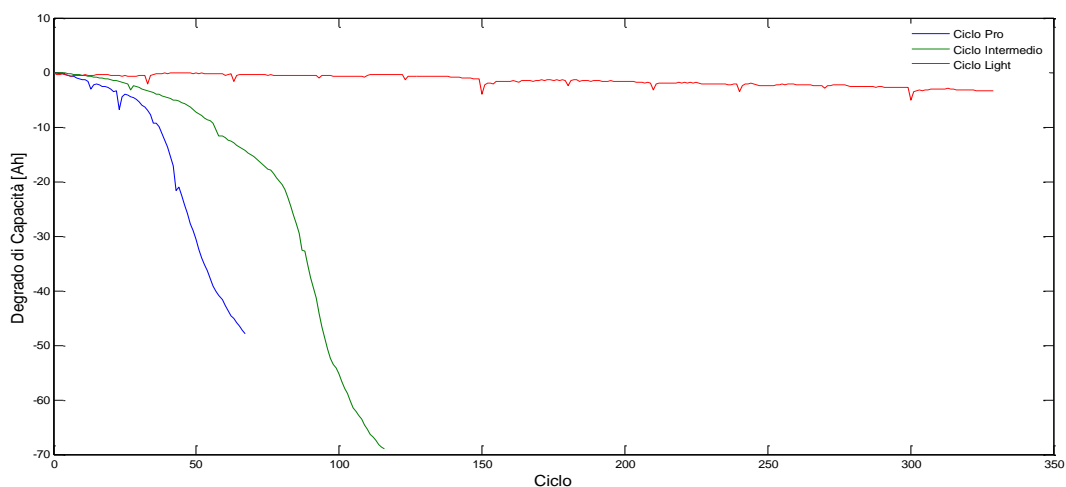


Figura 14. Comparazione diretta tra le perdite di capacità nei tre cicli di prova

Come mostrato nelle Tabelle 5 ÷ 8, la differenza di energia assorbita o erogata dalle batterie nei tre cicli di prova non è molto significativa. Lo è invece la differenza tra le correnti di lavoro e le perdite per effetto Joule, a loro volta causa del riscaldamento delle celle. La Figura 14 mette in evidenza il meccanismo descritto precedentemente, mostrando che la “velocità” di degrado aumenta, o diminuisce, in modo non proporzionale alle correnti o alle energie erogate, proprio a causa dei fenomeni di dissipazione termica. Dato che il ciclo di prova viene realizzato imponendo alle celle delle correnti da erogare o assorbire, il meccanismo che si instaura è quello di un aumento lineare della resistenza interna, a cui segue un aumento delle perdite per effetto Joule, le quali a loro volta fanno aumentare il valore della resistenza, il tutto finché la riduzione di capacità compromette le prestazioni della cella e quindi non è più possibile eseguire il profilo di corrente assegnato, come è evidenziato nella Figura 15.

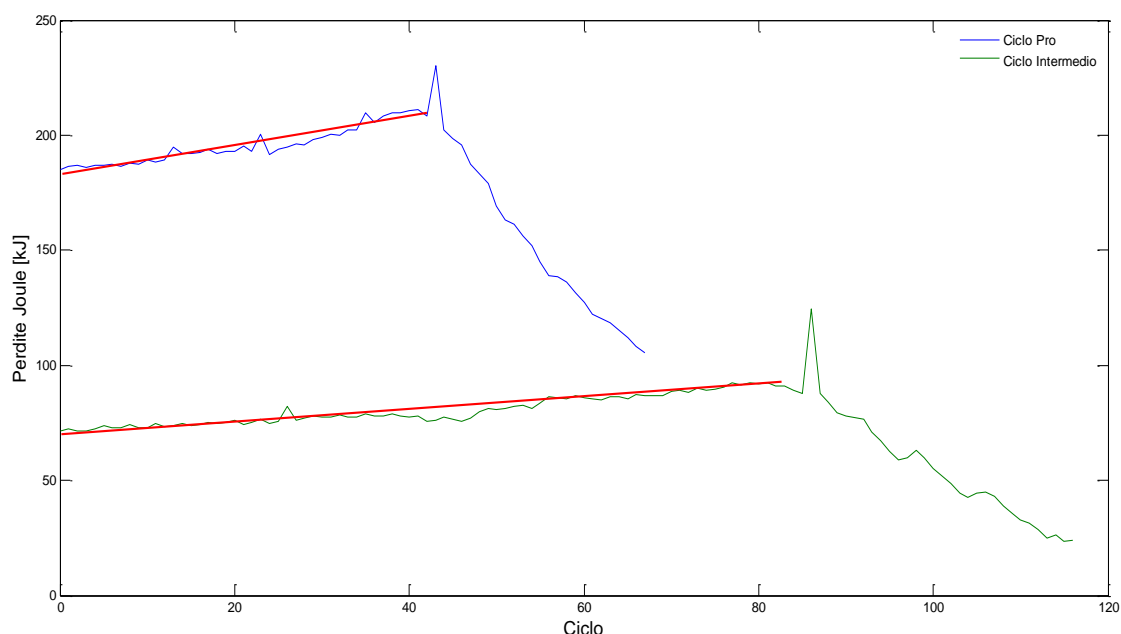


Figura 15. Perdite per effetto Joule nei cicli “Pro” ed “Intermedio”

L’aumento delle perdite è essenzialmente dovuto ad un aumento della resistenza interna, che risulta essere lineare nella fase in cui la perdita di capacità della cella è anch’essa lineare. Per il ciclo “Light” questa analisi non può essere eseguita, a causa del fatto che la capacità è rimasta praticamente invariata durante tutta la prova.

2.7 Utilizzo delle celle per una applicazione stazionaria

I risultati ottenuti permettono di eseguire una prima analisi di fattibilità sull’utilizzo delle celle fornite dalla FIB S.r.l. in una possibile applicazione stazionaria: infatti, i cicli “Light”, “Intermedio” e “Pro” sono stati sviluppati considerando un’applicazione di tipo stazionario, in cui le celle potrebbero, ad esempio, essere integrate ad un sistema di generazione fotovoltaico e supportare la rete in caso di richiesta di potenza da parte di una macchina operatrice.

Per poter interfacciare le celle con la rete occorre utilizzare più celle e connetterle per costituire un modulo batterie. Inoltre bisogna stabilire la tensione totale del modulo. Considerando di operare in BT (bassa tensione) il modulo deve essere accoppiato ad un’elettronica di potenza che dovrebbe presentare una tensione totale compresa tra 400 e 600 V. Assumendo, come riferimento della tensione totale, il valore minimo di 400 V, è possibile calcolare le potenze e le energie erogate/assorbite dal modulo nei tre casi. I risultati del calcolo sono presentati nella Tabella 10.

Tabella 10. Stima delle prestazioni in un’applicazione stazionaria

Ciclo	Potenza massima	Potenza continuativa	Energia erogata	Energia assorbita
-------	-----------------	----------------------	-----------------	-------------------

	[kW]	[kW]	[kWh]	[kWh]
Light	3.75	1.86	27	36
Intermedio	5.60	2.81	23	36
Pro	11.25	3.75	20	37

La tabella 10 mostra che anche nel caso del ciclo Light, che assicura anni di durata delle celle, la potenza erogata dal modulo, sia di punta che continuativa, è perfettamente compatibile con molte applicazioni stazionarie, anzi, è da considerarsi sovrabbondante nel caso si considerino applicazioni residenziali. Vista la fattibilità sopra dimostrata, appare quindi molto importante approfondire il tema del riutilizzo di celle da autotrazione in applicazioni di "second life".

3 Conclusioni

Il concetto di "second life", legato al riutilizzo di celle di moduli 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, in termini di sistemi energeticamente più efficienti e più convenienti, che giustifica una ricerca approfondita sulla sua fattibilità.

Lo studio presentato ha mostrato come l'idea sia fattibile. Per fare ciò, sono state sviluppate delle prove vita che schematizzano delle applicazioni reali. Le stesse prove potrebbero essere utilizzate per determinare quali parametri leghino la durata di vita delle celle alle prestazioni ad esse richieste. Il presente lavoro fornisce una possibile linea guida per quest'analisi.

Vantaggi e benefici applicativi dovranno comunque essere meglio individuati e confermati sperimentalmente. Per raggiungere questo obiettivo necessitano ulteriori sforzi di ricerca e sviluppo sulle numerose tematiche finora accennate, ma non approfondite: definizione dei criteri di selezione delle celle da avviare ad applicazione di "second life", definizione dei profili applicativi, sperimentazione di altre tecnologie di batterie al litio, analisi degli aspetti di sicurezza. Quest'ultimo argomento, importantissimo in tutte le applicazioni in cui siano usati sistemi d'accumulo elettrochimici, in particolare al litio, diviene ancora più rilevante nel caso delle applicazioni di "second life", ove si utilizzano celle già invecchiate dall'uso nell'applicazione precedente.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Pasquali, F. Vellucci "Analisi sperimentali per la "second life" di celle litio-ione", Report RdS/PAR2013/190.
2. M. Ceraolo, R. 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.
3. 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.
4. F. D'Annibale, F. Vellucci, "Analisi termografica su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di "second life"", Report RdS/PAR2013/.

5 Abbreviazioni ed acronimi

BT	bassa tensione
C	capacità nominale
ΔV	variazione di tensione
E_0	forza elettromotrice a vuoto

I	intensità di corrente
I_C	corrente continuativa
I_{max}	corrente massima
E_{Joule}	energia dissipata per effetto Joule
E_{load}	energia erogata o assorbita dalla batteria
I_{max}	corrente massima
LFMP	litio ferro fosfato manganese
nC	valore di corrente di carica/scarica pari ad n volte il valore di capacità nominale
η_C	rendimento coulombico
P_J	potenza dissipata per effetto Joule
R	resistenza interna
T	tempo di carica o di scarica
V_{ab}	tensione di batteria