



Ricerca di Sistema elettrico

Validazione sperimentale delle procedure per la valutazione dello stato di salute delle batterie

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci

VALIDAZIONE SPERIMENTALE DELLE PROCEDURE PER LA VALUTAZIONE DELLO STATO DI SALUTE DELLE BATTERIE

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci (ENEA)

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 LO STATO DI SALUTE DELLE BATTERIE ED GLI INDICATORI DI DEGRADO.....	6
2.1.1 <i>Lo stato di salute delle batterie</i>	6
2.1.2 <i>Rendimento di carica/scarica e resistenza Joule equivalente della cella</i>	7
2.1.3 <i>Tensione di cella in funzione dello stato di carica</i>	9
2.2 CARATTERISTICHE DELLE CELLE IN PROVA.....	9
2.3 IMPOSTAZIONE DELLE PROVE VITA E PRIMI RISULTATI.....	11
2.4 ELABORAZIONE E SINTESI DEI RISULTATI DELLE PROVE.....	13
2.4.1 <i>Elaborazione dei dati</i>	13
2.4.2 <i>Risultati dei test B1 – B4</i>	16
2.5 ANALISI DEI RISULTATI.....	18
2.5.1 <i>Test su cella B4 – Capacità, rendimento, resistenza Joule equivalente</i>	18
2.5.2 <i>Test su cella B4 – Variazione della tensione di cella</i>	23
2.5.3 <i>Test su cella B1 – Capacità, rendimento, resistenza Joule equivalente</i>	24
2.5.4 <i>Comparazione dei dati delle prove B1-B4</i>	26
2.6 VALUTAZIONE ‘ON LINE’ ED IN LABORATORIO DELLO SOH E SICUREZZA DELLE BATTERIE.....	33
2.6.1 <i>Test eseguiti durante il funzionamento a bordo del veicolo</i>	34
2.6.2 <i>Test eseguiti in ‘officina’</i>	36
2.6.3 <i>Sostituzione di un gruppo di celle</i>	37
3 CONCLUSIONI.....	38
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39

Sommario

Il presente lavoro costituisce un approfondimento sperimentale degli studi relativi ai criteri di valutazione dello stato di salute delle celle al Litio che equipaggiano un veicolo elettrico o ibrido, o che siano state ritirate da un veicolo per essere utilizzate in second life in una applicazione stazionaria.

La conoscenza dello stato di salute delle singole celle permette di decidere in quale momento ritirare dalla prima applicazione per destinarle alla seconda e permette anche di capire quali celle presentino un degrado di prestazioni accelerato rispetto alle altre ed anticipare quindi possibili problemi di sicurezza ed integrità di tutto il pacco batterie.

Il lavoro utilizza dei dati provenienti da una attività di studio dell'invecchiamento di celle al Litio che sono state sottoposte a varie tipologie di sollecitazioni, delle quali è stata periodicamente valutata la capacità residua tramite dei cicli standard di carica e scarica: dalla elaborazione dei dati registrati nei cicli di test si ricava il comportamento di parametri, quali la tensione di cella, la resistenza interna ed il rendimento di carica e scarica del ciclo, che potrebbero essere impiegati per definire l'invecchiamento della cella.

I risultati delle elaborazioni vengono analizzati e si mette in evidenza quali dei parametri considerati, almeno con la chimica oggetto di studio, siano i più adatti a per lo scopo prefisso; come fase finale del lavoro si forniscono le linee guida per la stesura di un algoritmo che valuti lo stato di salute delle celle ed il momento in cui ritirarle da un veicolo o dalla seconda applicazione in cui possono venire impiegate.

1 Introduzione

Il presente lavoro costituisce una prosecuzione dello studio sui criteri di ritiro delle celle di una batteria di trazione veicolare per destinarle ad un utilizzo stazionario, in second life, in questo documento si esamina in particolare la variazione temporale di parametri caratteristici delle batterie che potrebbero essere utilizzati come indicatori dell'invecchiamento e del degrado di una cella al Litio. I parametri di interesse per lo studio vengono ricavati dai dati di test sperimentali di carica e scarica standard eseguiti durante delle prove vita su celle EIG da 20 Ah.

Nell'ambito della ricerca di sistema l'Enea ha avviato uno studio sulla fattibilità di un secondo utilizzo delle batterie da trazione elettrica non più adatte a questo scopo ma aventi comunque una capacità residua e delle prestazioni tali da poterle impiegare in ambito stazionario. Dopo aver verificato la fattibilità dell'idea e le principali problematiche da affrontare per realizzarla, lo studio si è concentrato da una parte sulla definizione dei criteri di ritiro delle celle e dall'altra su quella della costruzione di contenitori per moduli di batterie costituiti da celle degradate [1], [3], [11].

Si fa notare che il problema della definizione dei criteri di ritiro dalla prima applicazione è strettamente legato con quello della diagnostica a bordo di eventuali problemi alle celle e con quello della previsione della vita residua delle stesse su un determinato ciclo di lavoro: tutte queste tematiche prescindono dal fatto che le celle siano nuove o invecchiate e si legano quindi con gli studi in corso sulla previsione di vita di una cella a litio in funzione del ciclo di lavoro a cui è sottoposta, anche questi studi sono stati svolti dall'Enea ed i suoi partner nell'ambito della ricerca di sistema [2].

Il presente lavoro segue l'idea che si sia a bordo di un veicolo elettrico/ibrido il cui pacco batterie, come d'obbligo, è supervisionato da un BMS: si vogliono implementare nel BMS delle procedure che permettano di quantificare numericamente il degrado di prestazioni delle singole celle tramite un indice denominato SOH, stato di salute.

L'idea alla base del lavoro è che il BMS tracci in qualche modo lo stato di salute di ogni singola cella durante il funzionamento del veicolo ed in occasione di un tagliando periodo di manutenzione oppure su segnalazione dello stesso BMS, l'auto vada in officina, dove saranno eseguite delle prove che consentano di determinare in modo più preciso lo SOH di ogni cella, reinizializzando così tutto il sistema. Una opzione aggiuntiva può essere quella di utilizzare la tracciatura delle prestazioni delle celle durante il normale funzionamento del veicolo e le prove di officina per tentare una operazione di interpolazione/estrapolazione dell'andamento temporale del SOH ed utilizzarlo come mezzo di previsione della perdita di prestazioni o di eventuali problemi di sicurezza di una particolare cella del pacco.

In [1] sono state introdotte le idee guida per valutare lo SOH sia nel normale svolgimento dei cicli che con le prove dedicate in 'officina', le seconde sono concepite in modo da utilizzare una strumentazione a basso costo: nel presente lavoro si vogliono presentare i risultati di test di invecchiamento su due celle nuove per analizzare il comportamento dei parametri introdotti nello studio precedente e verificarne quindi la validità.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Nella scorsa annualità sono state introdotte delle grandezze caratteristiche delle batterie che potrebbero essere utilizzate per caratterizzare il degrado di una cella elementare [1]; nel presente lavoro verranno elaborati i test vita eseguiti su delle celle al Litio [2] per ricavare le grandezze in questione ed analizzarne la variazione in funzione della capacità effettiva della cella.

I test vengono eseguiti su una particolare tipologia di celle al Litio Polimero, i risultati hanno valore per questa chimica, e possono fornire indicazioni, da verificare, per casi più generali.

2.1 Lo stato di salute delle batterie ed gli indicatori di degrado

In [1] sono stati introdotti i parametri e le grandezze principali da utilizzare come indicatori per lo studio del degrado delle batterie, in particolare ci si è soffermati sulle diverse definizioni di stato di salute, sulla resistenze ohmiche ed equivalente alle perdite Joule in un ciclo di carica e scarica e sul rendimento di carica e scarica e sulla tensione di cella in funzione dello stato di carica: queste possibili definizioni sono alternative a quella più utilizzata che considera la capacità residua della cella in relazione a quella nominale, ognuna di esse può avere senso in relazione ad uno specifico impiego di lavoro (per es. in potenza o in energia). Di seguito, per comodità di lettura, viene riportato quanto già trattato nello studio precedente.

2.1.1 Lo stato di salute delle batterie

In letteratura vengono fornite diverse definizioni di stato di salute, SOH, di una cella, le più utilizzate sono le seguenti:

$$(1) \quad SOH = \frac{C_i}{C_0} * 100$$

$$(2) \quad SOH = \frac{R_i}{R_0} * 100$$

$$(3) \quad SOH = \frac{Z(j\omega^*)_i}{Z(j\omega^*)_0} * 100$$

nelle quali l'indice $_0$ indica il valore iniziale, nominale, della grandezza, mentre $_i$ sta per il valore attuale misurato alla prova i , l'impedenza $Z(j\omega^*)$ si intende misurata ad una determinata frequenza, la resistenza R può essere intesa come misurata con una risposta ad un gradino di corrente o ad una determinata frequenza.

Una definizione alternativa che si può incontrare è anche la seguente [9]:

$$(4) \quad SOH = \frac{R_{eol} - R_i}{R_{eol} - R_0} * 100$$

Dove occorre introdurre un valore atteso di resistenza di fine vita (eol) delle celle.

Se queste definizioni non sono univoche è perché ognuna di esse si riferisce ad un parametro di interesse per un certo utilizzo della batteria, in potenza (la resistenza), in energia (la capacità) o che ne permette la completa caratterizzazione elettrochimica (l'impedenza).

Per quanto concerne le resistenze ed impedenze si sottolinea che esse presentano valori variabili in funzione dello stato di carica della cella, e che va stabilito se lo stato di carica stesso sia relativo alla capacità nominale o effettiva della cella.

$$(5) \quad SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_{nom}} = 1 - \frac{\int i dt}{C_{nom}}$$

$$(6) \quad SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_{eff}} = 1 - \frac{\int i dt}{C_{eff}}$$

In genere la definizione adottata è la (5)

2.1.2 Rendimento di carica/scarica e resistenza Joule equivalente della cella

In [5] sono stati introdotti il rendimento di carica e scarica della batteria ed una resistenza ‘equivalente Joule’ o ‘Termica’ legata alle perdite valutate in un ciclo completo di carica/scarica, per farlo si è fatto riferimento ad un modello semplificato della batteria:

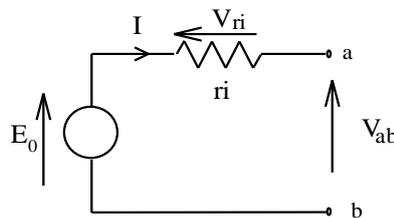


Figura 1. Modello semplificato di batteria

Nel modello di figura 1. la E_0 è dipendente dallo stato di carica della cella, la curva di tensione a vuoto non è generalmente né costante, indipendente dallo SOC, né lineare.

In [1] in base alle formulazioni di circuito equivalente delle batterie si sono introdotte diverse definizioni di resistenza o impedenza serie della batteria: tra di esse, facendo riferimento alla versione semplificata di figura 1. era presente una proposta di calcolo di una resistenza basata sulla valutazione delle perdite Joule rilevate in un ciclo di carica/scarica completo.

La formulazione della resistenza ‘Joule’ equivalente è stata ricavata partendo dalla valutazione della energia assorbita o fornita in un periodo T dalla batteria:

$$(7) \quad E = \int_0^T V_{ab} i dt$$

Con V_{ab} ed i definiti come sopra.

Considerando un ciclo completo di carica si avrà:

$$(8) \quad E_{car} = \int_0^{T_{car}} V_{ab} i_{car} dt = \int_0^{T_{car}} (E_0 + r_i i_{car}) i_{car} dt = E_{im} + E_{jc}$$

In cui viene introdotta la distinzione tra l'energia immagazzinata in forma elettrochimica e quella persa per effetto Joule, in modo analogo, nella fase di scarica si avrà:

$$(9) \quad E_{scar} = \int_0^{T_{scar}} V_{ab} i_{scar} dt = \int_0^{T_{scar}} (E_0 - r_i i_{scar}) i_{scar} dt = E_{im} - E_{jsc}$$

Misurando quindi le tensioni e le correnti ai capi della batteria durante un ciclo standard di carica/scarica è possibile ricavare sia una resistenza interna equivalente della batteria

$$(10) \quad E_{car} - E_{scar} = r_i \left(\int_0^{T_{scar}} i_{car}^2 dt - \int_0^{T_{scar}} i_{scar}^2 dt \right)$$

$$(11) \quad r_i = \frac{\int_0^{T_{car}} i_{car}^2 dt - \int_0^{T_{scar}} i_{scar}^2 dt}{E_{car} - E_{scar}}$$

che il rendimento complessivo del processo di carica/scarica.

$$(12) \quad \eta = \frac{E_{scar}}{E_{car}} = \frac{\int_0^{T_{scar}} V_{ab} i_{scar} dt}{\int_0^{T_{car}} V_{ab} i_{car} dt}$$

L'idea alla base della introduzione di questi parametri è che essi vengono valutati tramite delle funzioni integrali e non come il rapporto tra due differenze di valori calcolate in due istanti temporali distinti, come avviene nel caso delle resistenze in carica o scarica, definite come rapporto tra due valori di tensione e corrente relativi ad un determinato intervallo temporale seguito all'applicazione di un gradino di corrente (vedi sempre [1]).

Una formulazione integrale è dal punto di vista del calcolo numerico più stabile di una basata sul rapporto di due grandezza puntuali, infatti a parità di errore di misura delle singole grandezze nella seconda l'errore totale di calcolo tende ad esaltarsi mentre nella prima tende ad attenuarsi, ad essere mediato.

Va detto però che in caso di presenza di un errore sistematico questo si riverbera in tutta l'operazione: per esempio nelle 11-12 se la corrente venisse misurata con uno strumento che presenta un offset diverso in funzione del suo verso il valore dei due integrali sarebbe stimato con errori diversi e le 11-12 sarebbero affette da un errore sistematico che andrebbe valutato di caso in caso.

2.1.3 Tensione di cella in funzione dello stato di carica

La figura 2. mostra l'andamento della tensione a vuoto (a bassa corrente) di una generica cella al litio registrata a differenti profondità di scarica e a differenti stadi di invecchiamento della stessa [1].

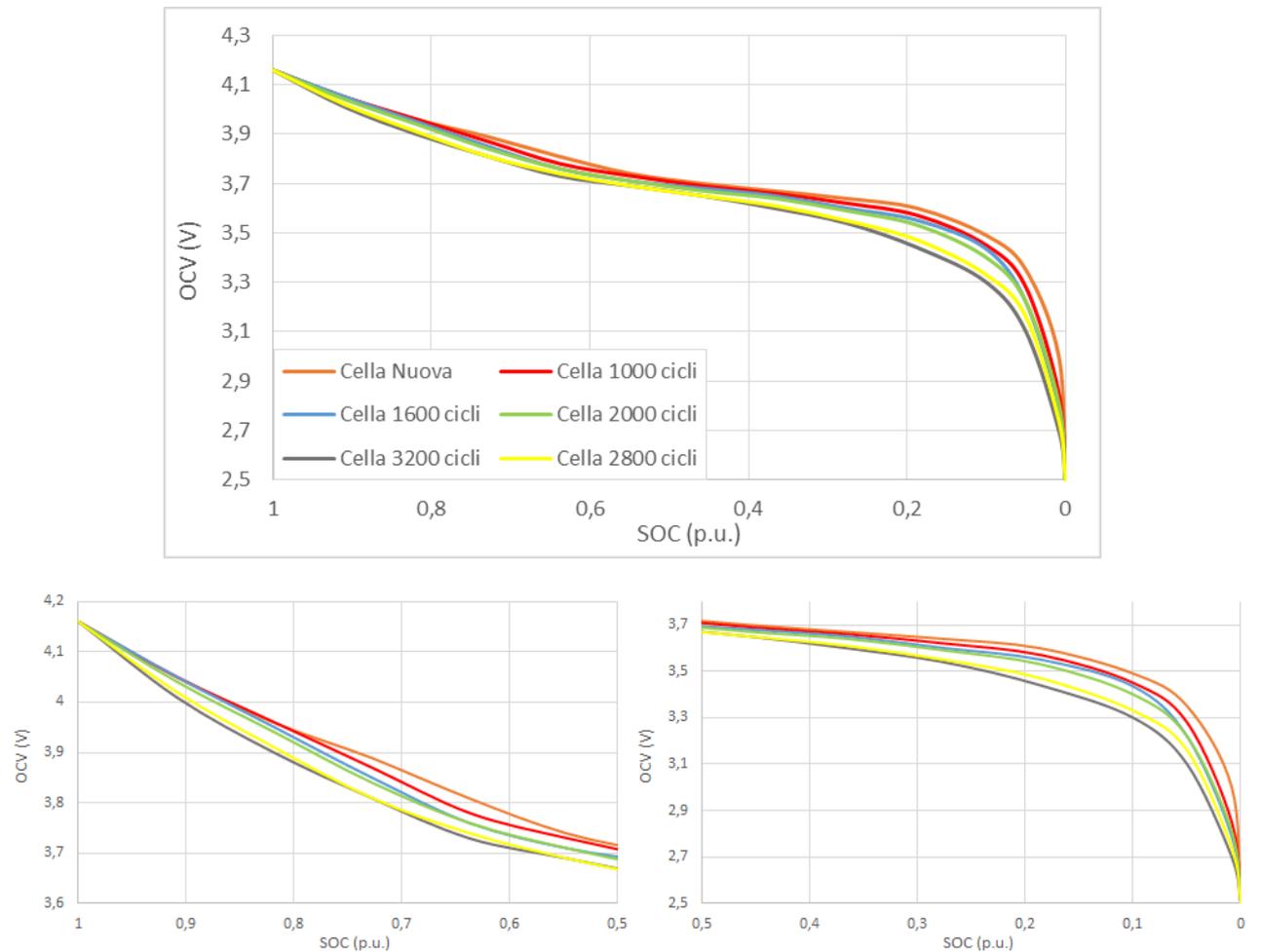


Figura 2. Andamento della tensione a vuoto in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica.

Ci si propone di utilizzare la variazione della tensione di cella come un indicatore del degrado della stessa.

2.2 Caratteristiche delle celle in prova

L'Enea sta eseguendo dei test di vita su celle EIG da 20 Ah [2]: lo scopo dello studio è di valutare l'impatto sulla vita della cella di fattori di stress quali la profondità di scarica e l'intensità di corrente, per poi elaborare una possibile tecnica di predizione della vita effettiva in una applicazione reale.

Lo studio in esame è distinto ma legato a quello sulla second life ed a quello sulla costruzione di cicli di laboratorio equivalenti a cicli di lavoro reali: infatti la possibilità di predire l'invecchiamento delle celle è fondamentale per definirne la vita operativa nella prima e nella seconda applicazione e i cicli di laboratorio proposti in [2] permettono di quantificare numericamente l'andamento dei fattori di stress analizzati in [1] in funzione della perdita di capacità della cella.

Di seguito viene riportato il Data Sheet delle celle EIG da 20 Ah

ePLB C High Energy Product



Technology

Lithium Ion Polymer Battery
 Li(NiCoMn)O₂-based Cathode
 Graphite-based Anode
 High Energy Density
 Optimized for PHEV, EV

Product General Specification

Mechanical Characteristics

Model	CC20
Length	217.0 ± 1 mm (excluding terminal)
Width	129.0 ± 1 mm
Thickness	7.2 ± 0.2 mm
Weight	approx. 428 g

Electrical Characteristics

Nominal Voltage	3.65 V
Nominal Capacity	23 Ah
AC Impedance (1 kHz)	< 3 mΩ
Specific Energy	174 Wh/kg
Energy Density	370 Wh/L
Specific Power (DOD50%, 10sec)	2300 W/kg
Power Density (DOD50%, 10sec)	4600 W/L

Operating Conditions

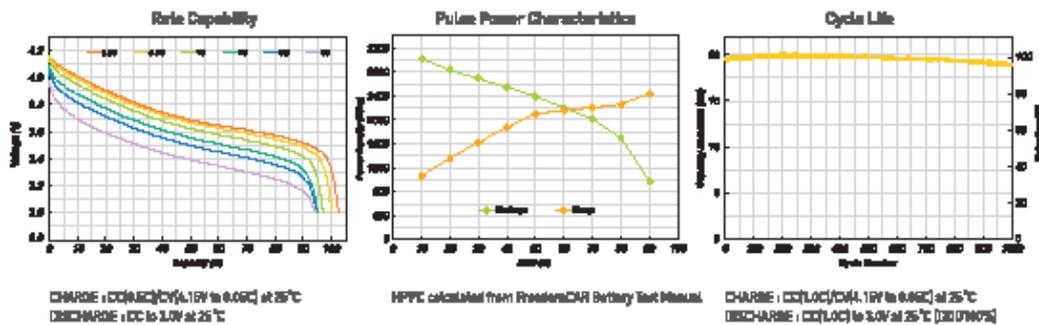
Charge Conditions :	
Recommended Charge Method	CC/CV
Maximum Charge Voltage	4.15 V
Recommended Charge Current	0.5 C Current

Discharge Conditions :	
Recommended Voltage Limit for Discharge	3.0 V
Lower Voltage Limit for Discharge	2.5 V
Maximum Discharge Current (Continuous)	up to 6 C Current
Maximum Discharge Current (Peak < 10 sec)	10 C Current

Operating Temperature :	-30 °C / + 55 °C
Recommended Charge Temperature	0 °C / + 40 °C
Storage Temperature	-30 °C / + 55 °C

Cycle Life at 25 °C : (1 C Charge / 1 C Discharge, DOD100%)
 1000 Cycles to 80% Nominal Capacity

ePLB C020 Performance



All specifications are subject to change without notice. For your system requirements, please contact info@eigbattery.com

Figura 3. Caratteristiche delle celle in prova

Le curve di tensione in funzione della corrente di scarica permettono di determinare la capacità effettiva della cella ai vari regimi di lavoro e di approssimare, per la curva a 0.3 C, la curva di tensione a vuoto, che è funzione della sola temperatura e stato di carica.

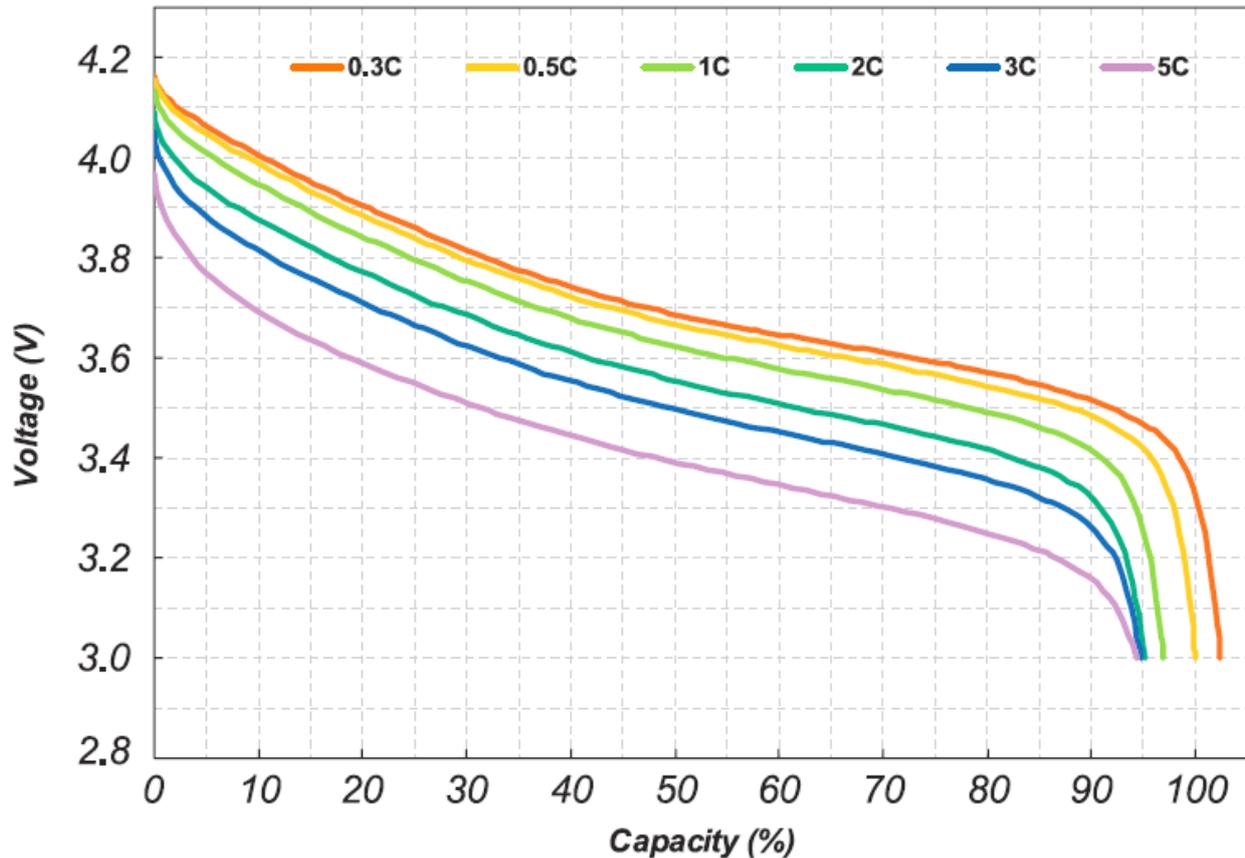


Figura 4. Curve di scarica a diversi rate di corrente

2.3 Impostazione delle prove vita e primi risultati

In [2] sono descritte le caratteristiche delle prove vita e riportati i risultati delle stesse: si tratta di prove di scarica a corrente costante, a diversi intervalli di SOC/DOD e rate di corrente. L'impostazione dei test è riportata in tabella 1.

Tabella 1. Prove di invecchiamento. Tutte le prove sono eseguite a $T=35^{\circ}\text{C}$ e intensità di corrente di carica $C_{rate}=0,5$.

Test no.	DoD	C_{rate} Scarica	Intervallo test di verifica standard	Test terminato
1	80-20	1	200	X
2	80-20	2	200	X
3	80-20	3	100 ¹	X
4	80-20	5	100	X
5	90-10	1	160	X
6	70-30	1	320	
7	70-30	5	400	
8	90-10	3	400	

¹ Ad eccezione del primo test avvenuto dopo 200 cicli

Sempre in [2] sono presentati i risultati ottenuti in termini di capacità residua della cella.

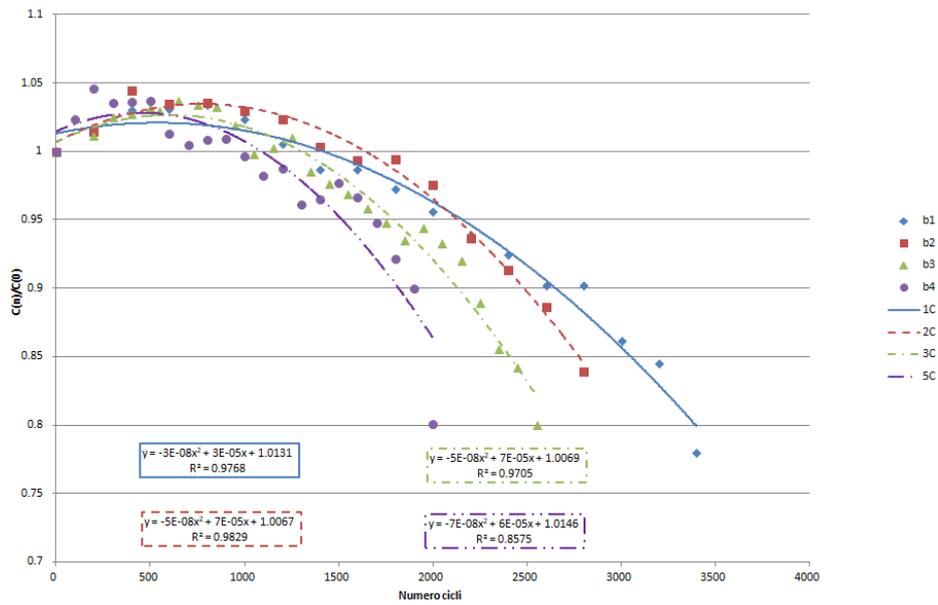


Figura 5. Andamento della capacità nei test di verifica

E' possibile utilizzare i dati prodotti dal lavoro per ricavare l'andamento delle grandezze che si vogliono introdurre come indicatori dello stato di salute delle batterie e analizzarne comportamento in relazione al numero di cicli di lavoro ed alla variazione della capacità effettiva della cella.

2.4 Elaborazione e sintesi dei risultati delle prove

2.4.1 Elaborazione dei dati

Considerando la tabella di prove 1. ed i risultati mostrati in figura 4. si sceglie di prendere in considerazione i test sulle celle B1 e B4, ovvero due test estremi, eseguiti con la stessa profondità di scarica ma con valori di corrente pari ad 1C e 5C.

La figura 6. mostra la modalità di esecuzione del test standard di misura della capacità residua e della resistenza ohmica delle batterie: si tratta di fasi di carica e scarica a 0.5 C intervallate da due fasi di scarica a 1C, nella figura le correnti appaiono tutte positive perché il ciclatore (la macchina che esegue i test) non ne registra il segno ma indica a parte, con un codice, se la cella è in carica, scarica o pausa.

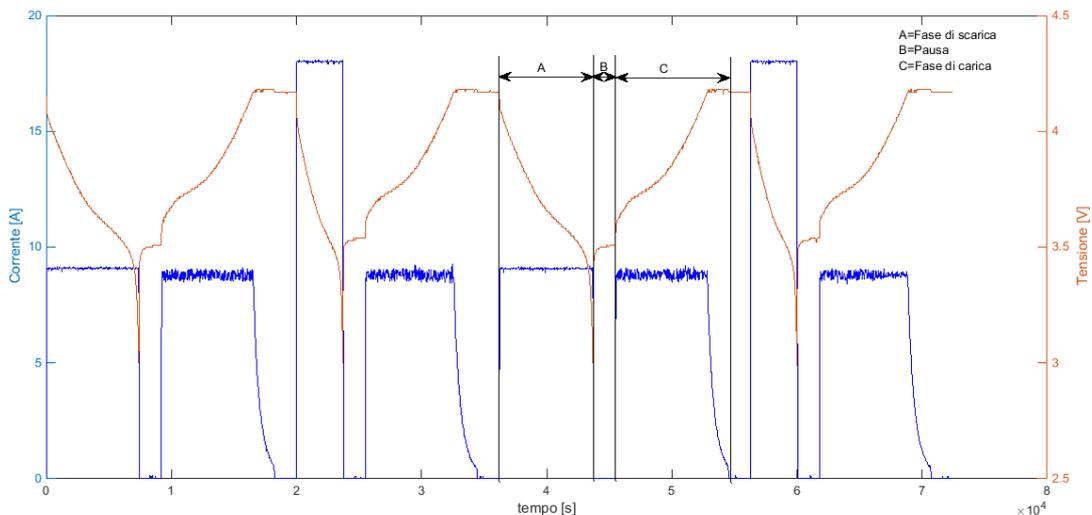


Figura 6. Test standard per la misura della capacità residua e delle resistenze interne

In figura 6. sono evidenziate, con A, B e C, le fasi che verranno utilizzate per il calcolo della capacità residua, della R_j e del rendimento di carica/scarica della cella.

Considerando negativa la corrente in ingresso alla cella, ovvero in carica, isolando le fasi A,B,C e riposizionando l'origine del tempo si ottiene l'andamento di corrente/tensione descritto in figura 7.

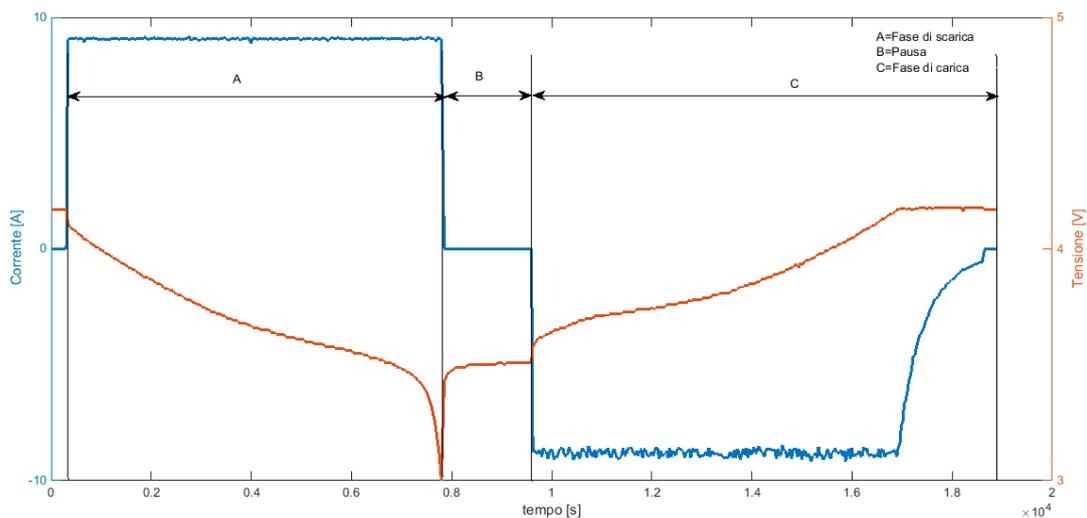


Figura 7. Andamento di corrente/tensione utilizzato per determinare i parametri di degrado della cella

Dagli andamenti di corrente e tensione di cella è possibile, applicando le (1)-(12), ricavare tutte le grandezze di interesse.

La figura 8. mostra, con le convenzioni adottate, la capacità della cella in scarica e carica.

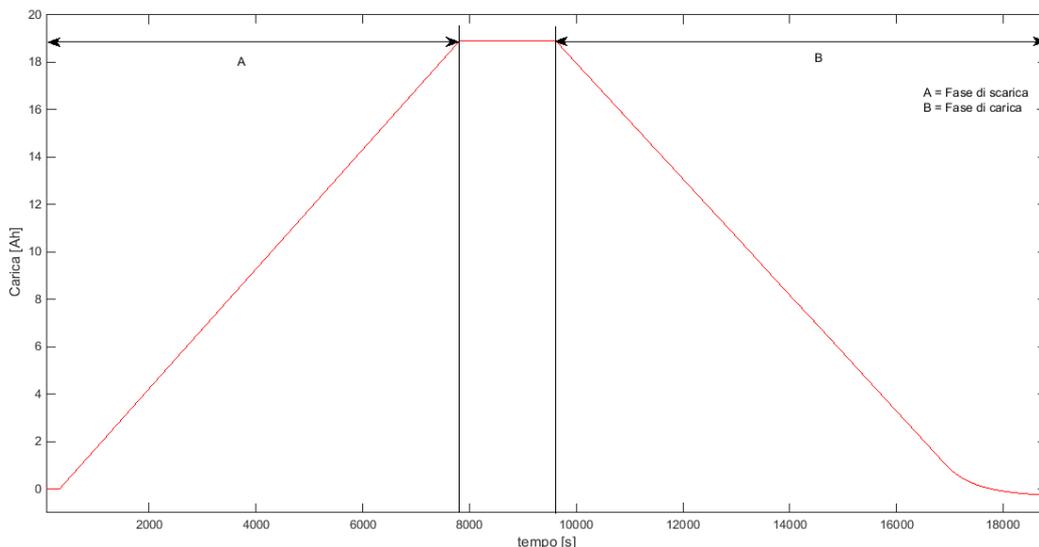


Figura 8. Capacità in scarica e carica della cella

in una batteria al litio il rendimento Amperometrico, ovvero il rapporto tra le due capacità, tende ad essere unitario: il rapporto tra i due valori rilevati sperimentalmente diviene quindi molto sensibile all'errore di misura sulla corrente e ne può quindi costituire una stima. Nel caso rappresentato in figura 8. il valore del rapporto è pari a 1.012, indicativo della precisione della misura: se si fosse invece riscontrato un valore molto divergente dall'unità questo poteva essere usato come indicatore del degrado della cella ed anche di possibili problemi di sicurezza legati alla autoscarica della batteria. Dalla (7) si ricava l'energia erogata ed assorbita durante il test.

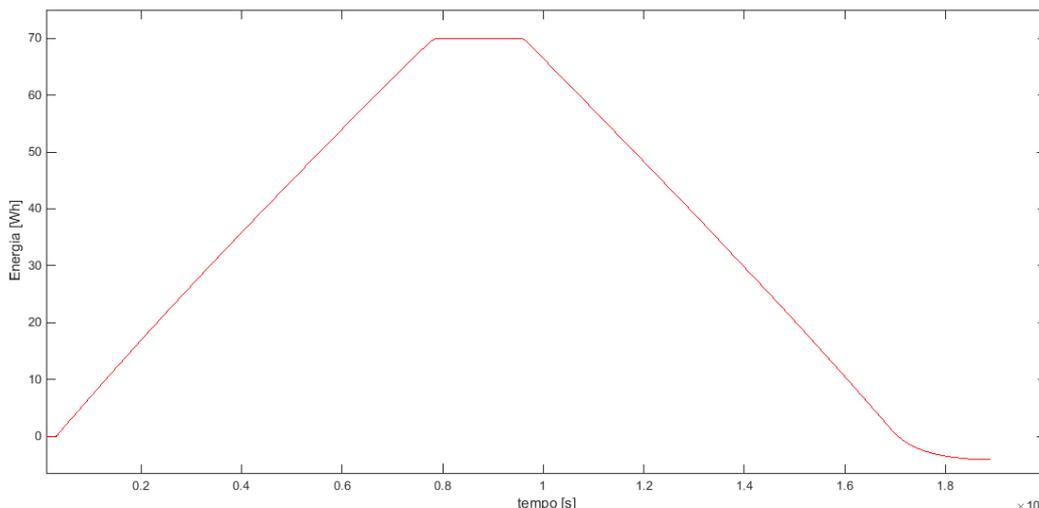


Figura 9. Energia in scarica e carica

In figura 9. il valore finale dell'energia è negativo: con le convenzioni adottate esso indica l'eccesso di energia, dovuto alle perdite Joule, che è stato necessario dare alla cella per riportarla alle condizioni iniziali di piena carica. Dall'energia, applicando le (11)-(12), è possibile ricavare sia la resistenza termica

equivalente che il rendimento del processo di carica/scarica, per esempio nel caso in esame $R_j=0.0122 \Omega$ e $\eta= 0.9446$.

Considerando gli Amperora erogati dalla cella è possibile definire tramite la (6) lo stato di carica effettivo durante l'esecuzione della prova

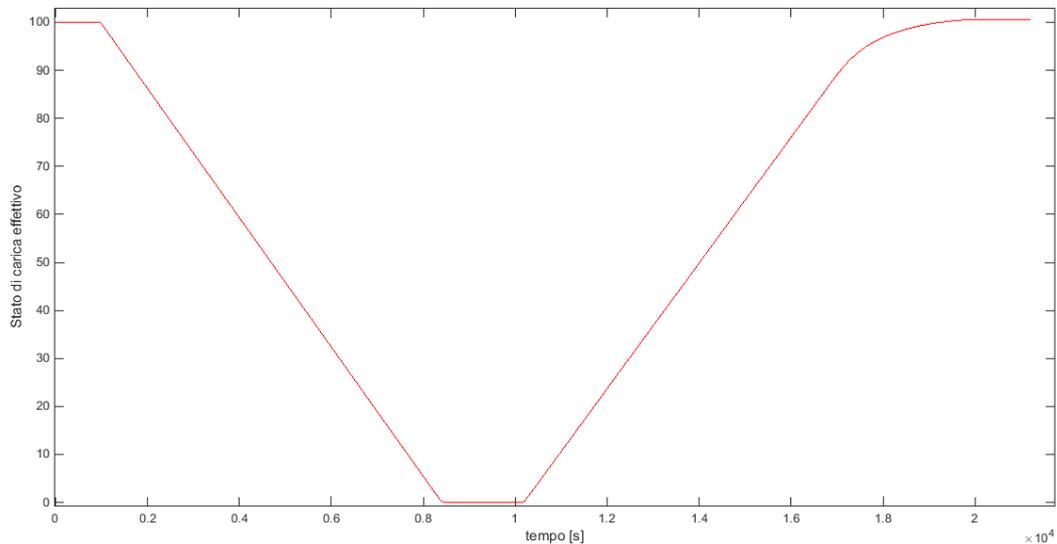


Figura 10. Stato di carica durante la prova

Questo permette di costruire la curva di tensione in scarica, a 0.5 C funzione dello stato di carica o della profondità di scarica, ma permette anche di costruire la curva di tensione in carica, in genere non considerata nei data sheet o negli studi di riferimento.

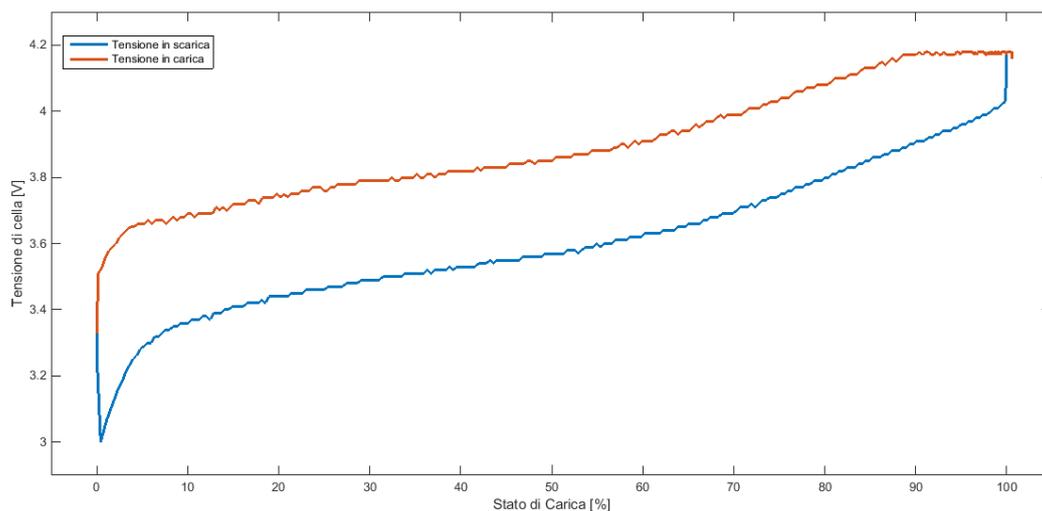


Figura 11. Tensioni in carica e scarica della cella in funzione della DOD

La differenza di valore tra i due andamenti si giustifica considerando il semplice modello di figura 1. con la presenza della resistenza serie, che a sua volta è diversa in carica e scarica: ci si aspetta, e va verificato, che al diminuire della capacità della cella aumenti il valore della resistenza e quindi aumenti lo scostamento tra i due valori, o se si vuole, l'area compresa nella curva chiusa di figura 11.

2.4.2 Risultati dei test B1 – B4

La tabella 2. riporta i risultati delle elaborazioni effettuate sul test B1: vengono mostrati i valori delle capacità in carica e scarica, la resistenza ‘Joule equivalente’, le energie assorbite in carica ed erogate dalla cella durante la prova ed il rendimento del processo.

Oltre ai valori assoluti delle grandezze in studio la tabella 2. contiene delle ulteriori indicazioni: assunti come ‘valore base’ di capacità, resistenza ecc. quelli relativi alla prova in cui la cella ha mostrato il massimo della sua capacità (600 cicli, evidenziato in rosso), la tabella riporta i rapporti relativi tra i valori rilevati in ogni prova e quelli di ‘base’.

Tabella 2. Risultati dei test sulla cella B1.

Cicli	Cchg [Ah]	Cdsch [Ah]	Cscar/Cr	Cchg/Cdschr	Rj [mΩ]	Rj/Rj(Cr)	Edsch	Echg	Eta	eta/eta(Cr)
0	18.93	19.16	0.968	1.012	12.2	0.813	69.9	74	0.945	1.011
200	19.19	19.45	0.982	1.014	15.6	1.040	70.1	75.4	0.930	0.996
400	19.52	19.69	0.998	1.009	14	0.933	71.3	76.12	0.937	1.003
600	19.55	19.68	1.000	1.007	15	1.000	71.1	76.2	0.934	1.000
800	19.52	19.67	0.998	1.008	14.4	0.960	71.4	76.33	0.935	1.001
1000	19.3	19.4	0.987	1.005	17.7	1.180	69.6	75.57	0.921	0.986
1200	19.12	19.21	0.978	1.005	20.1	1.340	68.43	75.1	0.911	0.975
1400	19.02	19.16	0.973	1.007	16.4	1.093	68.82	74.26	0.927	0.992
1600	18.6	18.72	0.951	1.006	22.6	1.507	66.14	73.42	0.901	0.964
1800	18.67	18.78	0.955	1.006	18.3	1.220	67.18	73.14	0.919	0.983
2000	18.44	18.54	0.943	1.005	17.2	1.147	66.5	72	0.924	0.989
2200	18.09	18.16	0.925	1.004	19.9	1.327	64.79	71.04	0.912	0.976
2400	17.75	17.81	0.908	1.003	21.7	1.447	63.15	69.81	0.905	0.968
2600	17.5	17.52	0.895	1.001	21.7	1.447	62.17	68.71	0.905	0.968
2800	17.06	17.06	0.873	1.000	20.4	1.360	60.94	66.9	0.911	0.975
3000	16.33	16.36	0.835	1.002	21.8	1.453	58.03	64.12	0.905	0.969
3200	16.13	16.13	0.825	1.000	19.7	1.313	57.69	63.11	0.914	0.978
3400	14.66	14.64	0.750	0.999	32.8	2.187	50.39	58.27	0.865	0.926

Convenzionalmente le celle vengono ritirate dall’applicazione veicolare quando la loro capacità è ridotta ad 80 % di quella nominale, si noti che la tabella 2. fornisce dati fino ad una riduzione del 75 %, ovvero quando la batteria è entrata nella ‘zona di interesse’ della second life.

La tabella 3. è l'analogia della 2. per il test B4

Tabella 3. Risultati dei test sulla cella B4.

Cicli	Cchg [Ah]	Cdsch [Ah]	Cscar/Cr	Cchg/Cdschr	Rj [mΩ]	Rj/Rj(Cr)	Edsch	Echg	Eta	eta/eta(Cr)
0	18.87	19.12	0.963	1.013	16.7	1.219	68.87	74.4	0.926	0.987
100	19.23	19.41	0.982	1.009	14.4	1.051	70.36	75.24	0.935	0.997
200	19.59	19.69	1.000	1.005	13.7	1.000	71.6	76.31	0.938	1.000
300	19.37	19.49	0.989	1.006	17.2	1.255	70.13	75.94	0.923	0.984
400	19.39	19.49	0.990	1.005	21.1	1.540	69.37	76.49	0.907	0.967
500	19.48	19.73	0.994	1.013	16.4	1.197	70.83	76.43	0.927	0.988
600	19.12	19.26	0.976	1.007	16.3	1.190	69.35	74.81	0.927	0.988
700	19	19.16	0.970	1.008	16.6	1.212	68.91	74.42	0.926	0.987
800	18.98	19.07	0.969	1.005	16.9	1.234	68.61	74.2	0.925	0.985
900	18.98	19.13	0.969	1.008	16.5	1.204	68.79	74.28	0.926	0.987
1000	18.79	18.9	0.959	1.006	16.9	1.234	67.92	73.45	0.925	0.986
1100	18.45	18.53	0.942	1.004	21	1.533	65.86	72.6	0.907	0.967
1200	18.63	18.77	0.951	1.008	15.7	1.146	67.6	72.73	0.929	0.991
1300	18.2	18.22	0.929	1.001	25.7	1.876	63.96	72.01	0.888	0.947
1400	18.05	18.15	0.921	1.006	25	1.825	63.73	71.51	0.891	0.950
1500	18.4	18.53	0.939	1.007	18.8	1.372	66.13	72.15	0.917	0.977
1600	18.26	18.35	0.932	1.005	19.5	1.423	65.5	71.69	0.914	0.974
1700	17.87	17.91	0.912	1.002	22.4	1.635	63.5	70.39	0.902	0.961
1800	17.44	17.55	0.890	1.006	19.6	1.431	62.61	68.51	0.914	0.974
1900	17.06	17.08	0.871	1.001	18.4	1.343	61.3	66.71	0.919	0.979
2000	15.07	15.3	0.769	1.015	29.5	2.153	52.21	59.53	0.877	0.935
2100	13.73	13.285	0.701	0.968	30.5	2.226	46.5	53.43	0.870	0.928

anche in questo caso si entra nella 'zona di interesse' della second life, arrivando ad analizzare una riduzione di capacità del 70 % rispetto alla nominale.

Per il test B4 sono anche disponibili le misure della resistenza ohmica in scarica e carica della cella, calcolata a due diversi valori di stato di carica (tabella 4).

Tabella 4. Resistenze ohmiche della cella B4

cicli	Rscar SOC=20 (mΩ)	Rscar SOC=80 (mΩ)	Rcar SOC=20 (mΩ)	Rcar SOC=80 (mΩ)	Rj [mΩ]
0	10.02	10.01	8.98	9.02	16.7
100	8.32	9.43	7.97	7.25	14.4
200	8.32	8.87	7.17	7.72	13.7
300	11.66	11.65	11.31	10.68	17.2
400	17.78	11.69	12.54	11.12	21.1
500	8.90	9.44	9.13	8.28	16.4
600	10.56	11.12	9.53	10.02	16.3
700	10.54	10.53	9.47	9.51	16.6
800	11.65	12.22	10.63	11.25	16.9
900	10.54	10.01	9.64	9.74	16.5
1000	10.58	12.28	10.11	10.63	16.9
1100	18.86	14.42	18.22	13.66	21
1200	9.45	9.94	8.39	8.99	15.7
1400	21.13	16.11	20.49	15.12	25
1500	12.23	13.37	11.93	12.52	18.8
1600	17.74	16.09	14.15	15.88	19.5
1700	17.26	24.90	16.59	17.42	22.4
1800	12.81	13.77	11.84	11.74	19.6
1900	12.17	13.33	11.42	10.72	18.4
2000	21.21	28.67	19.57	23.35	29.5

2.5 Analisi dei risultati

Partendo dalle tabelle 2. e 3. è possibile analizzare gli andamenti delle grandezze di interesse in funzione del numero di cicli di test o della variazione della capacità effettiva.

Si preferisce far partire l'esposizione dalla analisi dei risultati del test sulla cella B4 perché per esso sono disponibili anche i valori della resistenza ohmica.

2.5.1 Test su cella B4 – Capacità, rendimento, resistenza Joule equivalente

Per poter analizzare dei dati comparabili tra di loro si preferisce normalizzare le grandezze in esame dividendole per quelle 'base', definite nelle tabelle 2. e 3., in tal modo è possibile apprezzare e comparare le loro variazioni relative, si decide anche di approssimare gli andamenti tramite un polinomio ai minimi quadrati di ottavo ordine in modo da apprezzarne l'evoluzione in funzione del numero di cicli.

In figura 12. è rappresentato l'andamento normalizzato delle capacità di scarica e dei rendimenti energetici

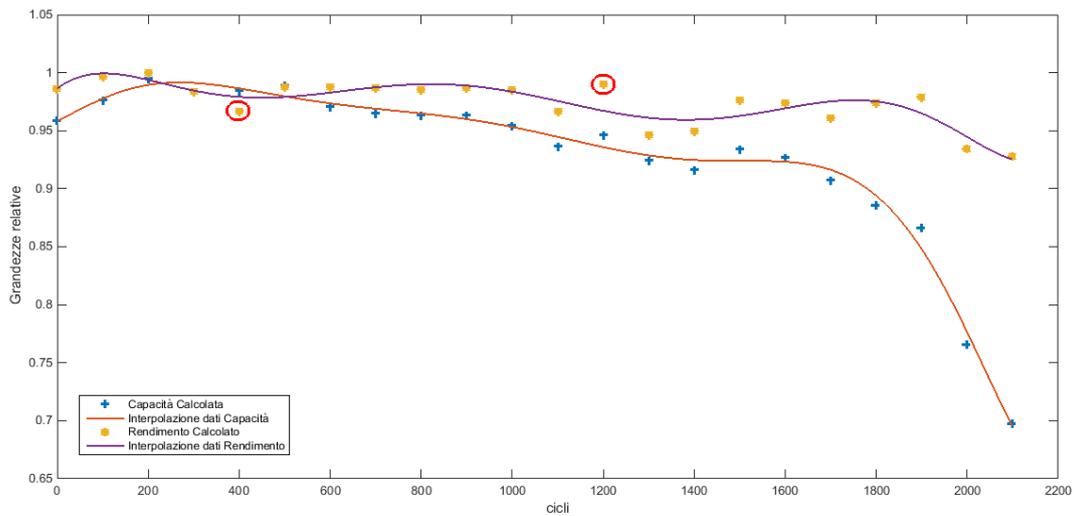


Figura 12. Andamento normalizzato delle capacità e dei rendimenti

i cerchi rossi indicano alcuni valori di rendimento che sembrano scostarsi dall'andamento generale, ma che sono stati comunque considerati nel calcolo del polinomio interpolatore.

La procedura di interpolazione è utile per confrontare le grandezze, ma ha anche dei limiti intrinseci, legati da una parte alla precisione delle misure e dall'altra al fatto che all'inizio la capacità ed il rendimento variano molto poco, rimanendo, come era da attendersi, praticamente costanti:

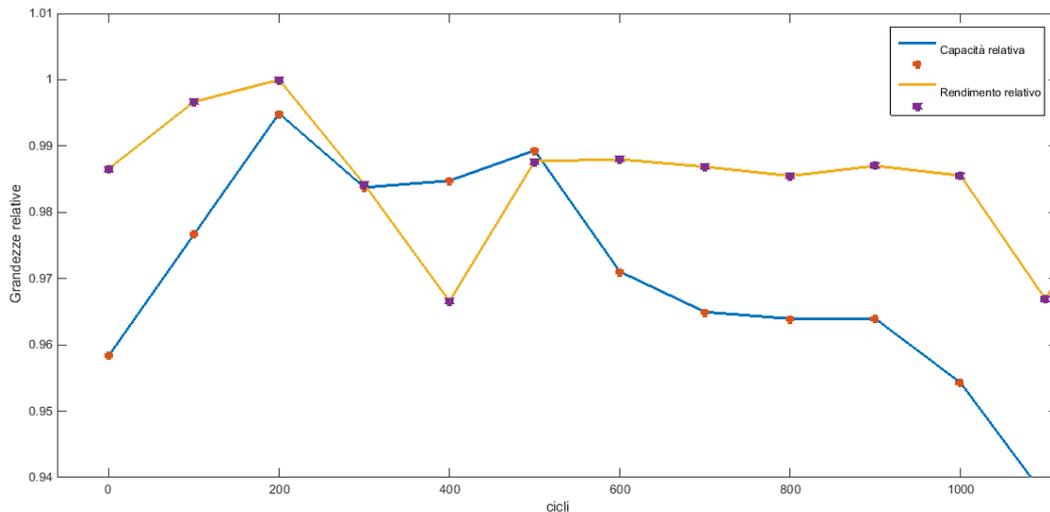


Figura 13. Dettaglio della prima fase della prova

Una lettura del processo di degrado è quella di suddividere la vita della cella in quattro fasi: nella prima la cella aumenta di capacità (allenamento), nella seconda rimane stabile, successivamente si ha un degrado prima lineare, poi sempre più marcato.

Riconsiderando la figura 12. Il rendimento di carica e scarica segue la variazione della capacità e può rappresentare un buon indicatore del degrado delle prestazioni della cella: per quanto concerne la resistenza Joule introdotta nel lavoro la situazione è rappresentata in figura 14.

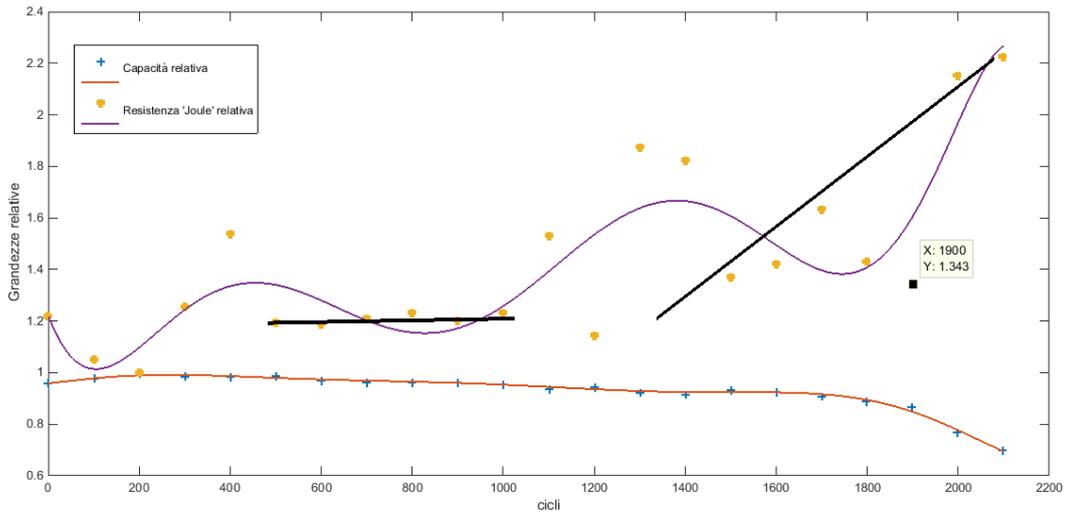


Figura 14. Resistenza Joule equivalente

Dalla figura 14. emerge che il valore calcolato di resistenza ‘Joule’ presenta una variazione troppo spinta rispetto alla regolarità del degrado della cella, anche se in qualche modo lo ‘anticipa’ esaltandolo. Da quello che si evince dalla figura, dove in particolare è evidenziato un punto in cui il valore relativo è diminuito di molto mentre ci si aspettava dovesse salire, l’indicazione dalla Rj sembra essere poco affidabile rispetto allo scopo che ci si prefigge, questo a dispetto della formulazione integrale che si è assunta come più stabile ai fini della valutazione del dato, per contro il rendimento del processo sembra essere un parametro più stabile ed indicativo.

Per approfondire questo risultato si ripropongono le formulazioni delle due grandezze:

$$(11) \quad r_i = \frac{\int_0^{T_{car}} i_{car}^2 dt - \int_0^{T_{scar}} i_{scar}^2 dt}{E_{car} - E_{scar}}$$

$$(12) \quad \eta = \frac{E_{scar}}{E_{car}} = \frac{\int_0^{T_{scar}} V_{ab} i_{scar} dt}{\int_0^{T_{car}} V_{ab} i_{car} dt}$$

Ipotizzando che la corrente sia stata misurata con un LEM è possibile che alla misura sia associato un piccolo errore di ‘soglia’ che dipende dal verso della corrente, quindi si potrebbero avere due scostamenti sistematici dal valore della grandezza $\Delta 1$ e $\Delta 2$ in funzione del segno della corrente, gli scostamenti poi si sommano ad un ‘rumore’ bianco che invece presenta un valore medio nullo.

Nella (11) appare il quadrato del valore della corrente misurata, svolgendolo e considerando gli errori di misura si ha:

$$(13) \quad i_{mis}^2 = (i_{reale} + \Delta i) * (i_{reale} + \Delta i) = i_{reale}^2 + (\Delta i)^2 + 2 i_{reale} \Delta i$$

Nella (13) l’ultimo termine dell’errore viene amplificato dal fatto che è moltiplicato per 2, e se è diverso in funzione del verso delle correnti la differenza tra i valori reali e misurati sia al numeratore che al denominatore della (11) si esalta, invece nella formulazione (12) la misura della tensione avviene sempre per valori positivi e numericamente simili tra di loro, non presenta quindi una possibile diversità

sistematica di errore, l'errore sistematico rimane quello legato al vero della corrente, anche qui, svolgendo i prodotti si ha:

$$(14) \quad (v + \Delta v) * (i + \Delta i) = v * i + v * \Delta i + \Delta v * \Delta i$$

Mentre in (11) appaiono delle operazioni di sottrazione che portano ad esaltare un eventuale errore già amplificato nel modo visto in (13), nella (12) appare invece una divisione che tende a limitarlo.

E' interessante considerare che il rendimento in Amperora della cella è dato semplicemente dal rapporto degli integrali delle correnti in carica e scarica, quindi come si è già detto, visto che è idealmente pari ad all'unità e nella realtà è molto vicino a questo valore (a meno di un consistente degrado delle prestazioni della cella), si può utilizzare il valore numerico calcolato con i dati sperimentali come una stima di quello di misura delle correnti.

Nel caso della cella in prova l'andamento del rendimento Amperometrico è rappresentato in figura 15.

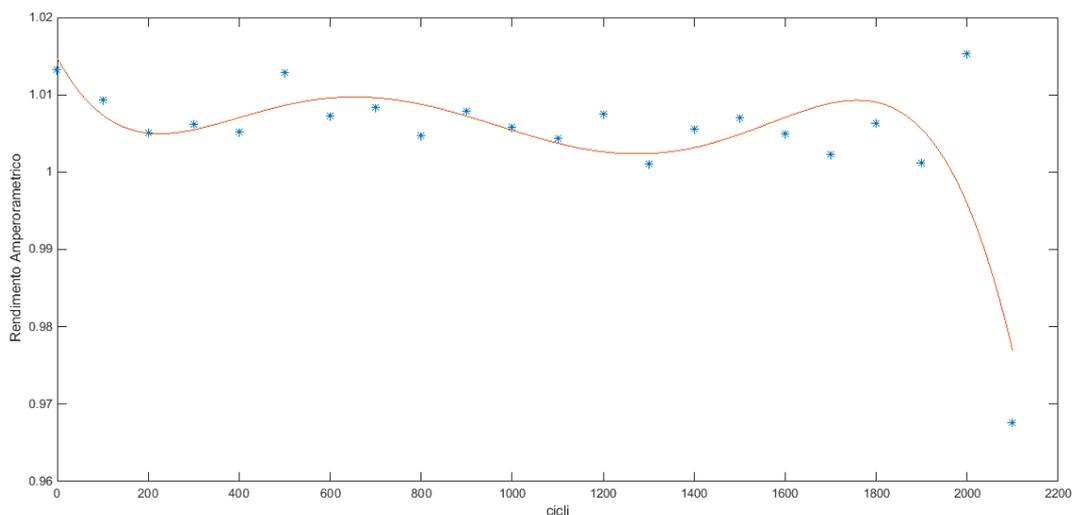


Figura 15. Rendimento Amperometrico

Il massimo del rapporto tra le due capacità è pari ad 1.015: questo valore testimonia l'accuratezza delle misure di corrente e indirettamente anche quelle del rendimento energetico; per quanto concerne la resistenza Joule le spiegazioni possono essere in parte di tipo numerico, come visto sopra, ed in parte legate a differenze di temperatura dell'ambiente o ad altre tipologie di problemi.

L'idea di introdurre quindi la RJoule come indicatore del degrado della cella va o scartata o rivista entrando in profondità sulla natura degli strumenti di misura utilizzati nel test e nelle condizioni di esecuzione dello stesso.

Il vantaggio della introduzione della resistenza dissipativa equivalente sta nel fatto che, a differenza del rendimento, essa non è funzione delle correnti di carica e scarica, di conseguenza è un parametro che potrebbe essere utilizzato anche a bordo del veicolo in una analisi 'on line' che non richieda un test ad hoc di laboratorio o officina, inoltre, dall'andamento mostrato in figura 13. si intuisce che essa potrebbe essere un buon indicatore del degrado della cella perché la sua variazione relativa potrebbe essere superiore a quella della capacità effettiva.

Un indicatore del degrado della cella è sicuramente la resistenza ohmica ad essa associata, il cui calcolo è però molto sensibile agli errori numerici degli strumenti di misura [1].

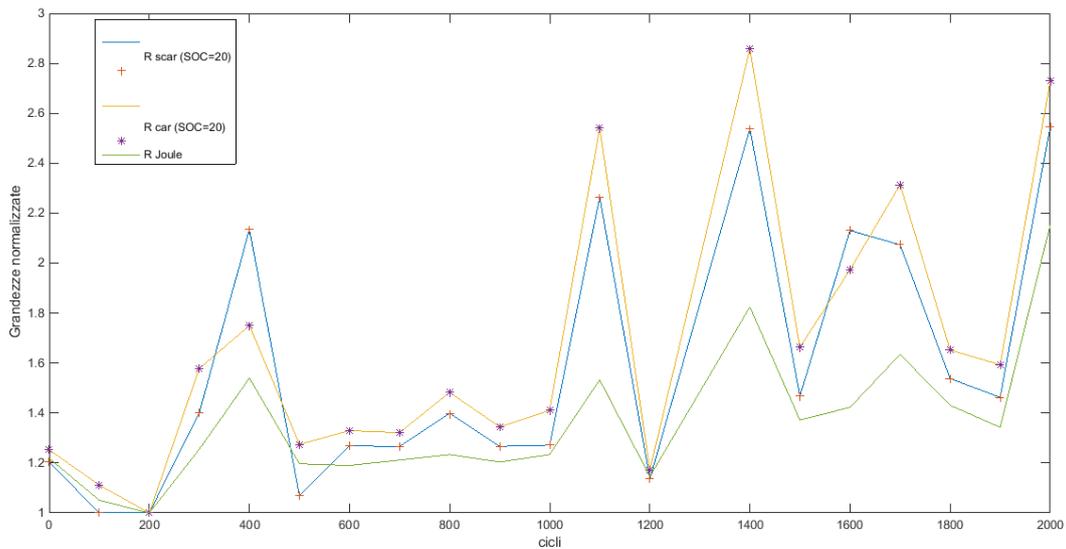


Figura 16. Resistenze normalizzate in scarica e carica a SOC=20 e resistenza Joule

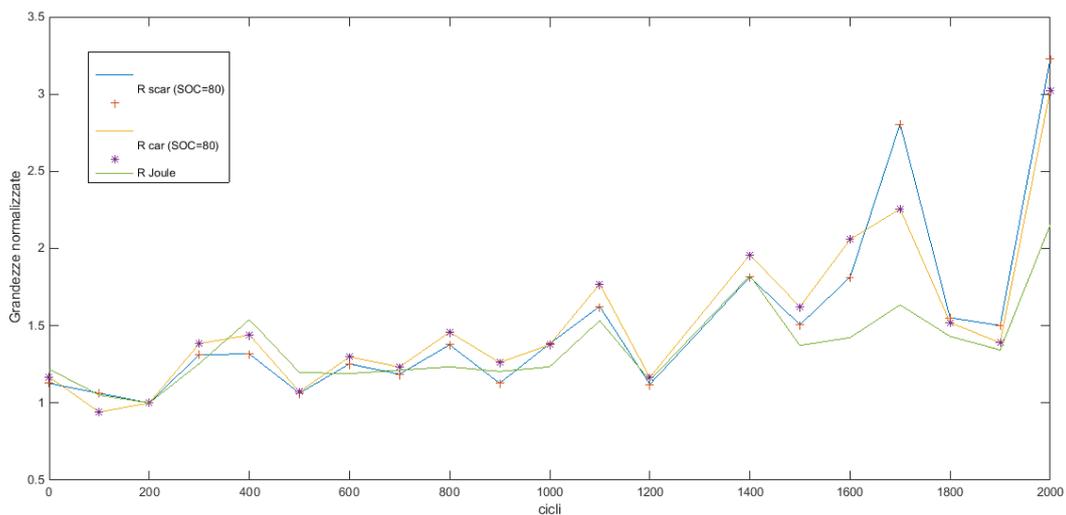


Figura 17. Resistenze normalizzate in scarica e carica a SOC=80 e resistenza Joule

Nel confronto riportato nelle figure 16. e 17. tra le resistenze di carica e scarica e quella relativa alle perdite Joule emerge che quest'ultima presenta, proprio per la formulazione numerica di tipo integrale che la contraddistingue, una variazione minore delle prime, e quindi è più 'attendibile' di esse come stima del degrado della cella, pur valendo le considerazioni generali fatte precedentemente.

I valori assoluti delle resistenze ohmiche e della R Joule sono molto diversi fra di loro, come evidenziato dalla tabella la seconda è molto più grande delle prime, questo si spiega in base alla dinamica della cella, che non è modellabile con una semplice rappresentazione del tipo E_0-R_i [1].

2.5.2 Test su cella B4 – Variazione della tensione di cella

Si vuole ora approfondire l'analisi della variazione delle tensioni di cella in funzione dell'invecchiamento della stessa.

In figura 18. sono riportati gli andamenti registrati al primo test della cella 0 cicli, in corrispondenza di 200 cicli, ovvero quando si è giunti alla massima capacità effettiva, a 1000 cicli, che corrispondono ad una condizione di vita intermedia ed a 2000 cicli, termine della prova.

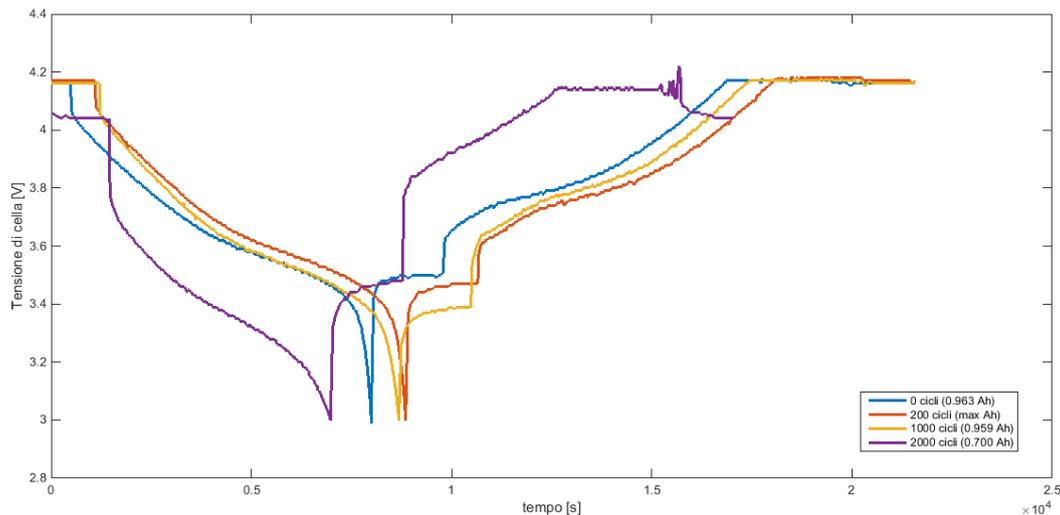


Figura 18. Tensioni di cella in funzione del tempo

Analizzando i dati su base temporale questi non possono essere comparati direttamente fra di loro, anche se si intuisce che al diminuire della capacità effettiva della cella la tensione misurata nella fase di scarica diminuisce e quella in carica al contrario aumenta, in figura 18. i tempi di prova diminuiscono al diminuire della capacità.

Come mostrato in figura 11. una rappresentazione che permette di comparare le tensioni registrate nei vari cicli è quella che utilizza lo stato di carica riferito alla capacità effettiva della cella, come definito in (6) o alla complementare profondità di scarica ($DOD=1-SOC$).

La figura 19. mostra il confronto effettuato nel modo descritto:

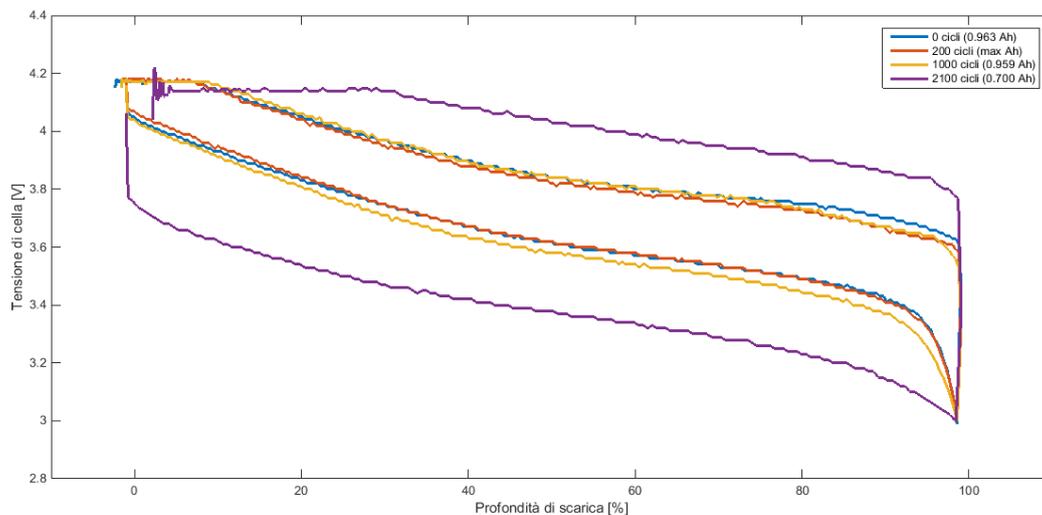


Figura 19. Tensioni di cella in funzione della profondità di scarica

se non si innescano fenomeni particolari al diminuire della capacità della cella aumenta la sua resistenza interna, legata alla perdita di area 'attiva' in cui transitano le cariche elettriche, di conseguenza la tensione misurata ai morsetti, a parità di corrente, aumenta o diminuisce a seconda che si sia in carica o scarica. Considerando i casi estremi lo scostamento tra le due curve all'interno di una ampia fascia di SOC è mediamente costante, ad esempio fissando lo SOC o il DOD al 50% si ha che nel caso di 200 cicli la tensione in carica è pari a 3.82 V e quella in scarica a 3.62 V, mentre nel caso di 2100 cicli diviene 4.03 V e 3.38 V, con uno scostamento rispetto al valore di riferimento, assunto come quello del caso 'base' del 5.5% in carica e del 6.6 % in scarica.

Dalla figura 19. Si evince come questo fenomeno possa essere utilizzato per la stima dello stato di salute: si osserva che, a parte per la prima fase di 'allenamento', se si dovesse verificare nella vita della cella una 'inversione' del fenomeno, ovvero la diminuzione del Δv tra la carica e la scarica al diminuire della capacità effettiva, questa potrebbe essere la spia di un danno interno e costituire quindi un criterio per il suo ritiro.

2.5.3 Test su cella B1 – Capacità, rendimento, resistenza Joule equivalente

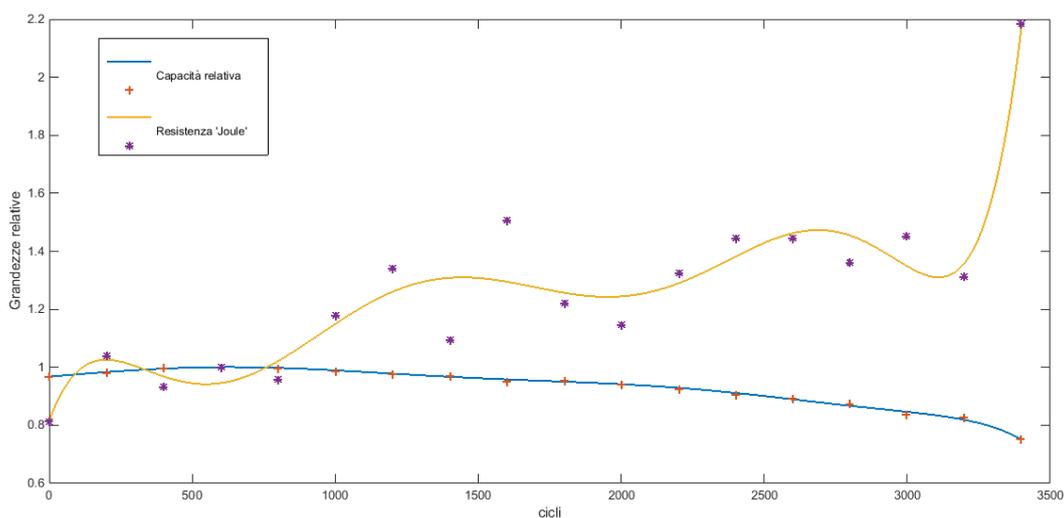


Figura 20. Capacità e resistenza Joule nella prova B1

La figura 20. mostra l'andamento dei valori relativi di capacità e resistenza Joule: si vede in questo caso come la seconda 'amplifichi' il degrado della prima e quindi possa essere utilizzata come indicatore del degrado stesso, ma anche se l'andamento è più regolare che nel caso precedente emergono comunque i problemi di instabilità già visti.

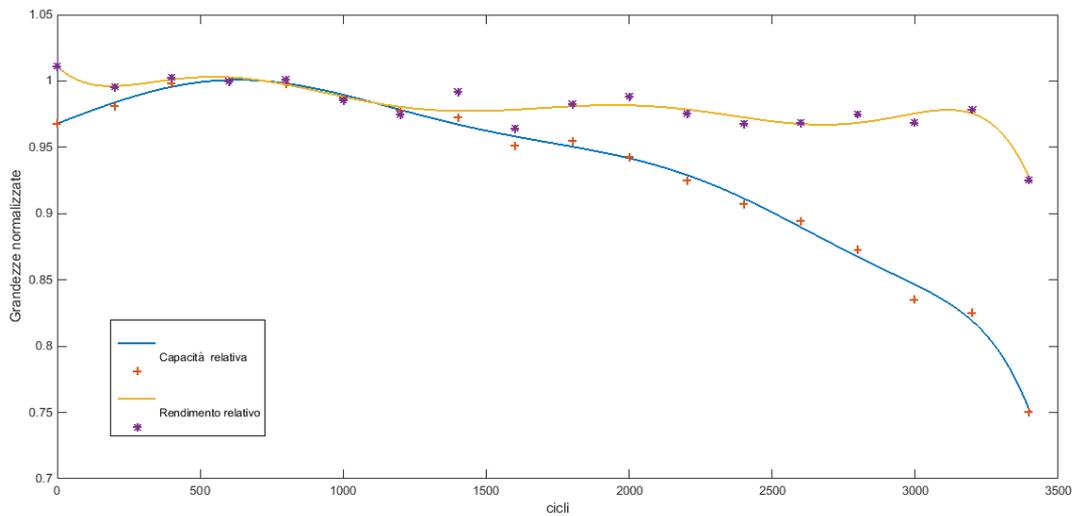


Figura 21. Capacità e rendimento nella prova B1

Analogamente al caso del test sulla cella B4 il rendimento rimane quasi costante fino a che non si arriva ad una riduzione significativa della capacità della e risulta quindi essere un indicatore significativo dello stato di salute della stessa.

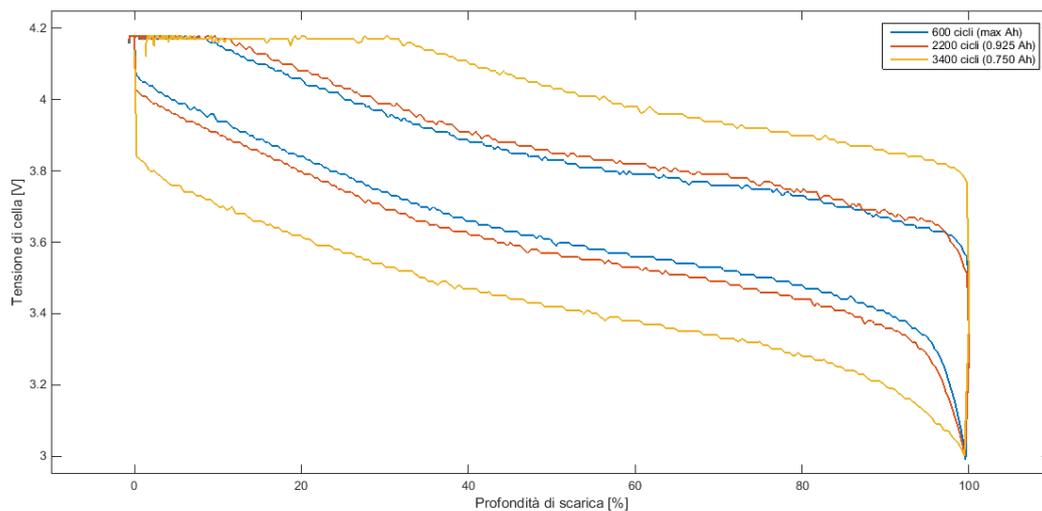


Figura 22. Tensioni di cella in funzione della profondità di scarica

In figura 22. è mostrato l'involuppo delle tensioni di cella, che si conferma costituire un ottimo indicatore della 'salute' della cella stessa: anche in questo caso, fissando per esempio l'attenzione a DOD=50 % si ha che le tensioni di carica e scarica registrate a 600 cicli sono pari a 3.83 V e 3.61 V, mentre quelle a 3400 cicli a 4.04 V e 3.42 V (5.5 % e 5.55 %).

2.5.4 Comparazione dei dati delle prove B1-B4

Ricordando che la prova della cella B1 è stata eseguita con una intensità di corrente di scarica pari ad 1C e quella della cella B4 ad una corrente pari a 4C, mentre la variazione di SOC o DOD era identica nei due casi, viene l'idea di confrontare tra di loro i parametri rilevati sulle celle in condizioni di pari capacità residua.

Questa indagine può essere utile a due fini: il primo è che ci sono due concezioni nella costruzione di un pacco di batterie in second life, una è di costruirlo con celle che hanno esattamente la stessa storia, e quindi caratteristiche simili, e di sostituirlo completamente quando le celle sono arrivate a fine vita, una invece è di sostituire di volta in volta le singole celle con celle provenienti dalla trazione ma che non possono aver avuto una vita identica tra di loro: di queste due concezioni la seconda è quella che viene proposta più frequentemente.

Come già detto la formulazione (1) di stato di salute fa riferimento alla sola capacità residua della cella, e va bene per applicazioni in cui sia richiesta una riserva di energia, ma una bassa potenza specifica, le formulazioni (2),(3) e (4) invece si rivolgono ad applicazioni in cui le celle debbano lavorare anche in potenza: poter capire se due celle simili, ma con una storia di utilizzo diverso, presentano a parità di capacità residua, una resistenza interna diversa o un diverso andamento delle tensioni a carico ed a vuoto è una informazione utile in funzione del tipo di applicazione che si considera per la seconda vita.

Il secondo fine è verificare la validità degli indicatori di Stato di salute: se essi si comportassero nello stesso modo per celle che hanno una storia diversa ma la stessa capacità residua sarebbero un valido mezzo di indagine sia per la definizione dello SOH che per determinare eventuali malfunzionamenti, spie di un possibile danno interno della cella stessa.

Comparando i risultati dei test sulle celle B1 e B4 si individuano alcune condizioni in cui la loro capacità è confrontabile, la tabella 5 le riporta in dettaglio.

Tabella 5. Comparazione dei risultati delle prove sulle celle B1-B4

Rosso=Cella B1 Nero=Cella B4

	Cicli	Cchg [Ah]	Cdsch [Ah]	Cscar/Cr	Cchg/Cdschr	Rj [mΩ]	Rj/Rj(Cr)	Edsch	Echg	Eta	eta/eta(Cr)
B1	200	19.19	19.45	0.982	1.014	15.6	1.040	70.1	75.4	0.930	0.996
B4	100	19.23	19.41	0.982	1.009	14.4	1.051	70.36	75.24	0.935	0.997
B1	1200	19.12	19.21	0.978	1.005	20.1	1.340	68.43	75.1	0.911	0.975
B4	600	19.12	19.26	0.976	1.007	16.3	1.190	69.35	74.81	0.927	0.988
B1	1400	19.02	19.16	0.973	1.007	16.4	1.093	68.82	74.26	0.927	0.992
B4	700	19.00	19.16	0.970	1.008	16.6	1.212	68.91	74.42	0.926	0.987
B1	2000	18.44	18.54	0.943	1.005	17.2	1.147	66.5	72	0.924	0.989
B4	1100	18.45	18.53	0.942	1.004	21	1.533	65.86	72.6	0.907	0.967
B1	2800	17.06	17.06	0.873	1.000	20.4	1.360	60.94	66.9	0.911	0.975
B4	1900	17.06	17.08	0.871	1.001	18.4	1.343	61.3	66.71	0.919	0.979

La prima cosa che si evince dalla tabella 5 è che il rendimento Amperometrico è praticamente identico in tutti i casi considerati, mentre per quanto concerne le resistenze Joule, analogamente a quanto si è visto precedentemente, in alcune situazioni esse coincidono ed in altre no mentre i rendimenti energetici presentano uno scostamento minore rispetto alle Rj, confermando quanto si era visto in precedenza.

E' interessante paragonare gli andamenti di tensione delle due celle registrati nelle prove in cui la loro capacità è confrontabile: con riferimento alle prime due righe di tabella 5 che corrispondono alla capacità nominale della cella si hanno i risultati riportati di seguito.

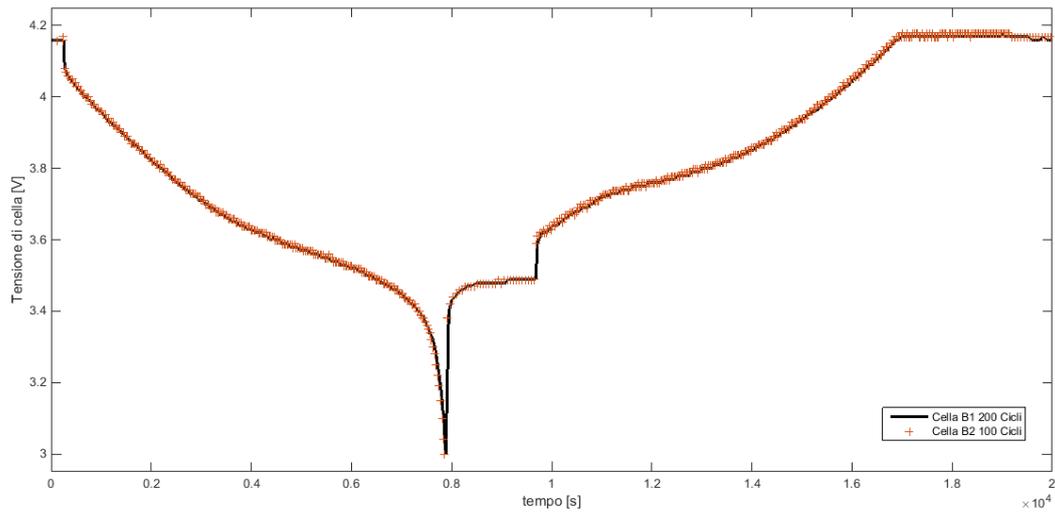


Figura 23. Comparazione temporale andamento delle tensioni nei test B1=200 cicli B4=100 Cicli

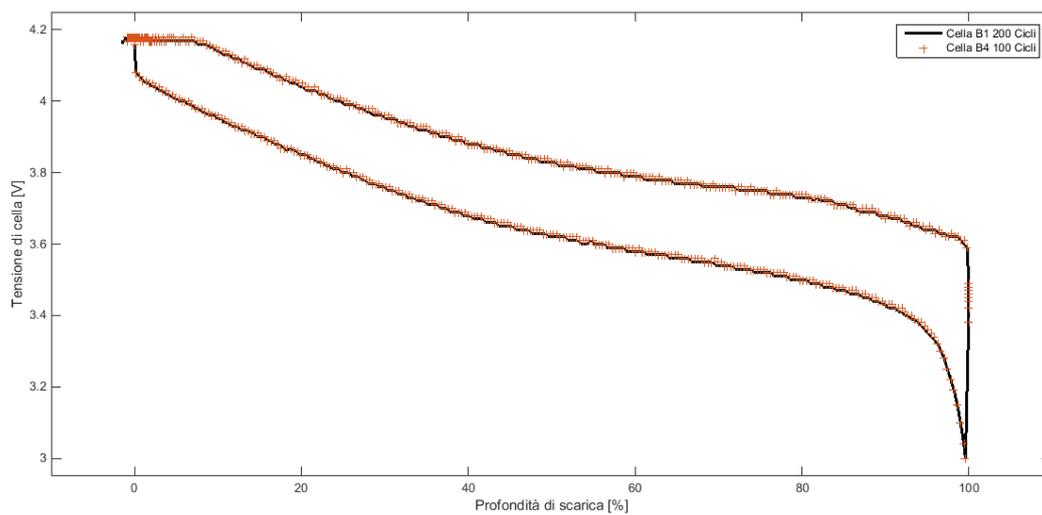


Figura 24. Comparazione in funzione dello SOC dell'andamento delle tensioni nei test B1=200 cicli B4=100 Cicli

I valori ottenuti sono praticamente sovrapposti e la differenza numerica tra di essi è mediamente compresa tra 0 V e 0.01 V, completamente trascurabile.

Per il caso B1=1200 cicli e B4=600 cicli si ottengono gli andamenti di figura 25. e 26.

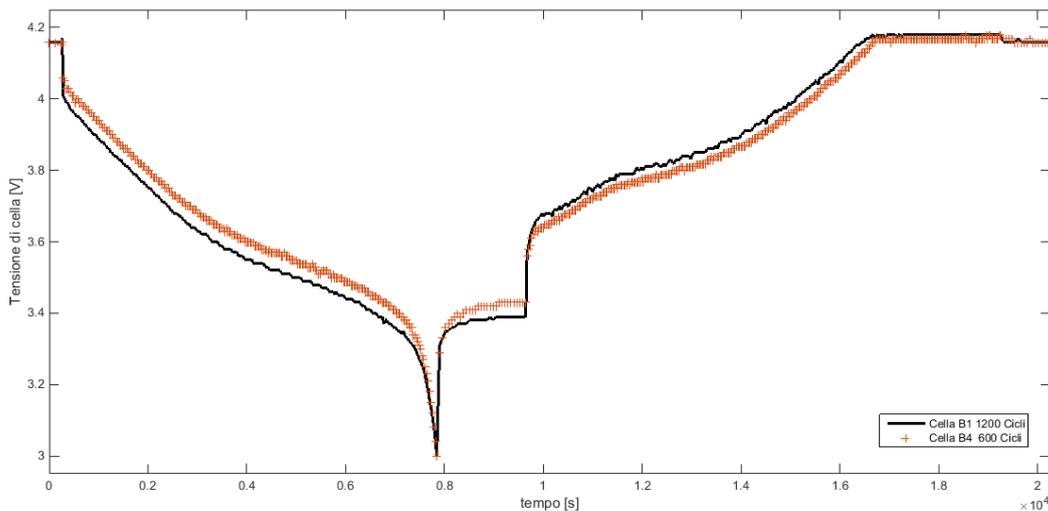


Figura 25. Comparazione temporale andamento delle tensioni nei test B1=1200 cicli B4=600 Cicli

In questo caso è presente uno scostamento dei valori, più evidente nel diagramma in funzione dello SOC:

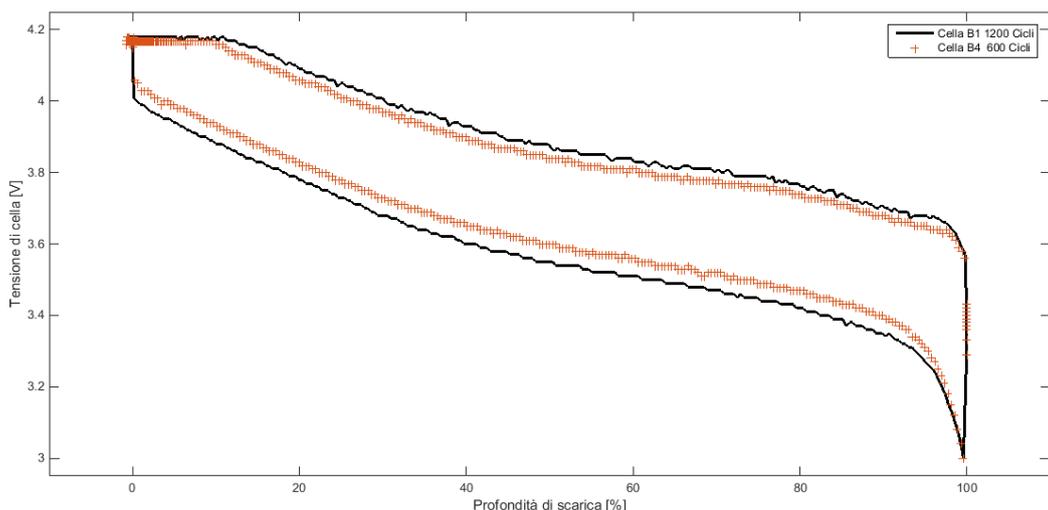


Figura 26. Comparazione in funzione dello SOC delle tensioni nei test B1=1200 cicli B4=600 Cicli

I massimi valori di ΔV risultano essere 0.05 V in scarica e 0.03 V in carica, si tratta di valori compatibili con i range usuali di equalizzazione delle celle.

Riconsiderando il confronto diretto fatto in tabella 5

Tabella 6. Confronto B1-B4 per Ah=19.12

	Cicli	Cchg [Ah]	Cdsch [Ah]	Cscar/Cr	Cchg/Cdschr	Rj [mΩ]	Rj/Rj(Cr)	Edsch	Echg	Eta	eta/eta(Cr)
B1	1200	19.12	19.21	0.978	1.005	20.1	1.340	68.43	75.1	0.911	0.975
B4	600	19.12	19.26	0.976	1.007	16.3	1.190	69.35	74.81	0.927	0.988

Si osserva come lo scostamento delle tensioni possa giustificare quello delle resistenze e dei rendimenti: la cella B infatti è quella delle due in cui la tensione presenta una maggiore ampiezza di variazione, di conseguenza avrà una resistenza interna maggiore ed una conseguente riduzione del rendimento. Per completezza di esposizione si riporta l'andamento temporale delle correnti durante le due prove

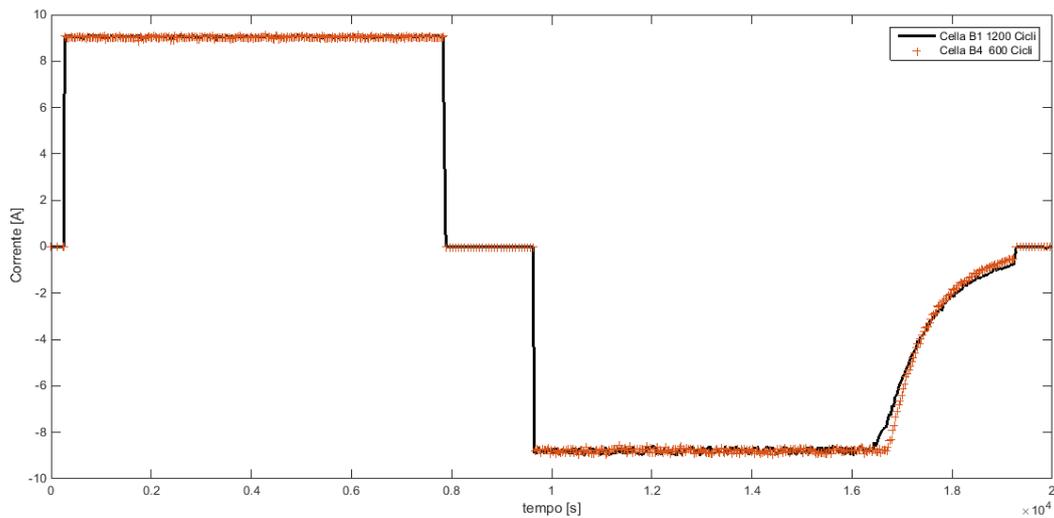


Figura 27. Comparazione temporale andamento delle correnti nei test B1=1200 cicli B4=600 Cicli

L'andamento è praticamente sovrapponibile, salvo la fase a $V=costante$ dove si evince che la cella B4 ha accettato un leggero eccesso di carica in più della B1.

Per quanto concerne il confronto B1=1400 Cicli e B4=700 Cicli, lo si riporta per semplicità di lettura nella tabella 7.

Tabella 7. Confronto B1-B4 per Ah=19.02

Rosso=Cella B1 Nero=Cella B4

	Cicli	Cchg [Ah]	Cdsch [Ah]	Cscar/Cr	Cchg/Cdschr	Rj [mΩ]	Rj/Rj(Cr)	Edsch	Echg	Eta	eta/eta(Cr)
B1	1400	19.02	19.16	0.973	1.007	16.4	1.093	68.82	74.26	0.927	0.992
B4	700	19.00	19.16	0.970	1.008	16.6	1.212	68.91	74.42	0.926	0.987

Si osserva che tutti i parametri in esame sono praticamente coincidenti, è quindi lecito aspettarsi che lo siano anche gli andamenti di tensione di cella, rappresentati in figura 28 a) b)

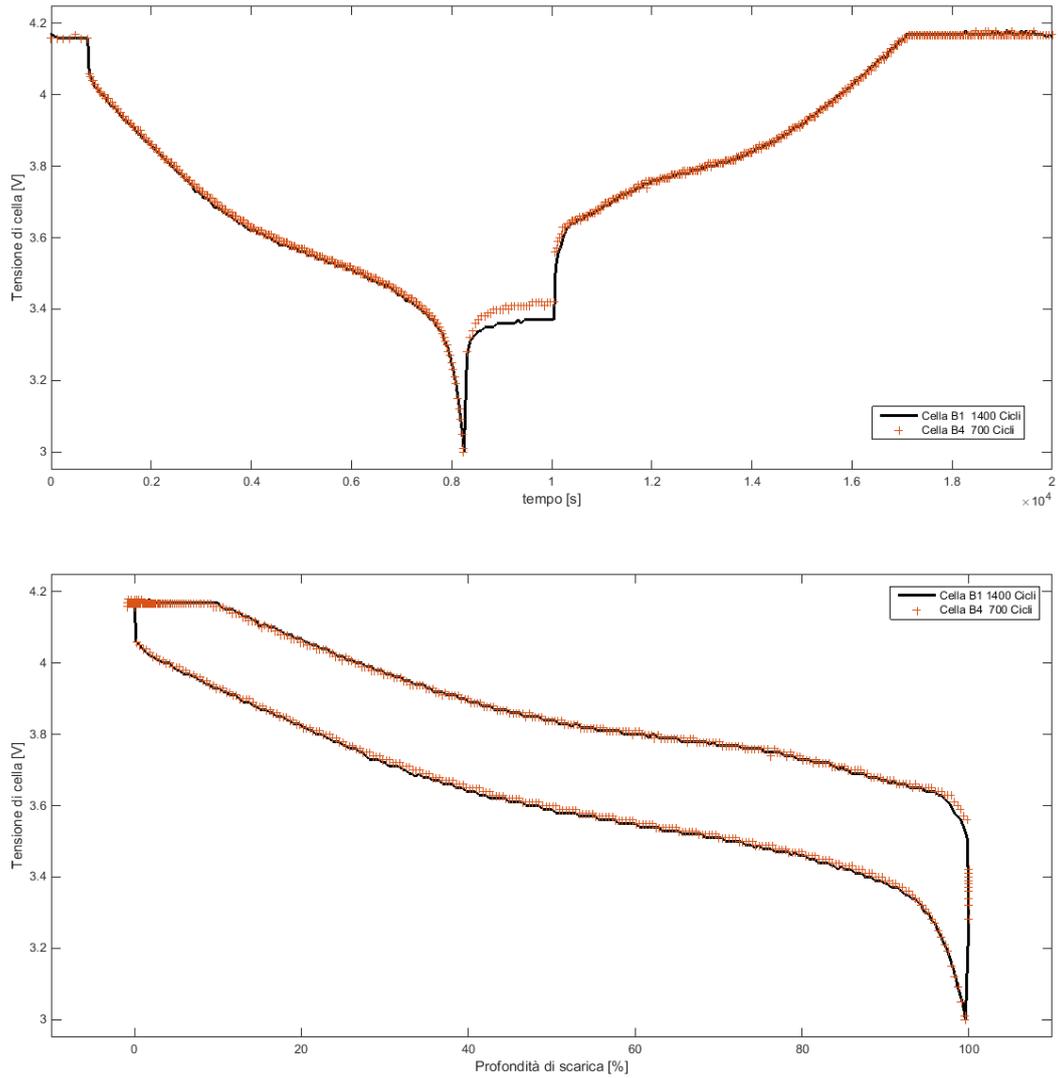


Figura 28. Andamento delle tensioni nei test B1=1400 cicli B4=700 Cicli a) nel tempo b) in funzione dello SOC

Le figure confermano quanto atteso, si riscontra una differenza media di tensioni compresa tra 0.0 V e 0.01 V, salvo una piccola differenza di 0.03 V nel transitorio di risalita della tensione, che fa capire come l'impedenza delle due celle non sia identica.

Sempre dall'esame di tabella 5 ci si aspetta di trovare uno scostamento di tensioni per la prova B1=2000 Cicli e B4=1100 Cicli

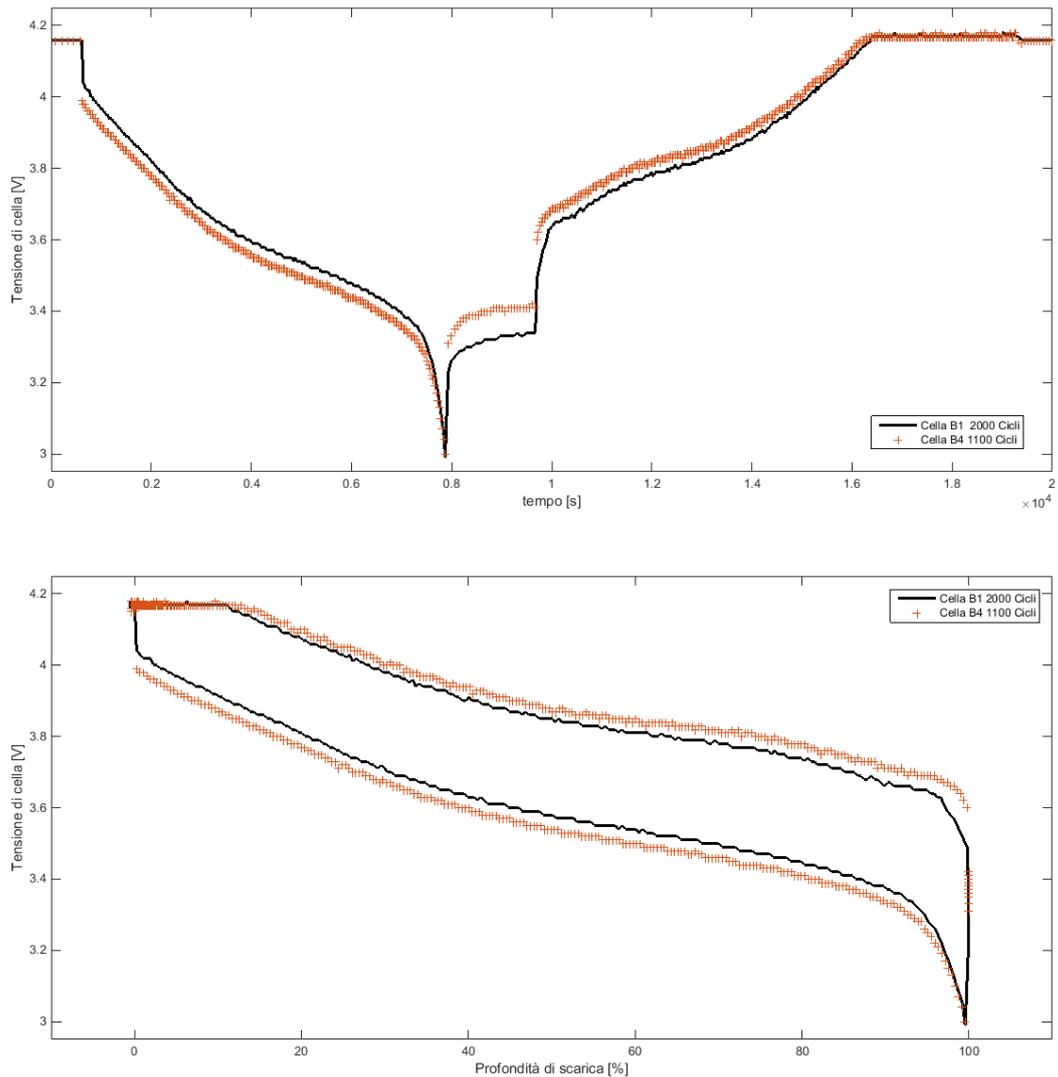


Figura 29. Andamento delle tensioni nei test B1=2000 cicli B4=1100 Cicli a) nel tempo b) in funzione dello SOC

Nell'ultima prova la due celle iniziano ad uscire dal range della prima vita, presentando una capacità effettiva di 17.06 Ah, ma lo scostamento dei loro parametri rimane comunque limitato, tensioni comprese, come mostrato in figura 30. a) e b).

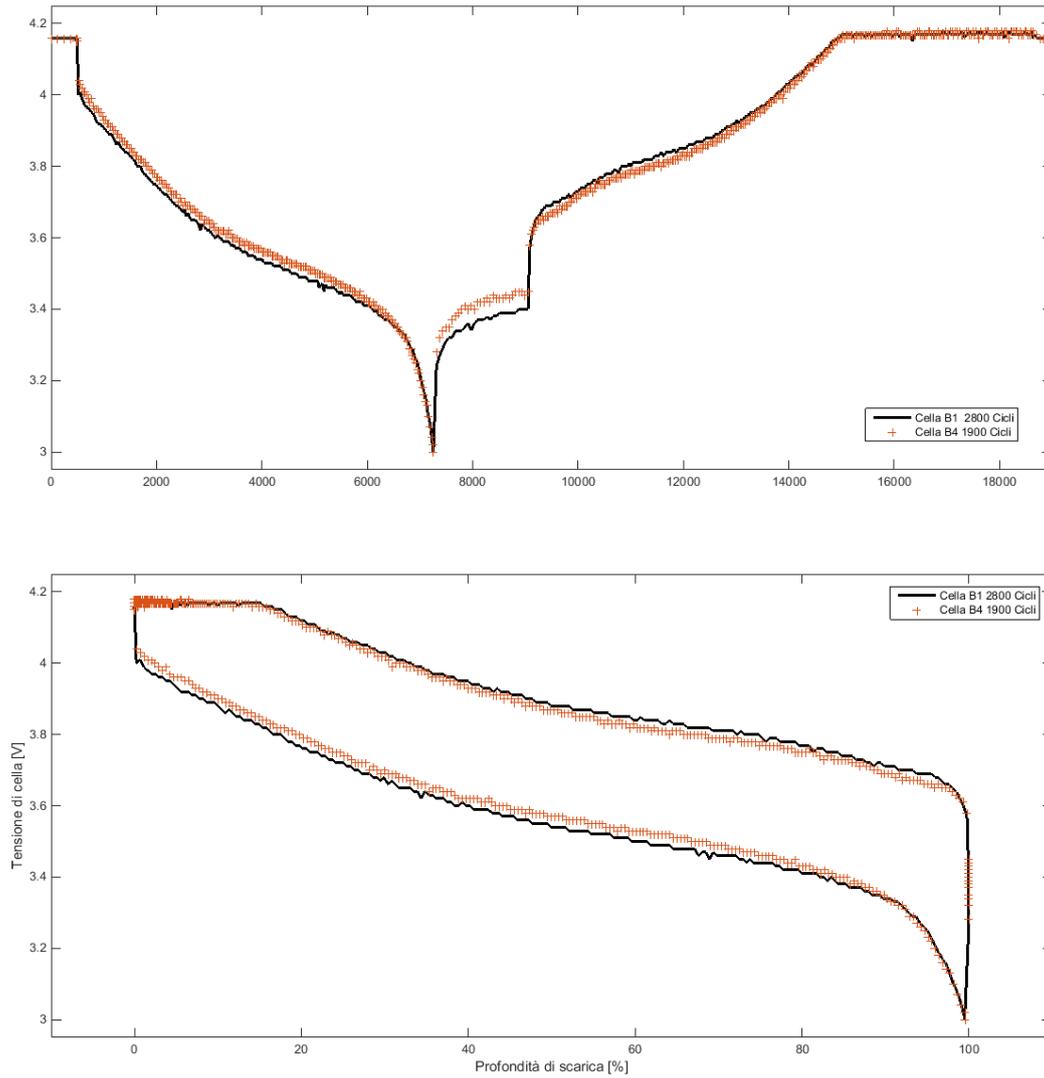


Figura 30. Andamento delle tensioni nei test B1=2800 cicli B4=1900 Cicli a) nel tempo b) in funzione dello SOC

I Δv medi riscontrati durante la prova sono minori di 0.02 V.

2.6 Valutazione 'on line' ed in laboratorio dello SOH e sicurezza delle batterie

L'idea alla base dello studio Enea sui criteri di definizione dello stato di degrado di una cella e di ritiro dalla prima e dalla seconda applicazione è quella di combinare le indicazioni che vengono lette dal BMS durante lo svolgimento dei cicli di lavoro con quelle associate a dei test di laboratorio, o più propriamente, nel caso del veicolo, di officina, in quanto si immagina di portare un veicolo in officina per una manutenzione ordinaria o su richiesta dello stesso BMS che fa il monitoraggio delle batterie.

Gli algoritmi del BMS devono discriminare tra il normale degrado delle prestazioni della cella e le situazioni di potenziale pericolo, tentando di anticipare eventi come un cortocircuito interno o un rigonfiamento della cella stessa con un possibile fenomeno di venting o di incendio.

Come visto la definizione di stato di salute della cella non è univoca: le diverse formulazioni rispondono alle diverse esigenze richieste dalle applicazioni, che in generale potremmo distinguere tra applicazioni di 'Energia' laddove le batterie costituiscono una riserva energetica in grado di alimentare un carico per lunghi periodi (ore, anche giorni) e di 'Potenza' laddove invece serve un intervento di breve durata per equilibrare la differenza istantanea di potenza tra produzione e utilizzazione.

Le definizioni (1),(2),(3) e (4) si riferiscono di volta in volta a queste possibili applicazioni, a seconda dell'utilizzo che si pensa di fare per la seconda vita del sistema di accumulo potrebbe essere opportuno sceglierne una specifica o una somma pesata e normalizzata di alcune di esse o di tutte.

$$(15) \quad SOH = \sum_{i=1}^n a_i SOH_i ; \sum_{i=1}^n a_i = 1$$

In questo lavoro si è visto come alcuni parametri possano essere introdotti come indicatori dello stato di degrado delle celle: in particolare ci si è soffermati sulla capacità residua, che è considerata normalmente come il miglior indicatore dello stato di salute delle batterie, le resistenze interne, i rendimenti di ciclo e la tensione a vuoto ed a carico delle celle. Si è visto come le resistenze, anche con una formulazione legata ad un calcolo integrale come quella legata alle perdite Joule, richiedano per la loro stima una elevata precisione nelle misure di corrente e tensione mentre la tensione di cella, almeno nel caso della chimica considerata, costituisce invece un ottimo parametro di riferimento semplice da rilevare.

Nello studio si è anche visto come il rendimento Amperometrico e quello energetico di carica e scarica possano essere buoni indicatori sia della precisione della misura della corrente che dello stato di salute o dell'imminenza di problemi di integrità della cella.

Di seguito si vogliono fornire dei possibili criteri per la stesura di algoritmi per il BMS che permettano la determinazione dello Stato di Salute delle celle e quindi di eseguire la scelta di quali ritirare dalla prima applicazione (o dalla seconda nel caso di fine vita) e permettano nel contempo l'individuazione di quelle soggette a possibili problemi di integrità facendole ritirare prima di un evento quale un cortocircuito interno o un venting seguito da un eventuale incendio.

Le batterie nella loro prima vita sono state utilizzate per la trazione elettrica in un veicolo elettrico, ibrido Plug In o Ibrido puro: nei primi due casi il sistema di accumulo sarà stato dimensionato in energia, nel terzo invece in potenza e non verrà ricaricato dalla rete elettrica esterna.

Le batterie sono composte da centinaia di celle assemblate insieme in serie/parallelo: all'atto della costruzione del veicolo le celle sono nuove ed oltre ad essere della stessa tipologia hanno subito dei test di accettazione che ne hanno verificato prestazioni ed omogeneità di caratteristiche.

Durante il funzionamento del veicolo tutte le celle sono sottoposte idealmente alle stesse prestazioni, anche se, per quelle in parallelo, si può verificare un piccolo scostamento tra le correnti che le percorrono che in genere non viene rilevato dal sistema di supervisione del pacco batterie.

Per ogni cella o gruppo di celle poste in parallelo il BMS rileva la corrente di funzionamento e la tensione di lavoro, viene anche rilevata la temperatura, ma non sempre quella di ogni elemento bensì, in alcuni casi, quella di una cella rappresentativa di un determinato sottogruppo.

Le funzioni minime che il BMS deve assolvere sono la verifica che le tensioni, le temperature e le correnti siano nel range di funzionamento previsto dal costruttore, deve calcolare lo stato di carica generale del pacco batterie, pilotare la corrente di ricarica da rete elettrica esterna e, a fine carica, equalizzare il pacco, ovvero fare in modo che le tensioni delle singole celle siano identiche tra di loro a meno di un ΔV prefissato.

Se una delle celle esce dai range di riferimento predefiniti per il suo funzionamento in sicurezza il BMS segnala l'errore e se questa supera certe soglie di allarme esso interviene limitando o interrompendo la corrente o segnalando un pericolo. Un esempio di questo funzionamento potrebbe essere la presenza di cortocircuito interno ad una cella o temperature di funzionamento troppo elevate.

2.6.1 Test eseguiti durante il funzionamento a bordo del veicolo

Nel presente lavoro sono state presentate le grandezze di interesse espresse in funzione o del tempo o del numero di cicli o dello stato di carica ma in un veicolo elettrico o in un impianto stazionario in cui il profilo di corrente erogato/assorbito dalle batterie non sia predefinito la nozione di 'ciclo' è più complessa da definire: è possibile pensare di definire un ciclo come l'intervallo temporale tra una ricarica completa e una successiva, a priori non è però sicuro che si esegua una ricarica completa delle batterie. Una possibile definizione di ciclo potrebbe essere quella di considerare uno stato di carica di partenza e considerare come 'ciclo' completo il momento in cui la batteria, che si è scaricata o caricata, viene ricaricata o scaricata fino a tornare a quello stato di carica: una definizione simile si adatta sicuramente ai veicoli elettrici, un po' meno agli ibridi Plug In o agli ibridi puri, dove si potrebbero anche avere oscillazioni minime dello SOC, tali che il concetto di 'ciclo completo' non sia applicabile, per contro si avrebbe un numero elevato di microcicli.

In ogni caso le grandezze possono essere tracciate in funzione del tempo, dello SOC e, nei termini appena detti, in funzione dei cicli di lavoro.

Come detto le celle sono centinaia ed il BMS acquisisce per ogni singolo gruppo di celle messe in parallelo la tensione di cella, la corrente totale in ingresso, ed una temperatura o misurata su tutte le celle o associata ad ogni cella considerando una misura su alcune di esse rappresentative del gruppo.

Il BMS oltre ad eseguire queste misure calcola in ogni istante gli Ah erogati o assorbiti e lo stato di carica generale del pacco: è possibile memorizzare questi dati e creare una 'storia' della vita di ogni singolo gruppo di celle poste in parallelo.

Dato l'alto numero di dati a disposizione ha senso fare una statistica degli stessi, definendo istante per istante per ogni grandezza di interesse un valor medio del pacco e lo scostamento che gli è associato, e per ogni singola cella il suo valore istantaneo e lo scostamento rispetto a quello medio: con questi dati è già possibile individuare una cella con un comportamento anomalo rispetto alle altre, infatti presenterà uno scostamento di valori superiore alla media.

Come esempio la figura 31. presenta un esempio di schermata di un BMS, che mostra l'andamento delle tensioni delle singole celle che compongono il pacco batterie.

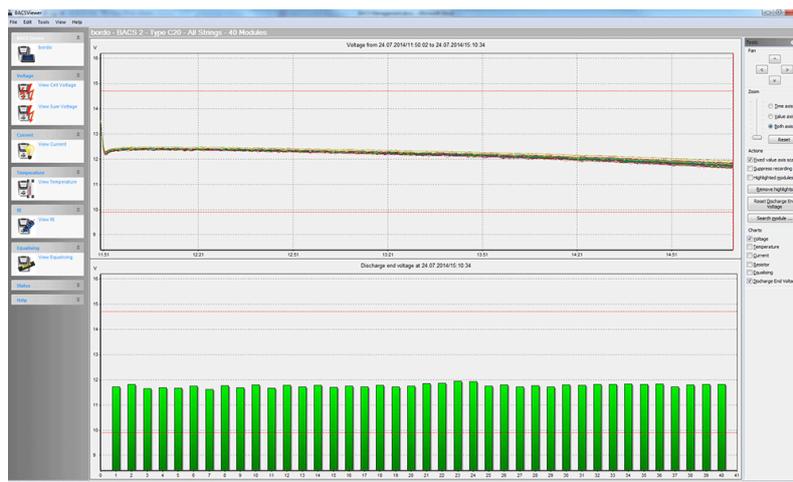


Figura 31. Tensioni parziali di cella

Per valutare lo stato di salute occorre anche decidere, cella per cella, quale siano i 'valori base' di capacità, resistenza ohmica, rendimento Amperometrico ecc.

Nel presente studio sono stati assunti come valori base quelli relativi alla condizione in cui la cella presenta la massima capacità effettiva, una possibilità alternativa è quella di utilizzare i valori rilevati nei test di accettazione delle celle, in questo caso durante la prima fase della vita si potrebbero riscontrare valori di SOH maggiori del 100 %.

Il BMS potrebbe calcolare lo SOH delle singole celle in base alle definizioni (15) o introducendo altri parametri come la deriva della tensione (vedi figura 19. e 22.) o lo scostamento del rendimento da quello medio del pacco, ed aggiornare il valore ad ogni pausa di lavoro o alla fine di una carica completa del sistema.

Tra i criteri di richiesta di un tagliando di manutenzione da parte del sistema di gestione del veicolo si potrebbe considerare anche una tabella che comprenda degli intervalli di valore di SOH 'medio' in cui richiederla ed un sistema di 'previsione' che faccia una estrapolazione a breve termine dell'andamento dello SOH partendo dalla sequenza storica, in particolare dando più peso alla storia 'recente' del pacco.

In officina verranno eseguite delle prove specifiche, descritte di seguito, e si provvederà a reiniziare nel BMS il valore di SOH di ogni cella misurato con queste prove.

Quando il SOH raggiunge un valore prefissato per il ritiro dalla prima o seconda applicazione il BMS lo potrà segnalare al conducente o all'operatore di rete fissa, in modo che questi possa intervenire.

Lo studio, almeno per quanto concerne la chimica considerata ha mostrato che la tensione di cella è un ottimo indicatore dello stato di salute della stessa: nel caso in cui tutte le celle siano state assemblate con caratteristiche omogenee tra di loro e subiscono le stesse sollecitazioni esse dovrebbero, idealmente, presentare la stessa tensione

Come detto il BMS può eseguire la misura delle tensioni istantanee e fornire la stima del valore medio e dello scostamento permettendo così di creare uno studio 'storico' del comportamento di ogni cella: se il pacco degrada in modo omogeneo tutti gli scostamenti saranno contenuti, in presenza di una cella che ha problemi particolari sarà possibile individuarla da questa base di dati.

La misura di tensione istantanea può permettere di stimare l'impedenza di cella, da utilizzare per la (3) ma è più semplice utilizzare quella di tensione a vuoto rilevata dopo un tempo di pausa di alcuni minuti (ad es. venti) per creare un diagramma SOC/Vc che permetta di stimare l'invecchiamento in base ad una tabella di riferimento derivata da test sperimentali.

Nello studio si è visto come la tensione di cella in funzione dello SOC vari in relazione all'invecchiamento delle batterie, le figure 24.-26.-28.-29.-30. mostrano in particolare come a parità di capacità residua e con sollecitazioni di corrente molto diverse, le tensioni di due celle siano confrontabili fra di loro: nel caso in esame le sollecitazioni in corrente sono rigorosamente identiche tra di loro, per cui ci si aspetta a maggior

ragione di poter creare una tabella di riferimento che fornisca una indicazione di stato di salute in funzione dello SOC della tensione a riposo.

La stima della capacità residua è relativamente semplice se vengono eseguite ricariche complete delle batterie, soprattutto partendo da bassi valori di stato di carica, meno immediata per le ricariche parziali, ma è possibile lavorare sul rate di crescita della tensione in funzione della corrente e della carica assorbita dal pacco. Si tenga presente che a parità di carica assorbita la cella con minore capacità presenta una tensione a vuoto superiore alle altre, al contrario la tensione sarà inferiore a parità di carica erogata.

Il rendimento di scarica/carica è un parametro che dipende dalla corrente erogata: non si può parlare di rendimento di una batteria, ma di rendimento in relazione ad un determinato profilo di corrente e di stato di carica iniziale, per cui è difficile fare un confronto per ogni cella con il suo 'passato' mentre è agevole farne uno con il resto del pacco batterie.

Nel caso del veicolo si può valutare il rendimento di carica/scarica partendo da una condizione iniziale a riposo e considerando un ciclo chiuso nel quale si ritorna in quella condizione iniziale: le celle che mostreranno un rendimento più basso della media avranno una resistenza interna maggiore e viceversa, come negli altri casi è possibile valutare l'andamento storico dello scostamento della singola cella dai valori medi del pacco.

Per quanto concerne la resistenza 'Joule' essa, come parametro, presenta rispetto al rendimento il vantaggio di non dipendere dal ciclo di lavoro, per contro, come si è visto nello studio, va ancora valutata la sua affidabilità come parametro indicatore dello stato di salute.

I comportamenti anomali che possono segnalare un pericolo di degrado imminente della cella, con conseguenze sulla sicurezza del veicolo, sono un aumento del rate di allontanamento dei valori dei parametri misurati rispetto a quelli medi (una accelerazione del degrado rispetto a quello delle altre celle), una diminuzione della tensione di cella oppure, dopo una fase di crescita, della stima della resistenza interna, il rilievo dell'autoscarica, vale a dire della diminuzione nel tempo della tensione a riposo, poi ci sono eventi, quali il cortocircuito o un aumento repentino ed incontrollato della temperatura, che richiedono di intervenire in emergenza.

2.6.2 Test eseguiti in 'officina'

Il test ideale per la determinazione di tutte le caratteristiche delle celle è l'analisi a frequenza variabile della impedenza delle stesse, ma la strumentazione necessaria per eseguirlo ha un costo troppo elevato per poterla proporre come 'strumentazione da officina' ed è una strumentazione che in genere lavora su una singola cella del pacco batterie, di conseguenza in [1] si è proposto di lavorare su una carica ed una scarica standard del pacco, esattamente come quelle mostrate nel presente lavoro, e su una sequenza di impulsi in scarica del tipo rappresentato in figura:

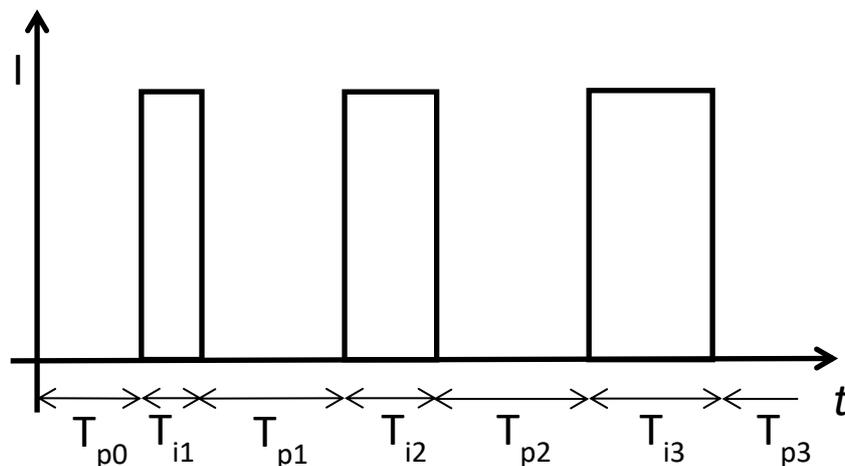


Figura 32. Impulsi di corrente a frequenza variabile

La sequenza di impulsi può essere utilizzata per definire una impedenza di risposta delle celle e lavorare sulle definizioni (2) e (3) dello SOH.

Il motivo per il quale nello studio non si è approfondita l'analisi del comportamento delle resistenze e delle impedenze perché il sistema di acquisizione utilizzato non era adatto a questo scopo, ma si potrebbe estendere il lavoro, con nuove prove, esaminando anche questi parametri in modo da identificare delle formulazioni specifiche dello SOH con le necessità della applicazione considerata in second life.

La figura 33. riprende la 12. e mostra come per stimare la velocità di degrado della cella e prevedere il momento di una nuova misura in officina o del ritiro delle batterie si possa utilizzare una estrapolazione fatta su un numero limitato di test, introducendo in pratica una finestra di campionamento variabile.

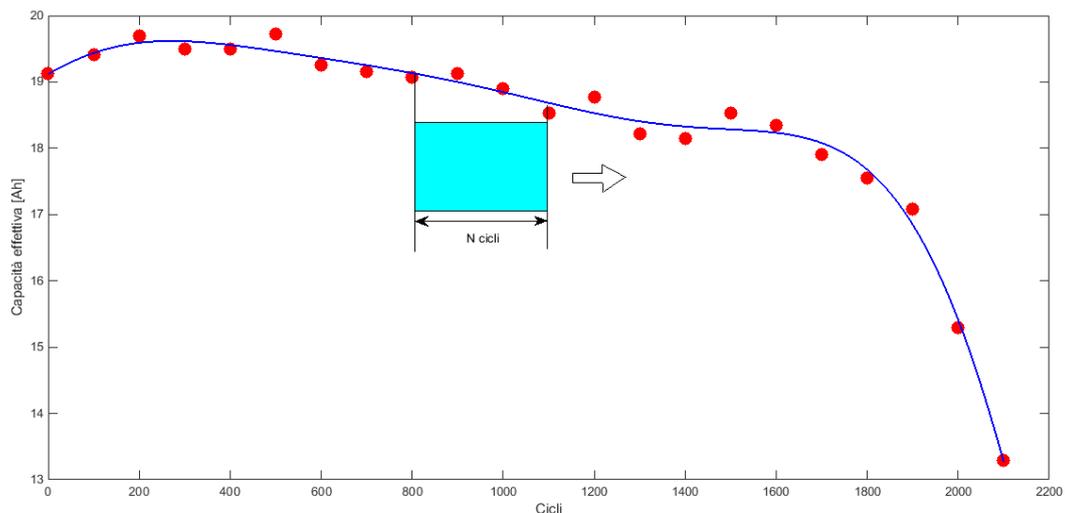


Figura 33. Finestra per la stima della riduzione della capacità

Ad ogni intervento di officina è possibile reiniziare nel BMS tutte le caratteristiche delle singole celle, compresa la stima dello SOH, fornendo quindi un nuovo punto di riferimento per le stime indirette fatte su strada o durante i cicli stazionari di lavoro, nel caso di second life.

2.6.3 Sostituzione di un gruppo di celle

Nel caso in cui ci sia una o più celle difettate nel pacco batterie, o in quello in cui si voglia procedere ad un ritiro progressivo delle celle piuttosto che ad una sostituzione integrale del pacco, si introdurranno in esso delle nuove celle vergini che non avranno la storia di quelle precedenti e non potranno presentare caratteristiche omogenee con esse, si avrà quindi che i dati raccolti durante il funzionamento dal BMS sul nuovo gruppo non potranno essere comparati con quelli raccolti sulle altre per cui viene a mancare il meccanismo di contemporaneità che permette la valutazione dello scostamento dei dati rilevati da quelli medi.

Il sistema però potrebbe utilizzare lo storico che ha immagazzinato in passato e confrontare le celle con quelle che erano in situazioni simili in precedenza: non si avrà la coincidenza delle sollecitazioni, ma ci si aspetta che esse siano comparabili con quelle precedenti soprattutto considerando i dati registrati nelle fasi di pausa.

3 Conclusioni

Lo studio costituisce un approfondimento sperimentale sul comportamento di alcuni parametri che possono essere utilizzati per caratterizzare lo stato di salute di una cella elementare al Litio, il lavoro presentato si inserisce con continuità nella attività di ricerca sulla second life svolta dall'Enea per la ricerca di sistema e ne costituisce un approfondimento sperimentale. Le prove utilizzate per sviluppare lo studio non sono state pensate per questa attività ma per l'analisi della vita di celle elementari sottoposte a diverse tipologie di sollecitazioni [2], i due campi di lavoro sono comunque strettamente connessi tra di loro ed è stato quindi possibile impiegare quei dati, elaborandoli in un modo diverso dallo studio precedente, per effettuare un approfondimento del tema della determinazione dello SOH delle batterie.

L'idea alla base dello studio è che nel BMS di una automobile elettrica o ibrida siano presenti algoritmi in grado di definire lo stato di salute di ogni cella e di supervisionare la sicurezza del pacco tentando di individuare delle celle che potrebbero dare origine a problemi quali, per esempio, un cortocircuito interno, e permettendo così di decidere il momento del ritiro delle celle adatte alla second life e di quelle che potrebbero invece compromettere la sicurezza del veicolo.

Il BMS esegue il monitoraggio in tempo reale del comportamento delle singole celle ed in base ad esso assegna ad ognuna di esse un valore di SOH, quando il veicolo viene portato in officina per una manutenzione periodica si eseguono dei test standard sulle e si ricalibra il sistema.

Tramite l'analisi dei risultati dei cicli standard di carica e scarica utilizzati nella attività [2] per valutare la capacità residua il presente lavoro ha analizzato il comportamento di alcuni parametri quali la tensione di cella, il rendimento Amperometrico, il rendimento energetico e le resistenze serie definite con diverse modalità per verificare quali di essi siano adatti ad eseguire una stima diretta ed indiretta del degrado della cella.

A valle di questa analisi vengono fornite, ma solo in linea di principio, delle linee guida per la stesura del software del BMS.

Per il futuro è possibile sia raffinare i test di invecchiamento per valutare meglio il comportamento di alcuni parametri, come ad es. le resistenze e le impedenze interne che sviluppare in termini operativi gli algoritmi proposti per il BMS.

In generale lo studio dello SOH e dell'invecchiamento delle batterie è un tema di grande interesse applicativo ed è quindi oggetto di ricerca in tutto il mondo, il presente lavoro si inserisce quindi in una attività di studio più ampia.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Pasquali, F. Vellucci "Second Life, approfondimento sullo studio dei criteri di ritiro delle celle", Report RdS/PAR2013
2. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci "Modelli di invecchiamento applicati alle celle litio-ione", Report RDS/Par 2016
3. M. Pasquali, F. Vellucci "Second Life, definizione dei criteri di ritiro delle celle dalla prima applicazione", Report RdS/PAR2015.
4. M. Pasquali, F. Vellucci "Prosecuzione delle prove di "Second Life" su celle Litio-Ione: approfondimento ad un applicazione stazionaria", Report RdS/PAR2014/179.
5. M. Pasquali, F. Vellucci "Analisi sperimentali per la "second life" di celle litio-ione", Report RdS/PAR2013/190.
6. Massimo Ceraolo, Romano Giglioli, Giovanni Lutzemberger "Individuazione e valutazione delle possibili applicazioni degli accumulatori in ottica di second-life, definizione dei cicli di utilizzo e relativa analisi sperimentale", Report RDS/Par 2015
7. Massimo Ceraolo, Romano Giglioli, Giovanni Lutzemberger," Modellazione di sistemi di accumulo e loro validazione sperimentale. Analisi dell'invecchiamento", Report RDS/Par 2016
8. Daniel Le, Xidong Tang, "Lithium-ion Battery State of Health Estimation Using Ah-VCharacterization", Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society, 2011
9. Tiansi Wang, Chunbo Zhu, Lei Pei, Rengui Lu, Bingliang Xu, "The State of Arts and Development Trend of SOH Estimation for Lithium-ion Batteries", Conference: Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2013 IEEE
10. Yang, Qingxia & Xu, Jun & Cao, Binggang & Li, Xiuqing. (2017). "A simplified fractional order impedance model and parameter identification method for lithium-ion batteries." journal.pone.0172424.
11. Stefano Constà, Francesco Vellucci, Manlio Pasquali "Progettazione di un contenitore per celle al litio destinate ad un utilizzo di second life.", Report RDS Par 2017
- 12 Tokihiko Yokoshimaa, Daikichi Mukoyamaa, Kazuhiro Nakazawab, Yuhei Gimab, Hidehiko Isawac, Hiroki Naraa, Toshiyuki Mommaa,b,c, Tetsuya Osakaa, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Ferri/ Ferrocyanide Redox Couple and Lithium Ion Battery Systems Using a Square Wave as Signal Input", Electrochimica Acta 180 (2015) 922–928