



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione della procedura sperimentale di invecchiamento delle celle litio-ione

N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci

DEFINIZIONE DELLA PROCEDURA SPERIMENTALE DI INVECCHIAMENTO DELLE CELLE LITIO-IONE

N. Andrenacci (ENEA), V. Sglavo (ENEA), F. Vellucci (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Studi sulla realizzazione di sistemi ibridi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 LE BATTERIE RICARICABILI.....	5
2.1 BATTERIE LITIO-IONE.....	5
2.2 DURATA DI VITA DELLE BATTERIE RICARICABILI	8
2.3 PROVE VITA PER LE CELLE LITIO-IONE E FATTORI DI STRESS.....	10
2.3.1 <i>Metodologia sperimentale per le prove vita</i>	11
2.3.2 <i>Procedura di prova per cicli vita</i>	15
2.3.3 <i>Procedura per il test di misura della capacità</i>	18
2.3.4 <i>Procedura per il test di misura della RI</i>	19
2.3.5 <i>Discussione delle prove e risultati delle misurazioni</i>	20
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

Sommario

Il presente studio, inquadrato nell'accordo di Programma per la Ricerca di Sistema Elettrico (RdSE), si propone di investigare i meccanismi di invecchiamento delle celle litio-ione commerciali. In particolare, lo studio si propone di verificare gli effetti che alcuni fattori di funzionamento, quali corrente di scarica e carica, temperatura, profondità di scarica, possono avere sulla durata di vita delle celle. Lo scopo è quello di costruire un modello di invecchiamento capace di cogliere gli aspetti fondamentali di ciascun fattore di stress e degli effetti combinati degli stessi. Per fare questo è stata ideata una tabella sperimentale in cui i singoli fattori di stress sono analizzati in combinazioni che permettono di evidenziare eventuali fenomeni di interferenza nella durata di vita della cella. La scelta dei fattori di stress da includere è stata fatta sulla base della letteratura esistente sulla durata di vita delle celle litio-ione.

L'approccio adottato nel presente studio è di tipo fenomenologico, ovvero vengono presi in considerazione solo gli effetti dei vari fattori di stress sulla cella, e non si entra in considerazioni di tipo elettrochimico sui fenomeni alla base del degrado delle celle. Questo è un aspetto molto interessante, sebbene estremamente complesso, che varrebbe la pena di approfondire in successivi studi, in particolar modo per le tecnologie chimiche più promettenti.

Allo scopo di raccogliere dati per la costruzione del modello, sono state sottoposte a prove vita opportunamente definite 6 celle litio-ione del tipo nichel-cobalto-manganese a busta. Il numero limitato di celle dipende dalla disponibilità di ciclatori del laboratorio ENEA. Dopo la formazione e la caratterizzazione iniziale, le celle sono state sottoposte a prove vita intervallate da caratterizzazioni della capacità e della resistenza interna. I risultati parziali di questi primi mesi di misurazioni evidenziano già delle tendenze di massima sull'influenza dei diversi fattori di stress sulla capacità delle celle, mentre i risultati che riguardano la resistenza interna necessitano di altri dati per evidenziare una tendenza univoca. Sebbene interessanti, i dati non sono ancora sufficienti per lo sviluppo di un modello di invecchiamento affidabile, che viene posticipato alle successive annualità.

1 Introduzione

L'accumulo e lo stoccaggio dell'energia rappresenta un punto nodale per le moderne attività ed elemento necessario per la diffusione di sistemi e pratiche per il contenimento delle emissioni di gas serra, quali l'uso e la diffusione di mezzi di trasporto elettrici e l'utilizzo integrato delle fonti di energia rinnovabile.

In questo contesto, le batterie ricaricabili (dette anche batterie secondarie o accumulatori) sono un sistema di accumulo dell'energia molto importante grazie alla loro versatilità che le rende adatte ad un vasto campo di utilizzo. Tuttavia, la perdita di performance ed i guasti per questi sistemi di accumulo potrebbero rappresentare dei grossi problemi per le possibili applicazioni. Diventa quindi di fondamentale importanza riuscire a prevedere, ed eventualmente cercare di allungare, la durata di vita degli accumulatori, per avere un riscontro positivo sia in termini di affidabilità che di impatto economico. Sfortunatamente, prevedere la durata di vita di una batteria in determinate condizioni di utilizzo è un problema tutt'altro che banale. Infatti, i meccanismi che portano al degrado delle batterie sono molteplici: possono essere intrinseci alla struttura delle batterie, e quindi variare al variare sia della chimica utilizzata sia della struttura fisica delle celle e delle batterie, ma dipendono anche fortemente anche dai parametri esterni di utilizzo.

Nell'ambito dell'accordo di Programma per la Ricerca di Sistema Elettrico (RdSE), ENEA vuole definire un protocollo per le procedure sperimentali di invecchiamento delle celle litio-ione finalizzato alla comprensione dell'influenza di determinati parametri di utilizzo sulla durata di vita delle celle. Rispetto al complesso scenario dell'invecchiamento delle batterie, ci poniamo in un'ottica di utilizzo e non cercheremo di indagare i fenomeni elettrochimici alla base del degrado prestazionale. Poiché, come è stato già ricordato, i comportamenti delle celle e delle batterie sono fortemente dipendenti dalla loro struttura chimica e fisica, i risultati ottenuti sono validi strettamente solo per la tecnologia di celle selezionata per le nostre prove.

2 Le batterie ricaricabili

Le batterie sono delle sorgenti di potenza chiuse, in cui l'energia è accumulata chimicamente. Le batterie ricaricabili (o secondarie) chiamate anche accumulatori di carica elettrica sono batterie la cui carica iniziale può essere ristabilita fornendo un'adeguata energia elettrica.

Quando la batteria è formata da un unico elemento, si parla di cella, mentre il termine *pacco batteria* si riferisce al caso di batterie formate da più celle in serie o in parallelo. L'energia chimica della cella è contenuta nei cosiddetti *materiali attivi* e viene convertita direttamente in energia elettrica per mezzo di reazioni di ossido-riduzione (anche dette *redox*). La cella è composta tipicamente da due elettrodi, positivo e negativo, su cui avvengono le reazioni di redox con l'elettrolita. Gli elettrodi sono formati da conduttori o semiconduttori e permettono lo spostamento degli elettroni, mentre l'elettrolita è un conduttore ionico ma un isolante per il flusso di elettroni.

Le batterie sono caratterizzate essenzialmente dalla tensione (espressa in volt) e dalla capacità (espressa in Ampere-ora, Ah).

Esiste una larga varietà di celle elettrochimiche. In questo lavoro ci occuperemo della tecnologia litio-ione (in seguito Li-ione).

2.1 Batterie Litio-ione

Le batterie Li-ione hanno delle caratteristiche che le rendono molto più interessanti di altre tecnologie di realizzazione delle batterie, rispetto ad una vasta gamma di applicazioni. In particolare, le batterie Li-ione possono fornire una densità di energia che è più di tre volte quella delle batterie ricaricabili tradizionali. Inoltre, le batterie Li-ione possono fornire una grande potenza, sono adatte alla ricarica veloce, hanno una alta stabilità termica e una durata di vita abbastanza lunga.

Le celle Li-ione funzionano sul principio dell'intercalazione, per cui gli ioni di Litio sono incorporati nella struttura del materiale che forma l'elettrodo. L'elettrodo negativo (che è quello in cui avviene il processo di ossidazione durante la scarica e di riduzione in carica) è generalmente basato sul carbone o grafite. L'elettrodo positivo (su cui avviene il processo di riduzione in scarica e di ossidazione in carica) delle celle Li-ione è generalmente sono ossidi di litio e metalli di transizione o fostati. L'elettrolita nelle celle Li-ione è tipicamente formato da un solvente organico non acquoso in cui sono disciolti sali di litio. Un separatore formato da un materiale poroso tiene fisicamente separati i due elettrodi per evitare corto-circuiti, permettendo al contempo la diffusione ionica. In genere, il separatore è formato da una membrana polimerica, oppure da materiali ceramici. Esistono anche elettroliti costituiti da polimeri solidi, che offrono una maggiore stabilità e sicurezza rispetto a quelli liquidi, ma che mostrano una maggiore impedenza e quindi hanno performance più basse rispetto agli altri. In Figura 1 è riportato un tipico schema di funzionamento per le batterie Li-ione.

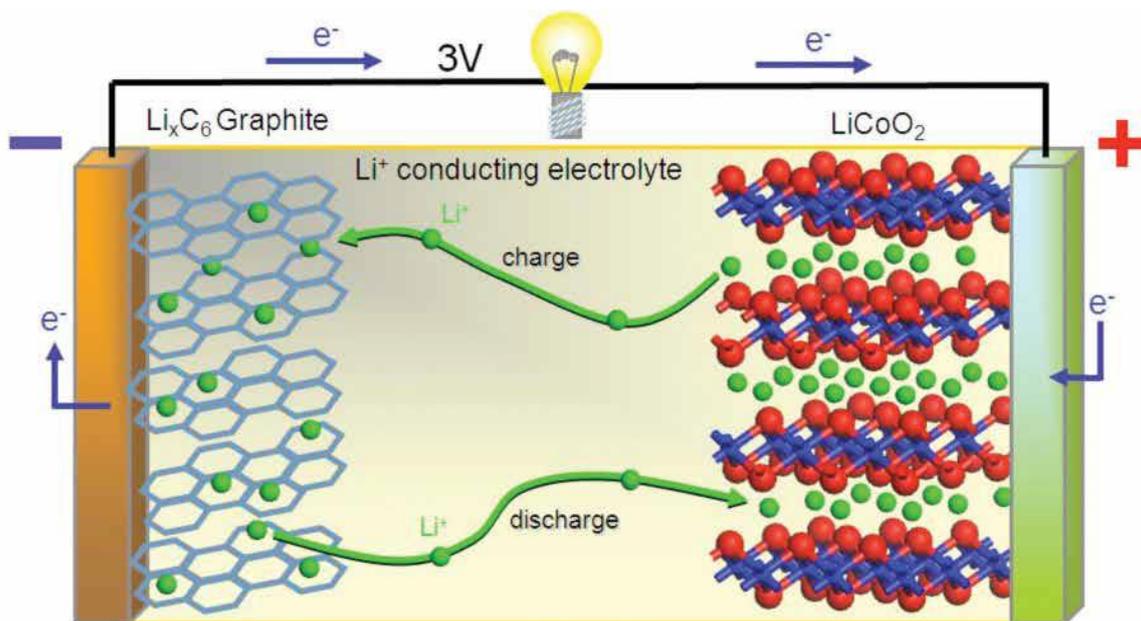


Figura 1: schema di funzionamento di una batteria Li-ione[1].

Esistono molte tecnologie e chimiche di costruzione per le celle Li-ione, che riguardano in particolare i materiali usati per anodo e catodo. Di seguito presentiamo le tecnologie attualmente in uso. Tutti i materiali presentati riguardano la costruzione dell'elettrodo positivo, ad eccezione dell'ultima tecnologia elencata (ossido di titanato di litio) che riguarda l'elettrodo negativo.

- *Ossido di Litio Cobalto (LCO) – $LiCoO_2$* : le celle che usano l'ossido di litio cobalto per l'elettrodo positivo sono tra le più diffuse, con applicazioni che vanno dai laptop ai tablet fino ai cellulari. La durata di vita di queste celle è di solito modesta (inferiore ai 500 cicli) così come è limitata la densità di energia. Inoltre, la chimica è meno stabile termicamente rispetto ad altri metalli di transizione e quindi queste batterie non possono essere usate in condizioni estreme e non sono adatte, per questioni di sicurezza, all'uso nei veicoli elettrici e ibridi.
- *Ossido di Litio Cobalto Alluminio (NCA) – $LiNiCoAlO_2$* : l'ossido di litio cobalto alluminio ha un'alta densità di energia e offre una buona potenza. Le celle basate su questa tecnologia sono più sicure rispetto alle $LiCoO_2$. Inoltre, le celle NCA hanno anche una durata di vita superiore rispetto alle LCO.
- *Fosfato di Litio Ferro (LFP) – $LiFePO_4$* : le celle costruite con una tecnologia basata sui fosfati mostrano una stabilità chimica e termica maggiore rispetto a quelle basate sugli ossidi. Infatti il fosfato lega l'ossigeno più strettamente rispetto all'ossido. Le celle LFP sono quindi considerate generalmente più sicure anche dal punto di vista di possibili runaway¹ termici in condizioni di abuso e mostrano anche una durata di vita maggiore. Anche se le celle LFP hanno una densità di energia inferiore rispetto alle celle basate sugli ossidi, possono sopportare correnti maggiori. Questo le rende adatte ad applicazioni dove sono richieste alte potenze e lunga durata di vita. In conclusione, le celle LFP rappresentano un passo avanti rispetto alle celle LCO in termini di costi, sicurezza e tossicità.
- *Spinello di Ossido di Litio Manganese (LMO) – $LiMn_2O_4$* : Lo spinello di ossido di litio manganese fornisce delle celle con voltaggio più alto rispetto a quelle con chimica basata sul cobalto, con una capacità di scarica maggiore e anche più stabili termicamente. Tuttavia, la loro densità di energia è

¹ Con il termine runaway (o run-away) ci si riferisce in chimica ad un particolare caso di feedback positivo, nel quale un incremento di temperatura crea delle condizioni che determinano un ulteriore aumento di temperatura, generando quindi uno scostamento incontrollato dalle condizioni di equilibrio del sistema che può sfociare in una esplosione.

più bassa di circa il 20% e la capacità complessiva è minore proprio a causa della struttura dello spinello. Il manganese è più sicuro e meno tossico per l'ambiente del cobalto e risulta anche più economico..

- *Ossido di Litio Nichel Cobalto Manganese (NCM) – $LiNi_xCo_yMn_zO_2$* : le tecnologie basate sulle misture di ossidi di metalli, ed in particolare il tipo di chimica legata all'ossido di nichel cobalto manganese, permettono di ottimizzare le prestazioni in termini di massimizzazione dell'energia specifica e/o della potenza specifica, pur rimanendo più sicure ed economiche rispetto alle tecnologie LCO e LFP.
- *Ossido di Titanato di Litio (LTO) – $Li_4Ti_5O_{12}$* : in queste celle, l'elettrodo negativo non è fatto di grafite ma di titanato di litio. Questo elettrodo negativo può essere associato a ciascuna delle tecnologie per gli elettrodi positivi presentate sopra, ma normalmente viene usato in concomitanza con materiali a base di manganese. Questa tecnologia è più sicura rispetto alla grafite in quanto più stabile nei confronti di fenomeni di sovraccarica. I principali vantaggi sono la capacità di sostenere correnti di scarica maggiori, l'ampio intervallo di temperature di funzionamento, una resistenza interna intrinseca bassa e una durata di vita lunga. Tuttavia, hanno una densità di energia minore rispetto ai sistemi basati sulla grafite.

Molti studi sono in atto per migliorare ancora le prestazioni delle batterie, combinano materiali attivi diversi. In Figura 2 è riportato uno schema che mostra la distribuzione delle varie tecnologie rispetto alla densità di energia (relativa al volume della batteria) rispetto all'energia specifica (relativa al peso).

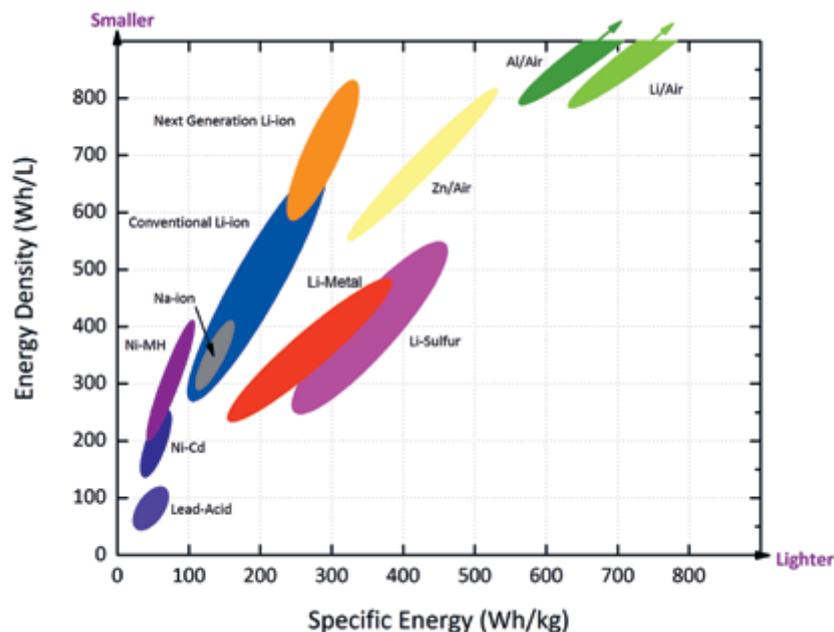


Figura 2: Densità di energia (espressa in Wh/L) vs energia specifica (espressa in Wh/kg)[1].

Un altro aspetto importante nel determinare le prestazioni delle celle, seppure in misura molto minore rispetto alla chimica su cui si basano, è il formato in cui sono prodotte. Esiste una grande varietà di formati per le celle e questo implica l'esigenza di diverse soluzioni per i sistemi di supporto e di connessione delle celle nel pacco batteria. Le più comuni forme per le celle sono:

- Struttura di metallo cilindrica: è la cella più commercializzata e la più usata nelle applicazioni di tutti i giorni. La variante più comune è la 18650 (così denominata dalle sue dimensioni: 18mm di diametro e 650mm di lunghezza).

- Struttura di metallo prismatica: si utilizzano degli involucri in alluminio o acciaio per contenere le celle Li-ione prismatiche. Questi involucri garantiscono stabilità strutturale e meccanica e protezione dall'umidità. Risultano più vantaggiose rispetto alle celle cilindriche quando devono essere impacchettate a formare batterie.
- Busta: le celle sono contenute in una struttura morbida formata da alluminio e plastica. Gli elettrodi sono collegati all'esterno da linguette metalliche. Sebbene la minimizzazione della struttura di imballaggio/protezione aumenti la densità di energia, rende al contempo più complicato il processo di impacchettamento in batterie, per la complessità dei sistemi di ritenzione delle celle. D'altra parte, l'ampia superficie a disposizione può essere un vantaggio per il controllo della temperatura.

Nonostante le tecnologie a disposizione siano molteplici, la ricerca continua nella direzione di nuovi materiali che aumentino la sicurezza delle batterie e dell'ambiente, ma che abbattano anche il prezzo delle celle.

Un altro sviluppo fortemente perseguito è quello di dell'aumento della durata di vita delle batterie.

2.2 Durata di vita delle batterie ricaricabili

È esperienza comune che le prestazioni delle batterie ricaricabili cambiano nel tempo, diventando sempre meno performanti al passare del tempo e con l'utilizzo.

I processi di invecchiamento delle batterie sono cambiamenti irreversibili delle caratteristiche dell'elettrolita, dell'anodo, del catodo e della strutture dei componenti usati nella batteria. I processi di invecchiamento della batteria possono essere classificati in due categorie: i processi di invecchiamento che prevedono un graduale degrado della batteria nel tempo che è possibile misurare, e quelli che rimangono silenti fino a quando non si manifestano con danni consistenti ed improvvisi alla batteria. A questi ultimi appartengono la formazione di dendriti, che può portare ad un corto circuito interno alla batteria con conseguente incendio. Nel presente studio, tuttavia, non prenderemo in considerazione questi fenomeni di guasto improvviso.

Il degrado di prestazioni della batteria riguarda, essenzialmente, due aspetti: una perdita progressiva della capacità (che si traduce in una diminuzione dell'autonomia della carica) e un aumento della resistenza interna, che porta ad una diminuzione della potenza erogata. Il fatto che le perdite di prestazioni siano progressive, e non si abbiano fenomeni di "morte istantanea", pone il problema della definizione di fine-vita (EOL, End of Life) per le batterie Li-ione. È comunemente accettato come criterio di EOL una diminuzione della capacità del 20-30% o un aumento della resistenza interna (RI) della stessa entità. Nel presente lavoro, la condizione di EOL è fissata alla riduzione del 20% della capacità iniziale in accordo con lo standard ISO 12405-2.

I fenomeni di degrado della batteria dipendono da molti fattori, quali le condizioni di utilizzo, la frequenza e l'intensità dei processi di carica e scarica, la temperatura a cui opera e quella di immagazzinamento, e sono inoltre specifici per ogni chimica[2]. Lo studio dei fenomeni di degrado è importante per poter fare delle previsioni sulla durata di vita delle celle sottoposte a determinati cicli di lavoro. Tuttavia, il compito non è banale in quanto deve prevedere la messa a punto di test significativi e dei processi di estrapolazione da questi test alle condizioni d'utilizzo per mezzo di adeguati modelli. Inoltre, i meccanismi di invecchiamento e di guasto sono il prodotto di diversi processi legati fra loro che hanno luogo anche con diverse scale temporali che riguardano non solo gli elettrodi e i materiali attivi, ma tutti i componenti della batteria. Si parla in generale di due tipi di invecchiamento: uno legato a condizioni di non utilizzo (*calendar life*) e uno legato all'uso con dati cicli di lavoro (*cycle life*). Un tipico andamento del valore della capacità di una batteria sottoposta a cicli di lavoro è mostrato in Figura 3 per due diversi tipi di elettrolite.

Di solito gli effetti di questi meccanismi di invecchiamento vengono considerati additivi, ma in generale possono esserci effetti di sovrapposizione.

Lo stato dell'arte sull'invecchiamento delle batterie include diversi approcci. A titolo esemplificativo ne elenchiamo alcuni[3]:

- Modelli electrochimici: questi modelli cercano di dettagliare e rappresentare i fenomeni che avvengono nella batteria;
- Modelli basati sui circuiti equivalenti: rappresentano la batteria come un circuito equivalente più o meno complesso;
- Modelli basati sulle prestazioni: mettono in correlazione gli stress a cui è sottoposta la batteria con l'andamento di grandezze chiave quali la capacità e la resistenza interna;
- Modelli empirici: la stima dei parametri di invecchiamento viene fatta con un modello analitico basato su misure sperimentali;
- Approccio statistico: sono approcci che si basano solo sui risultati sperimentali, senza una conoscenza aprioristica del sistema.

Nel presente lavoro, l'approccio è basato sull'analisi delle prestazioni della batteria. Lo scopo è quello di cercare di ottenere un modello che coniughi l'analisi statistica a modelli analitici.

Molte ricerche hanno cercato di individuare quali fossero i fattori che influiscono maggiormente sul degrado delle batterie con lo scopo di quantificarne l'influenza e costruire modelli predittivi sulla restante vita utile di una batteria. Nell'ambito delle applicazioni automobilistiche, la letteratura ha individuato i più significativi fattori di degrado nei seguenti[3]: temperatura dell'ambiente, che influenza sia la calendar life che la cycle life; l'intensità della corrente di scarica (che viene in genere indicata dal rapporto fra il valore della corrente e l'intensità di corrente necessaria per scaricare la batteria in un'ora, C-rate); l'intensità della corrente di carica (espressa in C-rate) nella ricarica veloce; la profondità di scarica (DoD, depth of discharge). In alcuni casi, anche lo stato di carica (SOC, state of charge) è stato identificato come un fattore importante, specialmente per la calendar life[5].

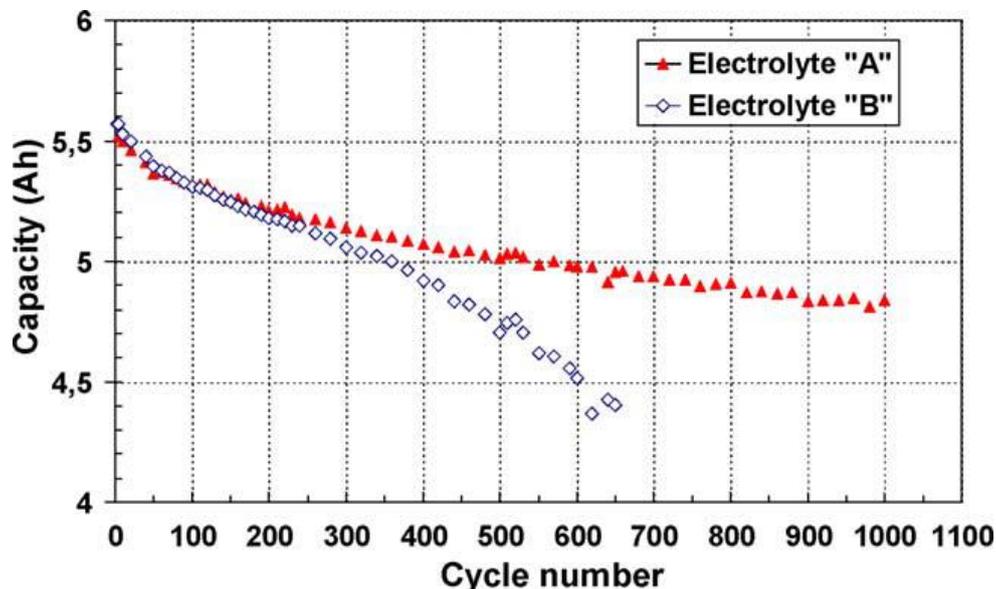


Figura 3: Esempio dell'evoluzione della capacità di una batteria LCO, ciclata al 100% DoD con carica a C-rate=1 e scarica a C-rate=1/2 [4].

Le batterie sono progettate per lavorare in un determinato intervallo di valori della tensione e della velocità di carica e scarica. Al di fuori di questi range, l'invecchiamento è accelerato e si possono verificare fenomeni di guasti improvvisi. Tuttavia, pur lavorando nei limiti consentiti, l'invecchiamento delle batterie non segue un andamento costante nel tempo e dipende dai fattori di stress applicati. Le operazioni di carica e scarica delle batterie alterano le fasi presenti ad entrambi gli elettrodi e modificano le loro proprietà fisiche. Questi processi nella realtà non sono completamente reversibili, e coinvolgono oltre ai materiali attivi anche gli altri componenti della batteria dando luogo a possibili reazioni parassite che possono dipendere a loro volta dai parametri di utilizzo, quali temperatura e C-rate. Non ci addentreremo in questa sede nei processi

chimici legati all'invecchiamento e rimandiamo alla letteratura esistente per un approfondimento (vedi, ad esempio[6]).

2.3 Prove vita per le celle litio-ione e fattori di stress

Per lo studio del degrado delle batterie si usano generalmente due approcci: uno basato sui modelli elettrochimici che studia i meccanismi microscopici di degrado degli elettrodi; l'altro approccio si limita a descrivere i fenomeni di degrado partendo dai dati ottenuti sperimentalmente.

I test a cui vengono sottoposte le batterie per indagare l'influenza dei diversi parametri sull'invecchiamento sono in generale prove di vita accelerate, in cui le batterie sono sottoposte a cicli di carica e scarica continui in ambienti controllati.

La temperatura è un parametro che permette di fare prove di vita accelerate: l'ipotesi di base è che le temperature alte accelerano, ma non alterano, i meccanismi di degrado delle batterie, riducendo così i tempi di test. Ovviamente, il processo di accelerazione è limitato dal fatto che esiste un limite superiore di temperatura al di là della quale intervengono altri meccanismi di degrado della cella [7].

L'influenza della temperatura sulla durata di vita delle batterie o in uso è stata lungamente studiata, ed è rappresentabile da una legge di Arrhenius, di tipo esponenziale [8][9]. Designando con $K(t)$ il tasso di degrado della capacità al tempo t :

$$K(t) = 100 \left(1 - \frac{\text{Capacità}_{t_{iniziale}}}{\text{Capacità}_t} \right),$$

la formula basata sulla legge di Arrhenius ha la seguente forma:

$$K = K_0 e^{-E/RT} t^z \quad (1)$$

dove E è equivalente ad un'energia di attivazione, R è la costante dei gas, T la temperatura in gradi Kelvin, t il tempo (espresso in mesi) e z un parametro. Il valore dei parametri K_0 , z ed E dipendono dalla struttura chimico-fisica delle batterie e dagli altri parametri di utilizzo. L'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale sono molto sensibili al SOC (per la calendar life) e al DOD (per la cycle life): a parità di temperatura, il degrado è più rapido se il SOC della cella a riposo è alto o se la DoD di una cella in uso è prossima al 100%[8].

La temperatura non è l'unico fattore di accelerazione utilizzabile. Takei et al. [10] hanno studiato l'effetto della corrente di carica e di scarica, del rapporto fra le due, della DoD, e della temperatura nei test di cycle life. I loro risultati confermano che la temperatura è il fattore di accelerazione più importante, seguita dalla corrente di carica, dal rapporto fra corrente di carica e scarica e dalla corrente di scarica, ed infine dalla profondità di scarica. Sebbene questi risultati valgano strettamente solo per le celle analizzate, che ricadono nella categoria LCO, essi confermano la prevalenza della temperatura sugli altri fattori di invecchiamento.

Risultati analoghi sono stati ottenuti anche su celle LFP [11], anche se alcuni parametri hanno un peso leggermente diverso nel processo di invecchiamento nei due casi.

La maggior parte degli studi di cui abbiamo parlato finora è focalizzata sull'effetto di un singolo parametro sull'invecchiamento, sebbene l'analisi sia condotta su diversi parametri: in questo modo, tuttavia, si trascurano possibili interazioni fra gli effetti che i parametri hanno sulla durata di vita della batteria. La validità di questi modelli è quindi di complessa estensione ai casi reali, in cui i parametri variano in maniera dinamica nel tempo [12]. Di recente però, lo studio degli effetti combinati di più fattori sulle batterie ha trovato ampia diffusione.

In Wang et al. [13], vengono analizzati gli effetti combinati della temperatura, della DoD e della C-rate di scarica sulle batterie LFP. A basse C-rate, la temperatura e il tempo sono i fattori predominanti sul degrado della capacità della batteria, mentre ad alte C-rate gli effetti della corrente di scarica diventa importante. La durata di vita della batteria è rappresentata da una legge di potenza rispetto al tempo o alla carica totale scambiata durante i cicli (Ah-throughput) e una correlazione di Arrhenius che tiene conto degli effetti della temperatura. I parametri di questa equazione sono quindi estrapolati dai risultati dei test al variare della C-rate, anche se non viene fornita nessuna relazione empirica sull'andamento dei parametri. Una relazione

funzionale è invece fornita in un altro lavoro di Wang et al. [14], dove viene studiata una differente tecnologia di costruzione delle batterie, la NMC con spinello di manganese. La relazione mostra un'incidenza esponenziale dell'intensità della corrente di scarica sulla cycle-life delle batterie. In Li et al. [15], ulteriori fattori di stress nell'invecchiamento delle LFP sono investigati, in particolare: temperatura, voltaggio di fine carica, voltaggio di fine scarica, C-rate di carica, C-rate di scarica. Il risultato mostra una correlazione lineare fra gli effetti dei diversi parametri, sebbene con delle forme funzionali altamente complesse.

Nel lavoro di Cui et al. [16] sono stati eseguiti dei test incrociati su delle celle LCO per estrapolare la correlazione tra diversi fattori di stress (temperatura, C-rate di scarica, voltaggio di fine carica e profondità di scarica). In particolare, si sono limitati allo studio di SOC vicini al 100%. Ancora una volta, i risultati ottenuti portano ad una legge di tipo Arrhenius per la dipendenza dalla temperatura, con una energia di attivazione dipendente dall'intensità di corrente (dipendenza esponenziale) e con un prefattore che dipende da tutte le altre grandezze considerate.

Sebbene i modelli proposti varino a seconda della tecnologia di costruzione delle celle analizzate, la dipendenza dalla temperatura ha la stessa forma funzionale in tutti i casi e si evidenzia una dipendenza importante (esponenziale in molti casi) dall'intensità di corrente di scarica. La formula (1) si generalizza nella forma:

$$K = K_0(DoD, C_{rate}, T, \dots)e^{-E(C_{rate})/RT} t^z \quad (2),$$

nella quale sia il prefattore che l'esponenziale possono dipendere in maniera complessa dai parametri scelti.

2.3.1 Metodologia sperimentale per le prove vita

Lo scopo delle prove è indagare come alcuni fattori quali: temperatura, DoD, e C-rate sia in carica che in scarica, influenzino l'invecchiamento della cella, prendendo in considerazione sia l'effetto dei singoli fattori, che l'effetto combinato di più stress. Dapprima si analizzeranno gli effetti di singolo stress sulla capacità e sulla resistenza interna delle celle, quindi si procederà alle prove con due fattori di stress al fine di evidenziare l'esistenza di fenomeni di accoppiamento.

Nella Tabella 1 è riportata una proposta per le prove di invecchiamento con un singolo fattore. I cicli si intendono in equilibrio.

Tabella 1 Cicli vita a singolo fattore di stress

Test no.	Temperatura	DoD	C _{rate} Scarica	C _{rate} Carica
1	1 (5 C)	1 (80-20)	1 (1C)	1 (0,5C)
2	2 (20 C)	1	1	1
3	3 (35 C)	1	1	1
4	3	2 (90-10)	1	1
5	3	3 (70-30)	1	1
6	3	1	2 (2 C)	1
7	3	1	3 (3 C)	1
8	3	1	4 (5 C)	1
9	3	1 ²	1	2 (1C)
10	3	1 ³	1	3(1,5C)

Poiché in letteratura c'è unanimità sull'andamento dell'influenza della temperatura sull'invecchiamento delle celle, e poiché la disponibilità di strumentazione imponeva una restrizione sul numero di prove vita effettuabili, nelle prove fatte durante la prima annualità questo fattore di stress, seppur fondamentale

² DOD: 70-10

³ DOD: 70-10

nell'invecchiamento delle celle, è stato tenuto costante. Al fine di accelerare il degrado delle prestazioni delle celle, si è scelto di effettuare le prove vita alla temperatura fissa di 35 °C.

La proposta per le prove di invecchiamento tese ad evidenziare gli effetti incrociati di più fattori è quella riportata in Tabella 2: Prove di invecchiamento multistress

Tabella 2: Prove di invecchiamento multistress

Test	DoD	C-rate Charge	Crate Discharge
1	2	1	2
2	2	1	3
3	3	1	2
4	3	1	3
5	1	2	2
6	1	2	3
7	2	2	2
8	2	2	3
9	3	2	2
10	3	2	3

Nella prima annualità, sono state selezionate una serie di prove vita per cominciare ad indagare gli effetti di alcuni fattori di stress. Le prove selezionate sono riportate in Tabella 3: Prove vita e frequenza dei test per le prove di laboratorio della prima annualità in cui ogni prova è associata ad una data batteria, identificata da un numero progressivo. Nell'ultima colonna, sono riportati gli intervalli fra i test di capacità e resistenza interna.

I criteri usati per selezionare le prove sono stati:

- Temperatura fissata a 35°C: come accennato sopra, sebbene la temperatura sia il fattore di invecchiamento preponderante, la forma funzionale rispetto al degrado delle prestazioni delle celle segue la legge di Arrhenius, come ampiamente riconosciuto in letteratura . Per questo è stato deciso di concentrarsi per queste prime prove sugli altri fattori di stress presi in considerazione.
- Corrente di scarica: è un altro fattore di stress che è ritenuto di grande impatto sul degrado delle prestazioni delle batterie al litio[16].I quattro valori di corrente scelti vanno da 1C a 5C, che corrisponde al valore massimo di corrente di scarica raccomandato dal costruttore. Non sono state testate correnti più basse poiché ci siamo messi nell'ottica di eseguire test vita accelerati.
- Profondità di scarica: anche questo fattore è molto importante nella durata di vita delle batterie. Sono stati scelti 3 valori di profondità di scarica, e le celle sono state ciclata intorno al valore medio di DoD=50%. A fine vita sarà inoltre possibile confrontare i risultati con quanto riportato dal costruttore per profondità di scarica pari al 100%.
- Corrente di carica: abbiamo scelto di non testare nel primo anno gli effetti di questo fattore di stress in quanto la corrente di carica risulta essere un parametro che richiede una serie di prove articolate per capirne esattamente l'influenza, nella prospettiva di capire gli effetti della ricarica veloce sulla durata di vita delle batterie. Si è quindi deciso di verificare prima gli effetti di parametri più studiati per capire il comportamento delle celle che stiamo analizzando.

Tabella 3: Prove vita e frequenza dei test per le prove di laboratorio della prima annualità

T=35 °C – corrente di carica = 0,5 C			T=20 °C
Num. Batteria	Corrente di scarica (C-rate)	DoD	Intervallo fra test (n.cicli)
1	1 C	80-20	200
2	2 C	80-20	200

3	3 C	80-20	100 ⁴
4	5 C	80-20	100
5	1 C	90-10	160
6	1 C	70-30	320

Per le prove si hanno a disposizione 20 celle EiG PLB C020 20Ah, che sono delle batterie litio-ione-polimero con una tecnologia NMC per il catodo, e una struttura a busta (vedi Figura 4).

Le principali caratteristiche meccaniche ed elettriche di queste celle sono riportate in Tabella 4, mentre le condizioni di funzionamento sono riportate in Tabella 5. Le nostre prove si collocano all'interno dei limiti indicati dal costruttore nel datasheet.



Figura 4: Cella EiG PLB C020

Tabella 4: Principali caratteristiche delle celle EiG PLB C020

Caratteristiche meccaniche		Caratteristiche elettriche	
Lunghezza	2170 mm (senza terminali)	Voltaggio nominale	3.65 V
Larghezza	129 mm	Capacità nominale	20 Ah
Spessore	7,2 mm	Energia specifica	174 Wh/Kg
Peso	Ca. 428 gr	Densità di energia	370 Wh/L
		Potenza specifica (DoD 50%, 10 sec)	2300 W/kg

⁴ Ad eccezione del primo test avvenuto dopo 200 cicli

	Densità di potenza (DoD 50%, 10 sec)	4600 W/L
--	--------------------------------------	----------

Tabella 5: Valori di riferimento per le condizioni di funzionamento delle celle EiG PLB C020

Condizioni di funzionamento					
Condizioni di carica		Condizioni di scarica		Temperature di funzionamento	
Metodo di carica ⁵	CC/CV	Voltaggio limite in scarica ⁵	3,0 V	Temperatura di funzionamento	-30°C / +55°C
Voltaggio max	4,15 V	Voltaggio minimo	2,5 V	Temperatura di carica ⁵	0°C / +40°C
Corrente di carica ⁵	0,5 C	Max corrente in scarica (continua)	5 C	Temperatura di stoccaggio	-30°C / +55°C
		Max corrente in scarica (picco < 10 sec)	10 C		
Cycle life a 25°C (1 C carica/ 1 C scarica, 100%DoD): 1000 cicli all'80% della capacità nominale					

L'apparecchiatura utilizzata per le prove vita è descritta in maniera sintetica nella Tabella 6. In particolare, sono riportate le principali caratteristiche ed il campo di funzionamento dei ciclatori usati sia nella fase di formazione delle celle che per l'esecuzione delle prove vita e dei test di capacità e di resistenza interna, e delle camere climatiche in cui sono stati portati avanti le prove vita e i test.

Tabella 6: Descrizione sintetica della strumentazione di laboratorio utilizzata

Apparecchiature Prova Accumulatori (Ciclatori)			
Tipo	Note	Costruttore	Rating
Ciclatore E-8094; P. 2753; N. 3944	Ciclatore doppio Campo	ELTRA	V=0-36V I=280A; Vmax =0-52V I=400A
Ciclatore E-8376; P. 3088; N. 4465	Ciclatore doppio campo	ELTRA	V=0-35V I=400A; V=0-350V I=600A
Ciclatore E-8325; P. 3027; N. 4433		ELTRA	V=0-20V; 80Ac-150As
Ciclatore DIGATRON 80V	8 Canali indipendenti	Digatron	V=0-100V I=50A
Maccor Serie 4000	48 Canali	Maccor	V=0-5V I=5A
Maccor Serie 4000	8 Canali	Maccor	V=0-80V I=50A
Camere Climatiche			
Tipo	Costruttore	Dimensioni	Rating
Camera Climatica EOS 1000	Angelantoni	Vol = 1000 l 1,0m x 1,0m x 1,0m	-40°C, +180°C; U.R. 15-98%
Camera Climatica UY 2250 SP	Angelantoni	Vol = 2250 l 1,5m x 1,5m x 1,0m	-40°C, +180°C; U.R. 15-98% 1,5m x 1,5m x 1,0m
Camera Climatica DY 1200C EX	Angelantoni	Vol = 1000 l 1,0m x 1,0m x 1,0m;	-60°C, +150°C; U.R. 15-98%

Per ogni cella sottoposta a test, la sequenza delle prove da eseguire è di seguito elencata:

⁵ Valori e metodi raccomandati

- 1) Ispezione iniziale
- 2) Formazione elettrica
- 3) Cicli vita e test periodici
- 4) Ispezione finale

La procedura di ispezione iniziale include una ispezione visiva, volta a verificare che non ci siano danneggiamenti della cella rilevabili dall'esterno e la rilevazione della forma, delle dimensioni e del peso della cella per verificare la corrispondenza delle caratteristiche fisiche con quelle fornite dal Costruttore (Tabella 4). Nel nostro caso, su nessuna delle celle sottoposte a prove sono stati rilevati danneggiamenti o difformità dalle caratteristiche fisiche fornite nel datasheet.

La formazione elettrica garantisce che le celle abbiano raggiunto un'adeguata stabilizzazione delle prestazioni, prima di iniziare l'effettiva sequenza di prova.

La procedura prevede che le celle siano sottoposte ad una sequenza di cicli (che corrispondono ai cicli standard) così realizzati:

- Scarica a C/2.
- Pausa 1 ora.
- Carica: prima fase di carica a corrente costante di valore C/2 fino al raggiungimento della tensione 4,15V, seconda fase di carica a tensione costante e corrente decrescente fino al valore di 0,5A.
- Pausa 1 ora.

La formazione elettrica si considera terminata quando la capacità di scarica relativa a due scariche consecutive non varia più del 3% del valore della capacità nominale. In generale, per il raggiungimento di tale condizione sono sufficienti dai tre ai cinque cicli di formazione.

L'ispezione finale consistente nel controllo di eventuali danneggiamenti che sono intervenuti durante le prove e nella rilevazione di eventuali deformazioni che siano avvenute durante le prove vita. Nessuna delle celle in prova ha ancora raggiunto la condizione di fine vita, per cui nessuna di esse è stata sottoposta all'ispezione finale.

Nei seguenti paragrafi, introdurremo nel dettaglio i cicli vita e i test eseguiti.

2.3.2 Procedura di prova per cicli vita

Nel corso delle prove sono misurati e registrati i parametri seguenti:

1. Data ed ora
2. Tempo di prova
3. Tensione batteria
4. Corrente batteria
5. Capacità
6. Energia
7. Temperatura dell'ambiente di prova
8. Temperatura della batteria

I suddetti parametri sono misurati e registrati con una frequenza sufficientemente elevata da acquisirne tutte le variazioni rilevanti e renderle disponibili per l'ulteriore elaborazione dei dati. A seconda della tecnologia del ciclatore utilizzato, la rilevazione avviene ad una frequenza stabilita per ogni fase e/o quando la variazione di alcuni parametri è superiore ad un certo limite.

I dispositivi di misura soddisfano i seguenti requisiti minimi:

Tabella 7. Accuratezza di misura.

Parametro	Accuratezza
-----------	-------------

Tensione	< 1% della lettura
Corrente	< 1% della lettura
Temperatura	± 1°C

Prima di ogni prova, le celle vengono stabilizzate termicamente mediante l'utilizzo di una camera climatica. La stabilizzazione termica si intende raggiunta quando nell'intervallo di un'ora la variazione di temperatura è inferiore di 1°C.

Per assicurare che le condizioni iniziali delle prove siano sempre uguali, all'inizio di ogni prova viene eseguito un ciclo standard, il quale si compone di una fase di scarica standard seguita da una fase di carica standard. Il ciclo standard è realizzato alla stessa temperatura a cui si eseguono le prove vita ($T=35^{\circ}\text{C}$ per le prove selezionate).

Ciclo standard

Scarica standard (SDCH)

Intensità della corrente di scarica: $C/2$.

Limite di scarica: tensione di cella 3,0V. Tale limite è in linea con il valore raccomandato, secondo quanto riportato nelle specifiche tecniche del Costruttore (Tabella 5). In tal modo si preserva la batteria, poiché questi limiti sono stati fissati in modo tale da interrompere la scarica prima del "ginocchio" della curva di scarica caratteristica delle celle utilizzate, in modo da evitare l'interruzione della prova conseguente al raggiungimento dei limiti delle celle e garantendo al tempo stesso la ripetibilità della condizione di fine scarica.

Pausa dopo la scarica: 1/2 ora.

Carica standard (SCH)

Procedura di carica: prima fase di carica a corrente costante (CC) di valore $C/2$ fino al raggiungimento della tensione 4,15V, seconda fase di carica a tensione costante (CV) e corrente decrescente fino al valore di 0,5A. Limiti di carica: tensione di cella 4,15V. Analogamente a quanto riportato per la fase di scarica, il limite è in linea con quanto riportato nelle specifiche tecniche del Costruttore (Tabella 5)

Pausa dopo la carica: 1/2 ora.

Cicli vita

Dopo il ciclo standard, vengono eseguite le prove vita, che hanno come obiettivo quello di evidenziare il legame fra i diversi parametri di ciclaggio studiati e la curva di decadimento delle performance delle celle in analisi. Durante le prove di ciclaggio verranno effettuate periodiche e prestabilite verifiche delle performance delle celle al fine di determinarne la curva di decadimento delle prestazioni in termini di capacità e resistenza interna.

Le prove vita eseguite in questa prima annualità (riportate in Tabella 3) si possono suddividere in prove vita per la corrente di scarica (celle dall'1 al 4) e prove vita per la profondità di scarica (celle 5 e 6).

Le prove di vita per la corrente di scarica sono state realizzate per 4 valori di intensità di corrente di scarica: $I=C_{rate}$, dove $C_{rate} = (1, 2, 3, 5)$. Le celle vengono ciclizzate fissando la variazione della profondità di scarica a $\Delta\text{SOC}=60\%$, mentre il DOD medio è $\text{DOD}=50\%$.

Il diagramma di flusso che rappresenta la prova vita per la corrente di scarica è riportato in Figura 5. Dopo una pausa di stabilizzazione termica, la cella è sottoposta ad un ciclo standard (già descritto sopra) seguito da una fase di prescarica che porta la cella alla condizione iniziale di $\text{SOC}=80\%$.

A questo punto inizia il ciclo di lavoro nel quale vengono prima eseguiti $N=10$ cicli giornalieri per $C_{rate} = (1, 2)$ e $N=5$ per $C_{rate} = (3, 5)$, ognuno composto da una serie di 10 microcicli che consistono in una scarica CC eseguita ad una corrente pari a $C_{rate} = (1, 2, 3, 5)$ che porta la cella da $\text{SOC}=80\%$ a $\text{SOC}=20\%$, seguita da una carica CC a corrente $C=0,5$ che porta la cella da $\text{SOC}=20\%$ a $\text{SOC}=80\%$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause non riportate nel diagramma.

Eseguiti i primi N cicli giornalieri, la cella viene sottoposta ad un processo, che è stato indicato con il termine di *test intermedio capacità*, che consiste in una carica CC/CV a $I=0,5C$ fino a $SOC=100\%$, seguita da un ciclo standard e da una prescarica CC a $I=0,5C$ che riporta la cella a $SOC=80\%$. Questo ciclo serve a riequilibrare la cella dal punto di vista energetico.

Dopo aver effettuato il test intermedio vengono eseguiti altri N cicli giornalieri equivalenti ai primi.

La durata globale del ciclo di lavoro è quindi di 20 giorni, per $C_{rate} = (1, 2)$ e di 10 giorni per $C_{rate} = (3, 5)$.

Quando tutti i 2N cicli giornalieri sono stati eseguiti, il procedimento termina con il processo di misurazione delle performance della cella in termini di capacità e resistenza interna (indicati come *test capacità-test RI*).

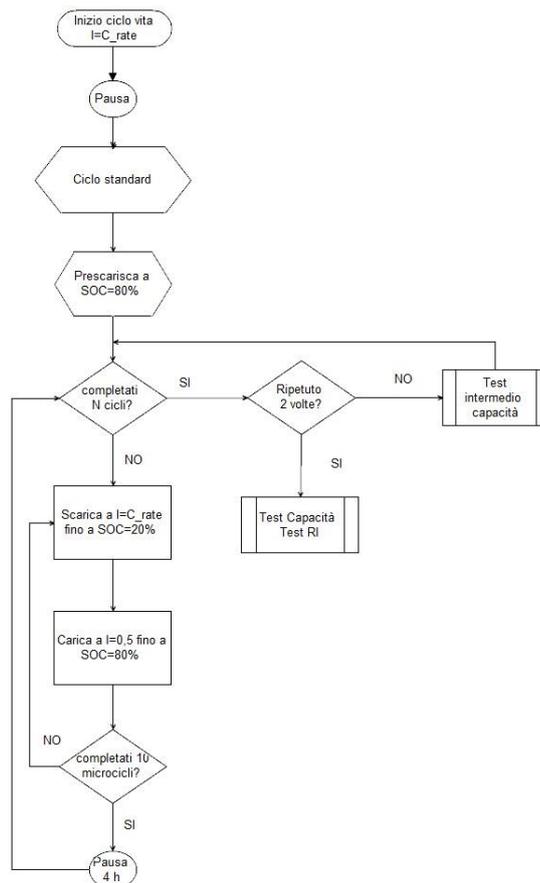


Figura 5: Flowchart di un tipico ciclo vita per la corrente di scarica

Il diagramma di flusso che rappresenta la prova vita per misurare gli effetti della profondità di scarica è riportato in Figura 6. I valori selezionati per la variazione della profondità di scarica sono $\Delta SOC=(80\%, 40\%)$, mentre il DOD medio è $DOD=50\%$. Queste due prove, insieme alla prova vita realizzata per la $C_{rate}=1$ ⁶ forniscono i punti sperimentali per la verifica dell'influenza del SOC sulla durata di vita delle batterie.

Anche in questo caso, il ciclo inizia con una pausa di stabilizzazione termica, dopo la quale la cella è sottoposta ad un ciclo standard seguito da una fase di prescarica che porta la cella alla condizione iniziale di SOC pari a 90% e 70% per la cella numero 5 e 6, rispettivamente.

A questo punto inizia il ciclo di lavoro, della durata globale di 20 giorni, nel quale vengono prima eseguiti 10 cicli giornalieri, ognuno composto da una serie di N micro cicli, dove $N=8$ per una variazione di profondità di scarica pari a $\Delta SOC=80\%$, e $N=16$ per $\Delta SOC=40\%$. Ogni micro ciclo consiste in una scarica CC eseguita ad una

⁶ È facilmente verificabile che i cicli differiscono solo per la profondità di scarica.

corrente pari a $I=1C$ che porta la cella dal valore iniziale di profondità di scarica $SOC_i=(90\%, 70\%)$ al valore finale $SOC_f=(10\%, 30\%)$, corrispondenti a $\Delta SOC=(80\%, 40\%)$, rispettivamente, seguita da una carica CC a corrente $C=0,5$ che riporta la cella al valore iniziale di ciclaggio del $SOC=SOC_i$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause non riportate nel diagramma.

Eseguiti i primi 10 cicli giornalieri, la cella viene sottoposta ad un processo, che è stato indicato con il termine di *test intermedio capacità*, che consiste in una carica CC/CV a $I=0,5C$ fino a $SOC=100\%$, seguita da un ciclo standard e da una prescarica CC a $I=0,5C$ che riporta la cella a $SOC=SOC_i$. Questo ciclo serve a riequilibrare la cella dal punto di vista energetico.

Dopo aver effettuato il test intermedio vengono eseguiti altri 10 cicli giornalieri equivalenti ai primi. Quando tutti i 20 cicli giornalieri sono stati eseguiti, il procedimento termina con il processo di misurazione delle performance della cella in termini di capacità e resistenza interna (indicati come *test capacità-test RI*).

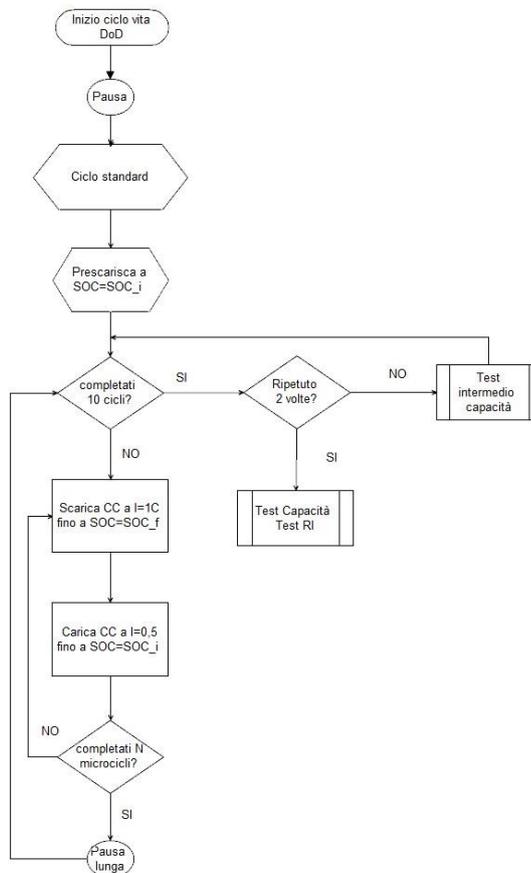


Figura 6:Flowchart di un tipico ciclo vita per la profondità di scarica.

2.3.3 Procedura per il test di misura della capacità

La procedura di test viene eseguita in camera climatica alla temperatura di 20°C.

Il diagramma di flusso che rappresenta la procedura per il test di misura della capacità è illustrato in Figura 7.

Dopo una pausa di stabilizzazione termica, la cella è sottoposta ad un ciclo standard. Successivamente, la cella viene scaricata CC a $I=1C$ e in seguito sottoposta ad una carica CC/CV a $I=0,5C$ fino a $SOC=100\%$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause non riportate nel diagramma.

Il test viene ripetuto due volte ad ogni sessione di misurazione.

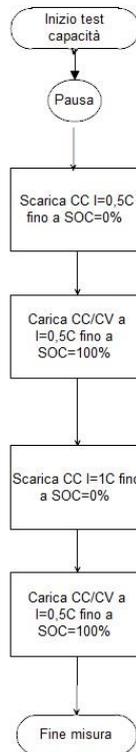


Figura 7:Flowchart del test di capacità

2.3.4 Procedura per il test di misura della RI

Il test in oggetto determina la resistenza interna in funzione della DOD. Il test è eseguito in camera climatica alla temperatura di 20°C. La resistenza è stata misurata per intervalli di DOD del 10%: DOD=(0, 10%, 20%,..., 90%).

La serie di misure di RI inizia dopo aver effettuato un ciclo standard (scarica e ricarica standard). Effettuata questo ciclo standard, inizia la serie di misurazioni.

Il profilo del test inizia con una pausa (30 min) seguita da una scarica CC con corrente pari a 0,5C che fa diminuire il DOD di un 10%. Vengono quindi applicati due impulsi di corrente, separati da opportune pause. Gli impulsi sono della durata di 15 secondi e consistono in una scarica CC a 1C seguita da una carica CC/CV a 1C. Questo processo viene ripetuto fino a coprire tutti i valori di DOD prestabiliti.

Alla fine delle misurazioni, viene eseguito una carica standard CC/CV a 0,5C che riporta il SOC al 100%.

Il diagramma di flusso del test è riportato in Figura 8.

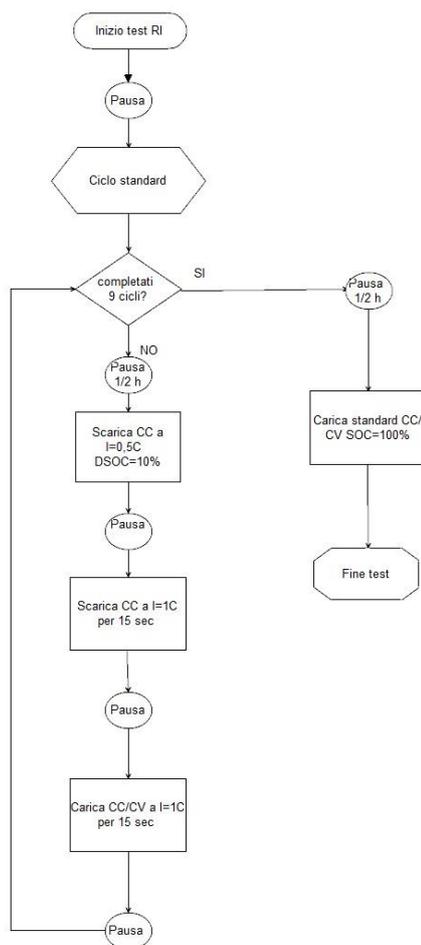


Figura 8: Flowchart del test di misura della resistenza interna.

2.3.5 Discussione delle prove e risultati delle misurazioni

Come discusso in precedenza, sono state selezionate dalla matrice degli esperimenti sei prove vita, ad ognuna delle quali è stata associata una cella da sottoporre agli esperimenti. Le celle selezionate sono state formate tutte nello stesso periodo, in un arco temporale di due mesi, e hanno iniziato le prove vita immediatamente dopo la formazione. Tutte le celle selezionate sono al momento ancora sottoposte alle prove vita, poiché nessuna di loro ha raggiunto la condizione di fine vita, che nel presente studio si intende essere una diminuzione all’80% del valore nominale della capacità.

Per poter testare con i ciclatori ELTRA e Digatron nelle camere climatiche le celle EiG PLB C020, che hanno una struttura a busta, sono stati creati degli appositi sostegni. Un esempio di questi sostegni è riportato in Figura 4. Nella figura è possibile vedere sulla bacchetta di plastica, che funge da sostegno orizzontale per gli elettrodi, dei segni dovuti al calore sviluppato dal passaggio di correnti alte. Questo fenomeno si è verificato, infatti, per la cella sottoposta al test vita per una corrente di scarica pari a 5C. Si è quindi scelto di creare un altro tipo di supporto (vedi Figura 9) per le celle sottoposte a correnti pari a 3C e 5C, che garantisse una maggiore aderenza tra gli elettrodi della batteria e i terminali del ciclatore, e fosse al contempo meno esposto all’effetto Joule.

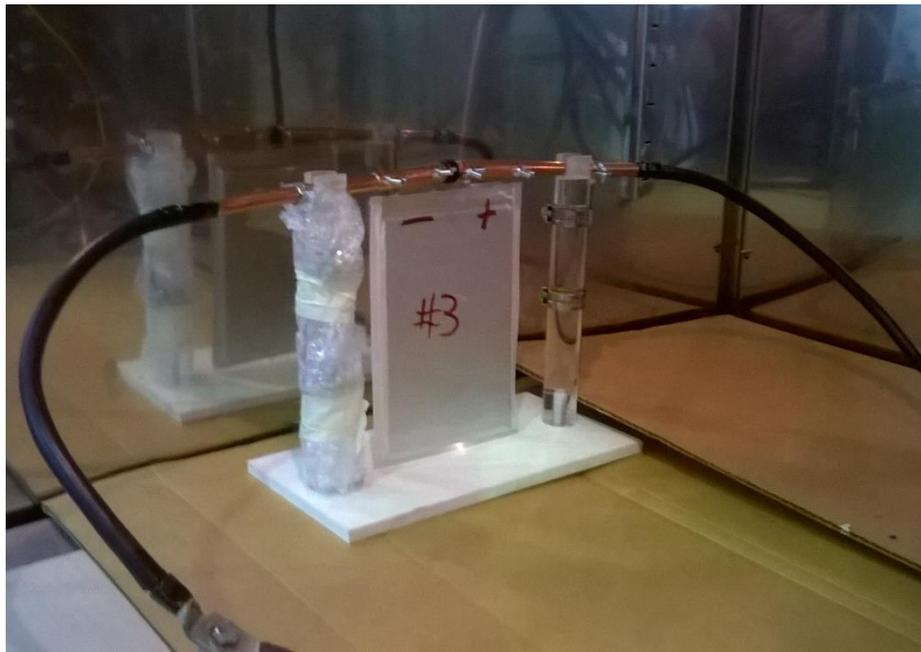


Figura 9: Struttura di sostegno per le correnti di scarica 3C e 5C

Le celle sono state sottoposte periodicamente ai test sulla capacità e sulla resistenza interna descritti nel precedente paragrafo, con una periodicità che dipende dal tipo di prova vita ed è riportata in dettaglio in Tabella 8.

Tabella 8: Periodicità dei test per le singole celle.

No. Batteria	1	2	3	4	5	6
Tipo prova	1C	2C	3C	5C	SOC 90%-10%	SOC 70%-30%
No. Cicli vita	200	200	100 ⁷	100	160	320

I risultati dei test effettuati sono stati raccolti ed analizzati per evidenziare l'andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita effettuati.

In Figura 10 sono riportati e confrontati i risultati dei test di capacità per le celle sottoposte alle prove vita riguardanti l'intensità di corrente di scarica (celle da 1 a 4).

Le celle risultano essere tutte ancora nella fase iniziale di vita, nella quale si evidenzia un aumento del valore della capacità rispetto a quella iniziale, presa come valore di riferimento.

Come previsto, la corrente ha un forte impatto sulla durata di vita delle celle: le linee di tendenza mostrano che le celle sottoposte ad una corrente di scarica maggiore hanno una durata di vita minore, in accordo con la letteratura. In particolare, l'effetto è evidente per la cella B4 sottoposta ad una corrente di scarica pari a 5C. Tuttavia, questi risultati sono solo indicativi, in quanto le celle non hanno ancora iniziato a degradarsi.

Dalla figura si può inoltre notare come la cella numero 4 abbia completato un numero di cicli decisamente inferiore alle altre. Questo è dovuto a delle difficoltà sperimentali causate dal fatto che correnti di scarica così forti (5C) facevano sì che fossero raggiunti i limiti di tensione impostati, bloccando la prova. Si è quindi provveduto ad una regolazione più sensibile dei limiti di questa prova, con un campionamento più fitto di dati in prossimità dei limiti, in modo tale che la prova potesse procedere e fosse al contempo possibile monitorare la situazione in maniera puntuale. Inoltre, il bisogno di trovare una soluzione alternativa al sostegno inizialmente progettato per questa cella, come descritto sopra, ha creato un ulteriore ritardo.

⁷ Eccetto il primo test, eseguito dopo 200 cicli vita.

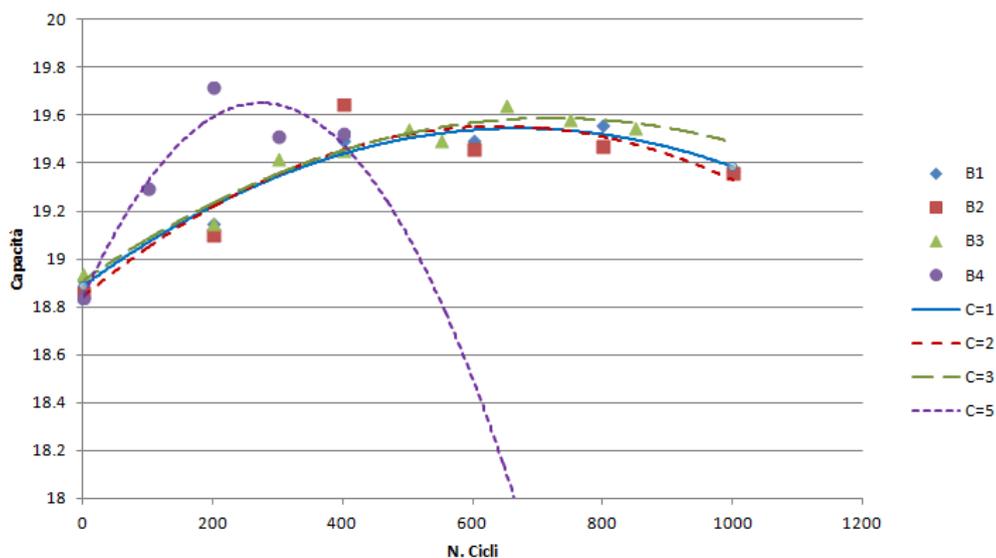


Figura 10: Andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a diverse C_{rate}

Analogamente, in Figura 11, vengono riportati gli andamenti della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica (celle 1, 5 e 6). Anche in questo caso, le celle sono ancora nella fase iniziale di crescita del valore della capacità. Tuttavia in questo caso dai dati sperimentali è possibile evidenziare una tendenza ad un più veloce degrado delle prestazioni per la cella con profondità di scarica maggiore (SOC 90-10%), confermata dalla linee di tendenza riportate. Ovviamente, gli effetti non sono quantificabili a questo stadio dei risultati raggiunti, né è possibile confrontare gli effetti dei diversi fattori di stress.

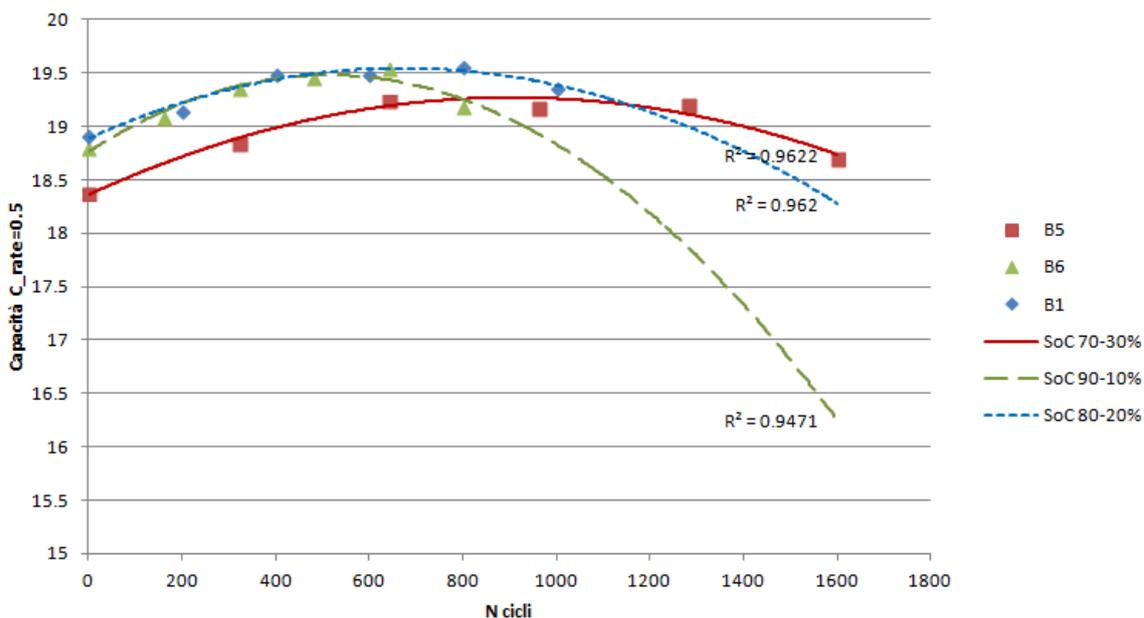


Figura 11: Andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica.

Per quanto riguarda le misure di resistenza interna effettuate con il test descritto nel precedente paragrafo, riportiamo i risultati per la cella 3, che rappresenta bene l'andamento delle altre celle sottoposte a correnti di scarica inferiori, e la cella 4, limitatamente ai due livelli di SOC: 20% e 80%.

Come si può osservare nelle figure Figura 12 e Figura 13, sia la resistenza interna in carica (calcolata a partire dai dati di tensione misurati dopo l'impulso di corrente in carica) che in scarica (calcolata a partire dai dati di tensione misurati dopo l'impulso di corrente in scarica) non presentano un andamento che mostri un aumento del valore iniziale. Dopo un specie si "dosso", la resistenza interna nei due casi sembra quasi assestarsi intorno ad un valore medio.

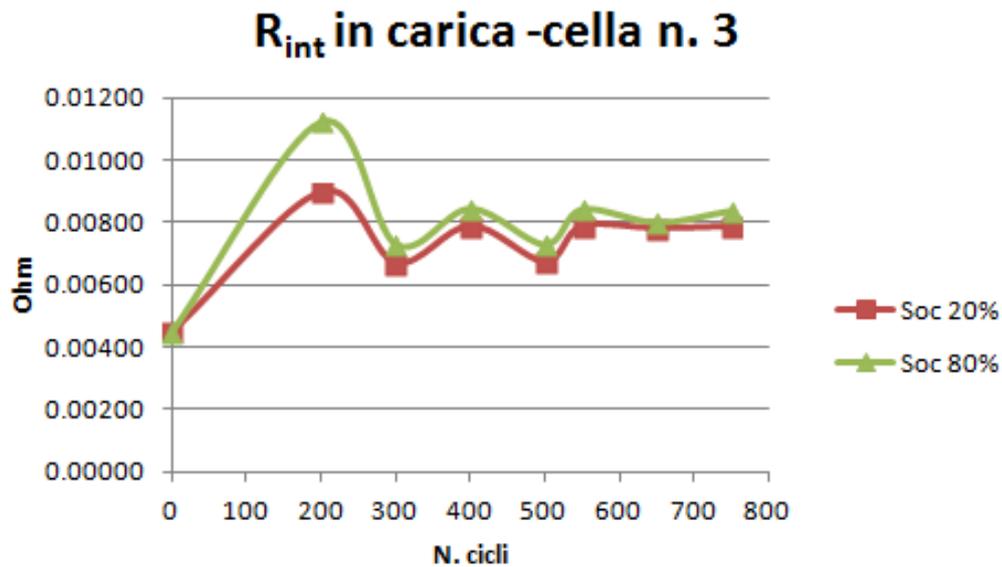


Figura 12: Resistenza interna in carica in funzione del numero di cicli vita per la cella 3

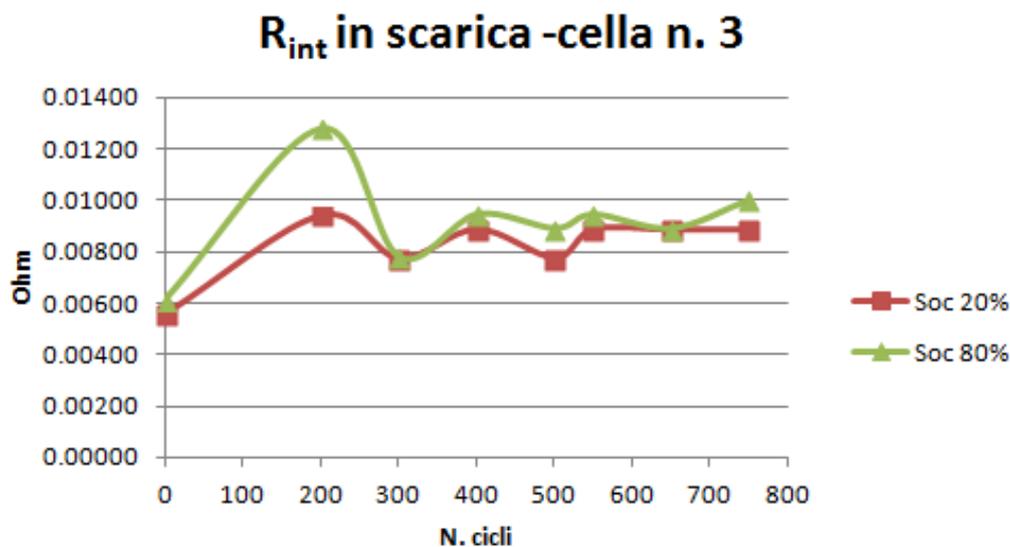


Figura 13: Resistenza interna in scarica in funzione del numero di cicli vita per la cella 3

Nel caso della cella sottoposta a prove vita con corrente di scarica 5C, la resistenza interna mostra un più marcato andamento crescente, sia in carica (Figura 14) che in scarica (Figura 15). Ulteriori prove vita sono però necessarie per confermare l'andamento e per effettuare un'analisi quantitativa appropriata.

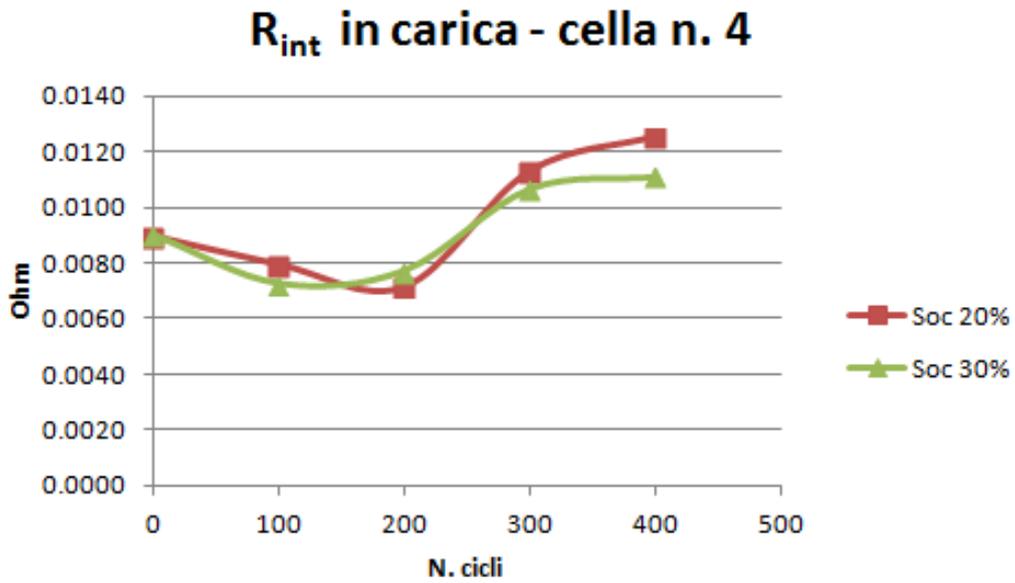


Figura 14: Resistenza interna in carica in funzione del numero di cicli vita per la cella 4

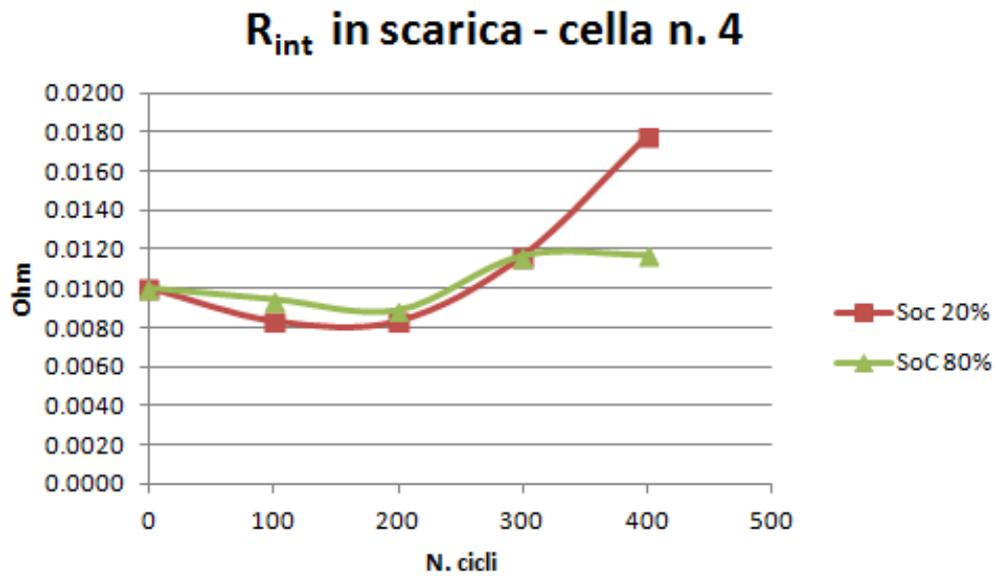


Figura 15: Resistenza interna in scarica in funzione del numero di cicli vita per la cella 4

3 Conclusioni

Il presente studio ha come obiettivo la definizione di prove vita volte a determinare gli effetti che diversi fattori di stress hanno sulla durata di vita ciclabile (cycle life) sulle batterie litio-ione. In particolare, in questo studio abbiamo analizzato delle celle che usano la tecnologia basata sull'ossido di litio Nichel Cobalto Manganese (NCM) per la realizzazione dell'elettrodo positivo. Essendo le tecnologie di costruzioni di anodo e catodo fondamentali nel processo di degrado delle celle litio-ione, i risultati ottenuti nel corso dello studio valgono strettamente solo per la tecnologia analizzata.

La matrice delle prove sperimentali è stata redatta tenendo conto dei maggiori fattori di stress evidenziati nella letteratura scientifica. Sebbene esistano molteplici possibilità di scelta per i fattori di stress e per le loro possibili combinazioni, ci siamo focalizzati sui tre parametri che risultano emergere come i più incidenti nella durata di vita delle batterie, al di là della tecnologia di realizzazione, ovvero: temperatura, corrente di scarica e di carica, e profondità di scarica.

Per la prima annualità abbiamo selezionato un numero di prove, compatibile con la strumentazione a disposizione, in base ai seguenti criteri:

- Temperatura fissata a 35°C: la temperatura è un fattore di invecchiamento importantissimo, ma è anche quello per cui è in letteratura è ormai accertata la forma funzionale rispetto al degrado delle prestazioni delle celle. Per questo è stato deciso di concentrarsi per queste prime prove sugli altri fattori di stress presi in considerazione, per i quali l'influenza sul degrado è meno chiara.
- Corrente di scarica: è un altro fattore di stress che è ritenuto di grande impatto sul degrado delle prestazioni delle batterie al litio. Abbiamo scelto di verificare gli effetti per quattro valori, di cui il più grande corrisponde al valore massimo di corrente di scarica raccomandato dal costruttore.
- Profondità di scarica: anche questo fattore è molto importante nella durata di vita delle batterie. Sono stati scelti 3 valori di profondità di scarica, e le celle sono state ciclata intorno al valore medio di DoD=50%.
- Corrente di carica: abbiamo scelto di non testare nel primo anno gli effetti di questo fattore di stress, ma di attendere di verificare prima gli effetti di parametri più studiati per capire il comportamento delle celle che stiamo analizzando, nella prospettiva di realizzare dei test che ci permettano di capire gli effetti della ricarica veloce sulla durata di vita delle batterie.

I cicli vita basati sui sei test vita così selezionati sono stati applicati ad altrettante celle. I risultati ottenuti nella prima annualità mostrano che le celle sono ancora tutte in una fase iniziale della loro vita. Tuttavia, già in questo stadio iniziale, e pur con dei ritardi accumulati per questioni tecniche sulla prova vita a I=5C, si possono già evidenziare delle tendenze in linea con quanto noto in letteratura scientifica, ovvero un più veloce degrado delle batterie sottoposte ad alte correnti di scarica e a profondità di scarica maggiori.

Per una quantificazione degli effetti occorre continuare ad acquisire i dati che verranno dalla continuazione delle prove in essere. Oltre che per valutare l'impatto dei vari fattori di stress sul degrado delle prestazioni delle celle, i dati raccolti dalle prove sperimentali saranno usati per la costruzione di un modello di invecchiamento delle celle il più possibile generalizzabile, con lo scopo di riuscire a predire la durata di vita di una cella sottoposta ad un ciclo di lavoro qualsiasi partendo dai dati di invecchiamento di prove vita accelerate.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Johnson Matthey Battery System, "Our guide to Batteries", 2015, www.jmbatterysystems.com
- [2] M. R. Palacin, A. de Guibert, "Why do batteries fail?", *Science*, 351 (2016), pp. 1253292-1253299.
- [3] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations of automotive applications", *J. Power Sources*, 241 (2014), pp. 680-689.
- [4] S.M. Rezvanzaniani, Z. Liu, Y. Chen, J. Lee, "Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicles (EV) safety and mobility", *J. Power Sources*, 256 (2014), pp. 110-124.
- [5] M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R. J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li ion batteries", *J. Power Sources*, 146 (2005), pp. 90-96.

- [6] J. Vetter, *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, 147 (2005), pp. 269-281.
- [7] R. Spotnitz, “Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, 113 (2003), pp. 72-80.
- [8] I. Bloom, B.W. Cole, J.J. Sohn, *et al.*, “An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells”, *J. Power Sources*, 101 (2001), pp. 238–247.
- [9] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, *et al.*, “Aging mechanisms in Li ion cells and calendar life predictions”, *J. Power Sources*, 97–99 (2001), pp. 13–21.
- [10] K. Takeji, K. Kumai, Y. Kobayashi, *et al.*, “Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test”, *J. Power Sources*, 97–98 (2001), pp. 697–701.
- [11] N. Omar, M. A. Monem, Y. Firouz, *et al.*, “Lithium iron phosphate based battery – Assessment of the aging parameters and development of cycle life model”, *Applied Energy* 113 (2014), pp. 1575-1585.
- [12] J. Schmalstieg, S. Kabitz, M. Ecker, D. u. Sauer, “A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries”, *Applied Energy* 113 (2014), pp. 1575–1585.
- [13] J. Wang, P. Liu, J.H. Garner, *et al.*, “Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells”, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 3942–3948.
- [14] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, *et al.*, “Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: part 1”, *J. Power Sources* 269 (2014), pp. 937-948
- [15] Z. Li, L. Lu, M. Ouyang, Y. Xiao, “Modeling the capacity degradation of LiFePO₄/graphite batteries based on stress coupling analysis”, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 9757-9766.
- [16] Y. Cui, C. Du, G. Yin, *et al.*, “Multi-stress factor model for cycle lifetime prediction of lithium ion batteries with shallow-depth discharge”, *J. Power Sources* 279 (2015), pp. 123-132.

5 Abbreviazioni ed acronimi

- Calendar life: tempo di vita di una batteria in condizioni di non utilizzo, espresso in tempo.
- CC: corrente costante
- Cycle life: tempo di vita di una batteria in condizioni di utilizzo, espresso in numero di cicli.
- C-rate: indica il rapporto fra l'intensità di una corrente applicata o estratta da una batteria rispetto all'intensità di corrente necessaria per scaricare la batteria in un'ora.
- CV: tensione costante
- DoD: depth of discharge, indica la profondità di scarica, ovvero quanta parte della carica totale è stata estratta dalla batteria. Si esprime generalmente come percentuale.
- EOL: fine vita della batteria.
- LCO: sigla che indica le celle Li-ione con anodo positivo formato da ossido di litio cobalto.
- Li-ione: batterie litio-ione.
- LTO: sigla che indica le celle Li-ione con anodo negativo formato da titanato di litio.
- RI: resistenza interna.
- SOC: state of charge, indica quanta carica è rimasta nella batteria rispetto alla carica totale. È l'inverso della DoD. È espressa generalmente in percentuale.