





Definizione di cicli di laboratorio e testing di un modulo second life.

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci, Stefano Constà, Vincenzo Sglavo

Report RdS/PTR2021/247

DEFINIZIONE DI CICLI DI LABORATORIO E TESTING DI UN MODULO SECOND LIFE.

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci, Stefano Constà, Vincenzo Sglavo

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità Obiettivo: *Tecnologie* Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti" Work package: *WP1 - Accumulo elettrochimico* Linea di attività: *LA 38 - Progettazione di un modulo di second life* Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

Indice

SOM	IMARIO		3
1	INTRODU	JZIONE	4
2	DESCRIZ	IONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1	CAR	ATTERISTICHE DELLE CELLE E DEL MODULO BATTERIE	5
	a) b)	2.1.1 Miroduzione due celle 2.1.2Specifiche del modulo ed applicazione considerata	. 8
2.2	c) Prov	2.1.3Caratteristiche geometriche	9 .11
	d)	2.2.1Premessa.	.11
	e) f)	2.2.21mpostazione delle prove al caratterizzazione delle singole celle	.13
	g) h)	2.2.4Test sul modulo 2.2.5Premessa	.21
	i)	2.2.6 <i>Test di caratterizzazione del modulo</i>	.21
	J) k)	2.2./Simulazione ciclo di lavoro - impostazione 2.2.8Simulazione ciclo di lavoro - risultati	.23
3	CONCLU	SIONI	.29
4	RIFERIM	ENTI BIBLIOGRAFICI	.29

Sommario

Il documento illustra le procedure di caratterizzazione e testing preliminare di un modulo di batterie al litio destinato ad un utilizzo stazionario e caratterizzato dall'essere realizzato tramite celle già utilizzate in una precedente applicazione (utilizzo in second life di batterie al litio).

Per preservare le batterie da un invecchiamento precoce è stato necessario ridefinire le loro prestazioni in termini di capacità estraibile, corrente massima continuativa ed impulsiva accettabili dalle celle.

Il modulo è stato costruito con l'idea di non mettere in parallelo le celle che lo formano: nel caso in cui dimensionamento del sistema di accumulo lo richiedesse, sarebbe possibile mettere invece in parallelo i moduli, che sono già stati predisposti per questa funzionalità.

Nel lavoro vengono introdotte delle procedure di caratterizzazione e selezione preliminare delle singole celle che andranno a formare il modulo e delle procedure di caratterizzazione delle singole celle già montate nel modulo, che andranno eseguite sia in mancanza di quelle preliminari che, durante la vita del sistema, per aggiornare le stime sullo stato di salute delle celle stesse.

Infine vengono presentati due test del modulo eseguiti su cicli che schematizzano quelli dell'impiego reale a cui esso è destinato.

1 Introduzione

Il presente lavoro si inserisce nella attività promosse dall'Enea e dal ministero della transizione ecologica sullo studio di sistemi di accumulo stazionari realizzati tramite celle "Second Life", ovvero celle ritirate da una prima applicazione per poi essere riutilizzate in una seconda attività.

L'Enea ha trattato questa tematica occupandosi degli studi sull'invecchiamento delle celle (previsione di invecchiamento e caratterizzazione del grado di invecchiamento attuale [1], [2]), della ridefinizione delle prestazioni da richiedere alla cella, in termini di capacità effettiva, correnti continuative e massime che non ne causino un invecchiamento precoce [3], e delle caratteristiche di moduli di batterie realizzati appunto con celle di questa tipologia ([4], [5], [6]).

Lo studio è realizzato in parallelo a quello sulla sicurezza delle batterie, con la predisposizione di algoritmi per il bms ed appositi sensori sul modulo che possano aiutare ad identificare eventuali condizioni di rischio durante la vita del sistema, e con la definizione di caratteristiche del modulo, e dell'ambiente che lo ospita, che siano tali da minimizzare le conseguenze di eventuali incendi generati dalle celle o nell'ambiente esterno al sistema di accumulo ([7]).

In questo lavoro si prende in considerazione un modulo realizzato con celle Second Life in collaborazione con l'Università di Pisa ([4],[5],[6]), si mostrano i primi risultati dei test di caratterizzazione eseguiti singolarmente sia sulle celle che sul modulo, e dei test preliminari su 'cicli tipo' rappresentativi di quelli reali previsti nel dimensionamento del modulo per il suo utilizzo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratteristiche delle celle e del modulo batterie

Come detto precedentemente l'Enea e l'Università di Pisa hanno realizzato un modulo di batterie al litio costruito utilizzando celle provenienti da un precedente utilizzo, quindi parzialmente degradate: il degrado si può interpretare come una riduzione della capacità effettiva e/o un aumento della impedenza interna, le conseguenze sono una riduzione dell'energia immagazzinabile e una della corrente e potenza massime continuative ed impulsive accettabili dalle celle.

Una ulteriore conseguenza del degrado di celle utilizzate per una prima applicazione e successivamente destinate ad un nuovo impiego è che esse possono aver perso la omogeneità di caratteristiche che le contraddistingueva in fase di realizzazione.

Le specifiche del modulo sono state pensate anche in funzione della necessità di non sovraccaricare le celle con richieste di corrente e potenza tali da accelerarne l'invecchiamento: i criteri ed il processo che hanno portato alla definizione delle specifiche di progetto ed alla realizzazione del modulo sono stati descritti in [4],[5],[6], di seguito, per fissare le idee, si riporta un breve sunto di quanto è stato fatto.

2.1.1 Introduzione alle celle

Le celle utilizzate per la costruzione del modulo sono le EIG da 20 Ah, che furono acquistate nel 2010 ed utilizzate per un anno e mezzo in una applicazione particolare, a terra, per compensare la potenza richiesta dall' impianto di una funicolare [8]. La Figura 1 mostra il modello di cella prescelto.



Figura 1 – Celle Pouch EIG 20 Ah

Il sistema era formato da 10 moduli, realizzati in configurazione 12S-4P (un modulo era formato dalla serie di 12 elementi costituiti da gruppi di 4 celle in parallelo tra di loro), per una tensione nominale di 438 V: durante il suo utilizzo il sistema di accumulo era sottoposto a cicli caratterizzati da picchi di corrente impulsiva inferiori a 2,2 C in scarica e 1.25 C in carica. La

Figura 2 mostra il ciclo in corrente di dimensionamento del pacco batterie per l'applicazione della funicolare e quello effettivo di massima potenza rilevato in una campagna di test sul campo:



Figura 2 - Ciclo di dimensionamento e ciclo di potenza massima rilevata

Una giornata lavorativa era caratterizzata dalla esecuzione di circa 90 cicli quotidiani, il sistema di accumulo era posto in un ambiente a temperatura costante, di 25-28 gradi. Da quanto detto si evince che le celle hanno subito sia un invecchiamento legato a questi cicli di lavoro che uno di calendario, dovuto allo stoccaggio di circa otto anni.

Di seguito si forniscono le caratteristiche delle celle così come fornite dal Data Sheet: si inizia dalla descrizione delle caratteristiche geometriche e i limiti operativi di funzionamento (Figura 3).

Mechanical Characteristics		Operating Conditions		T 1
Model	C020	Charge Conditions :		
Length	217.0 ± 1 mm (excluding terminal)	Recommended Charge Method	CC/CV	
Width	129.0 ± 1 mm	Maximum Charge Voltage	4.15 V	+
Thickness	7.2 ± 0.2 mm	Recommended Charge Current	0.5 C Current	
Weight	approx. 428 g			
		Discharge Conditions :		
		Recommended Voltage Limit for Discharge	3.0 V	
		Lower Voltage Limit for Discharge	2.5 V	
		Maximum Discharge Current (Continuous)	up to 5 C Current	
Electrical Characteristics		Maximum Discharge Current (Peak < 10 sec)	10 C Current	T
Nominal Voltage	3.65 V			-
Nominal Capacity	20 Ah	Operating Temperature :	-30°C/+55°C	
AC Impedance (1 KHz)	< 3 mΩ	Recommended Charge Temperature	0°C/+40°C	
Specific Energy	174 Wh/Kg	Storage Temperature	-30°C/+55°C	
Energy Density	370 Wh/L			
Specific Power(DOD50%, 10sec	2300 W/Kg	Cycle Life at 25°C : (1 C Charge / 1 C Discharge	, DOD100%]	
Power Density(DOD50%, 10sec)	4600 W/L	1000 Cycles to 80	% Nominal Capacity	

Figura 3 – Caratteristiche della cella

In Figura 4 si presentano invece le curve di scarica e di capacità effettiva registrate a diversi valori di corrente.



Figura 4 - Curve di scarica delle celle EIG 20 Ah

Per poter utilizzare le celle in Second Life, connettendole insieme per costruire un modulo, occorre quantificarne la capacità residua e verificare l'omogeneità delle loro caratteristiche, inoltre occorre controllare che non siano insorti problemi di sicurezza legati al loro degrado. Nel caso specifico è stato possibile escludere problemi di autoscarica perché i moduli originari, con i loro blocchi costituiti da 4 celle poste in parallelo, hanno mantenuto lo stesso livello di tensione per tutto il tempo dello stoccaggio, inoltre la tensione di ogni blocco è identica a quella degli altri a meno dell'errore di misura.

Il progetto prevede la realizzazione di un solo modulo di batterie, le cui specifiche e caratteristiche sono state individuate congiuntamente dall'Enea e dall'Università di Pisa, ma Enea e Pisa si sono coordinate con l'intento di realizzare tre moduli, di cui due saranno ospitati in Casaccia ed utilizzati per prove di funzionamento in serie/parallelo e studi di invecchiamento.

Per poter realizzare in tempi opportuni per il progetto il primo dei tre moduli Enea ha inviato delle celle a Pisa per le quali ha verificato sia la loro integrità che l'omogeneità delle loro caratteristiche eseguendo un test di carica e scarica standard sui blocchi da 4 celle in parallelo del modulo originale, invece per i due moduli da realizzare in Enea, avendo più tempo a disposizione per completarli (verranno realizzati a fine progetto) si è scelto di testare singolarmente tutte le celle che li andranno a comporre.

La capacità nominale dei blocchi nella prima applicazione era di 80 Ah, derivata dal fatto che erano connesse in parallelo 4 celle da 20 Ah nominali: per le celle inviate a Pisa nei test di verifica della capacità effettiva residua dei blocchi si è riscontrato un valore minimo di 72.42 Ah ed uno massimo di 73.87 Ah, corrispondenti per la singola cella a valori di 18.10 Ah e 18.46 Ah.

I test eseguiti da Enea verranno presentati in seguito, e mostreranno prestazioni migliori di quelle riscontrate in questa prima fase di lavoro, anche i test, sempre presentati di seguito, eseguiti da

Pisa, confermeranno questo secondo risultato: il motivo di questa discrepanza è da ricercarsi nel fatto che i primissimi test furono eseguiti con il solo scopo di verificare che le celle non fossero danneggiate ed avessero caratteristiche omogenee tra di loro, per cautelarsi rispetto ad eventuali rischi (non si poteva accedere ad ogni singola cella, e se una posta in parallelo si fosse danneggiata occorreva limitare le conseguenze dell'evento) si è limitato il campo di tensione in cui è stato eseguito il test, al contrario, nelle prove successive eseguite sia in Enea che a Pisa, si sono sfruttate al massimo le prestazioni delle celle.

2.1.2 Specifiche del modulo ed applicazione considerata

Una delle idee che si vogliono perseguire in questo lavoro è quella di produrre un modulo "base" con celle Second Life che possa essere considerato l'elemento 'standard' per la costruzione di un pacco batterie: la possibilità di montare in serie e/o parallelo più moduli base permetterà poi di dimensionare un sistema di accumulo pensato in modo specifico per una determinata applicazione.

Le specifiche del modulo base sono state stabilite considerando di limitare la sua tensione massima a 50 V (per motivi di sicurezza in caso di contatto diretto) e quella di tutto il sistema di accumulo a valori non superiori a 500 V, inoltre si vuole evitare di mettere in parallelo delle celle già degradate, che potrebbero invecchiare precocemente perdendo l'omogeneità delle loro caratteristiche e creare quindi dei fenomeni di disomogeneità delle correnti di lavoro nei singoli elementi.

Si fa notare che per evitare un degrado accelerato delle celle si limita la corrente continuativa di funzionamento delle stesse a $\frac{1}{2}$ C nominale.

Sulla base di queste considerazioni si stabiliscono le seguenti specifiche:

- ✓ Tipologia di celle che costituiscono il modulo: EIG da 20 Ah, capacità residua 18 Ah
- ✓ Numero di celle costituenti il modulo: 12
- ✓ Collegamento delle celle: serie
- ✓ Minima tensione operativa: 36 V (2.7 V per cella)
- ✓ Massima tensione operativa: 50.16 V (4,18 V per cella)
- ✓ Tensione nominale: 43.8 V (3,65 V per cella)
- ✓ Massima corrente continuativa ammessa: 10 A
- ✓ Massima corrente ammessa per 90 s: 20 A
- ✓ Massima corrente ammessa per 10 s: 40 A
- ✓ Numero massimo di moduli collegabili in serie: 10

Si vuole dotare il modulo di un BMS che ne permetta la gestione in sicurezza, di un sistema di connessione dei terminali che semplifichi i collegamenti elettrici in serie/parallelo con altri moduli gemelli e di un sistema di "precarica" che ne agevoli il funzionamento nel caso di collegamento in parallelo. Inoltre si vuole prevedere la possibilità di inserire una elettronica, ridondante rispetto al BMS, che permetta di aggiungere funzionalità quali il monitoraggio della temperatura in più punti della cella, la memorizzazione di dati utili a stimarne il SOH (State of Healt, stato di salute) ed altre funzionalità aggiuntive ancora da definire ma facilmente implementabili via software.

Le specifiche del BMS e le sue funzionalità sono state stabilite insieme all'Università di Pisa [5]: in particolare, dato che con l'invecchiamento delle celle ci si aspetta che le loro caratteristiche divengano sempre più disomogenee, si è stabilita la necessità di avere una elevata capacità di equalizzare le tensioni parziali del modulo (Pisa ha previsto una equalizzazione passiva in condizioni stazionarie ed una attiva che può operare sia in condizioni stazionarie che dinamiche), ci si è inoltre posti l'obiettivo di misurare le temperature di ogni singola cella del modulo piuttosto che solo quella di alcune celle campione, come viene fatto normalmente.

Si è scelto di costruire il modulo utilizzando componentistica standard proveniente dal mondo dei Rack: questa scelta permette di ottenere diversi vantaggi, uno di essi è la possibilità di rivolgersi ad un ambiente dove è possibile trovare componenti standard di ogni tipologia e compatibili tra di loro (ad esempio, ventole, sistemi di estinzione incendio, computer di controllo), uno è la facilità di assemblaggio di tutto l'insieme. Oltre a quanto detto si consideri che nei Rack è possibile predisporre in modo semplice tutti i collegamenti necessari per la realizzazione di un grande sistema di accumulo tramite montaggio in serie/parallelo dei moduli base, vi sono anche altri vantaggi che hanno portato a questa scelta.

Come applicazione di riferimento si considera l'utilizzo di un sistema di accumulo in Second Life come strumento per la limitazione della potenza richiesta alla rete elettrica dalle colonnine di un sistema di ricarica di veicoli elettrici: più specificamente si prende come caso di studio il parcheggio del Centro Ricerche "Casaccia" dell'ENEA, dove verranno effettivamente installate delle colonnine di ricarica, e si considera che il centro venga dotato di un sistema di generazione fotovoltaico che utilizzi le pensiline dello stesso parcheggio.

Per questa ipotesi di lavoro l'Università di Roma 2 "Tor Vergata" ha studiato un dimensionamento del sistema di accumulo con il relativo profilo di potenza richiesta [9].

2.1.3 Caratteristiche geometriche

La Figura 5 sintetizza le principali caratteristiche costruttive del modulo.



Figura 5 – Caratteristiche geometriche del modulo

Esso è formato da un cassetto per lo standard Rack da 6U all'interno del quale sono inserite le guide di supporto per le schede delle 12 celle, quelle per l'elettronica di controllo/gestione (BMS, sensori, sistemi di acquisizione, scheda di bilanciamento attivo) ed per una scheda backplane che ospita i circuiti ed i contatti di potenza.

Tutto il sistema è gestibile dall'esterno tramite un PC dedicato, che permette, per esempio, di impostare le soglie di funzionamento in temperatura, tensione e corrente, delle celle, di acquisire dati ecc.

La Figura 6 mostra il sistema montato sul banco prova per un test specifico.



Figura 6 – Set-up di misura per la validazione del blocco di misura del consumo del BMS

2.2 Prove di caratterizzazione delle celle e del modulo

2.2.1 Premessa

Lo studio si propone non solo lo scopo di realizzare un modulo innovativo di batterie realizzato con celle Second Life, ma di approfondire il tema dello studio dell'invecchiamento, durante il suo utilizzo, delle singole celle che lo compongono: a questo tema è connessa la necessità di quantificare l'invecchiamento in termini numerici.

Per quantificare l'invecchiamento o il degrado delle celle durante la vita del modulo occorre stabilire un 'punto zero' di partenza, ovvero un riferimento di prestazioni e/o caratteristiche nominali delle celle rispetto al quale rapportarle in futuro, quando l'usura le avrà modificate.

In letteratura la grandezza che caratterizza l'invecchiamento delle celle è lo stato di salute, State of Healt, che non viene però definita in modo univoco, al contrario, è possibile trovare molte formulazioni, sostanzialmente diverse tra di loro, per il suo calcolo.

In [7] è stata approfondita la tematica della quantificazione dell'invecchiamento delle batterie, iniziando dalle diverse definizioni di Stato di Salute, di cui di seguito se ne riportano le principali.

$$SOH = \frac{C_i}{C_0} * 100$$

$$SOH = \frac{R_i}{R_0} * 100$$

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

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

In generale tutte le definizioni proposte si pongono l'idea di quantificare il degrado delle celle in funzione della riduzione della loro capacità nominale o dell'aumento della resistenza/impedenza serie: in particolare la prima posizione fa riferimento alla capacità di accumulo di energia mentre la seconda a quella di assorbimento/erogazione di potenza.

Mentre la (1) fa riferimento ad una grandezza che può essere valutata su un ciclo di riferimento le (2), (3), (4) invece fanno riferimento a grandezza puntuali e la (3) in particolare va valutata tramite una analisi in frequenza. In [7] viene approfondito il tema della valutazione dello stato di salute delle batterie ponendolo in termini alternativi, ovvero quello della valutazione delle prestazioni delle stesse durante l'esecuzione di un ciclo di prova e quello dell'individuazione di indici in grado di caratterizzarne appunto le prestazioni e l'invecchiamento rispetto ad una condizione di funzionamento di riferimento.

Considerando un ciclo standard di scarica e ricarica è possibile ricavare la capacità effettiva di una cella o batteria, il rendimento energetico sul ciclo e l'energia persa nell'esecuzione dello stesso: si noti che le ultime due grandezze sono influenzate dalla resistenza interna della cella.

L'idea che si è perseguita nello studio citato è stata quella di valutare in modo indiretto la resistenza della batteria considerando gli effetti che essa ha sul ciclo di prova.

Brevemente, il ciclo standard di misura della capacità di una batteria è illustrato di seguito



Figura 7 - Ciclo di test standard per determinare la capacità di una batteria

Si carica la batteria fino alla tensione massima di lavoro prevista dai Data Sheet, e si attende che la FEM a vuoto si stabilizzi, la si scarica con una corrente pari a 0.5 C portandola alla minima permessa, si attende di nuovo che la forza elettromotrice a vuoto si stabilizzi e la si ricarica. La ricarica avviene mantenendo inizialmente una corrente costante di 0.5 C, questo fino a giungere nuovamente alla massima tensione di lavoro prevista per le celle, successivamente si riduce la corrente mantenendo la tensione costante.

A fine prova è possibile valutare le seguenti grandezze: Capacità effettiva in Amperora:

(5)
$$C_{eff} = \frac{1}{3600} \int_{t_0}^{t_{scarica}} i \, dt$$

Rendimento Amperorametrico

(6)
$$\eta_i = \frac{\int_0^{T_{scar}} i_{scar} dt}{\int_0^{T_{car}} i_{car} dt}$$

Rendimento Energetico

(7)
$$\eta_i = \frac{\int_0^{I_{scar}} V_c \, i_{scar} dt}{\int_0^{T_{car}} V_c \, i_{car} dt}$$

Per comprendere il senso di queste grandezze si osservi che nella prova in considerazione, dove la corrente è costante o poco variabile nel tempo ed i transitori sono limitati alle fasi di pausa del ciclo, è possibile rappresentare la batteria con un semplice modello stazionario composto da una FEM a vuoto funzione dello stato di carica e da una resistenza interna, anche essa funzione dello SOC.



Figura 8 – Modello semplificato di batteria

Ne consegue che l'energia persa durante il ciclo è funzione dell'effetto globale della resistenza serie associata al modello equivalente: valutare l'energia dispersa ed il rendimento della cella su di un ciclo predefinito equivale quindi a valutarne, indirettamente, la resistenza interna.

La resistenza di dispersione rappresentata in **Figura 8** viene in genere trascurata essendo l'autoscarica di una cella al litio un fenomeno visibile nell'intervallo delle settimane (in questo caso di anni ndr). Nel caso in cui il rendimento Amperorametrico indicato in (6) non fosse vicino all'unità occorrerebbe valutare l'integrità della cella.

Con riferimento al test standard ed al circuito di **Figura 8**, avendo ricavato la capacità effettiva della cella è possibile costruire una curva chiusa che relaziona lo stato di carica o la profondità di scarica con la tensione V_{ab} ai capi della cella: questa curva è proporzionale all'energia perduta nel ciclo ma è relazionata anche alla capacità della cella, ed è mostrata in **Figura 9** dove se ne fornisce anche una interpretazione circuitale.



Figura 9 - Curva chiusa Vcella vs DOD

Al diminuire della capacità della cella ed all'aumentare della resistenza interna l'area sottesa dalla curva diviene più ampia, come mostrato in Figura 10.



Figura 10 – Curva chiusa Vcella vs DOD al variare del numero di cicli

Come è possibile intuire dallo schema equivalente di Figura 8 e dalle relazioni mostrate in Figura 9, se si conoscesse l'andamento della FEM a vuoto della cella in funzione dello stato di carica sarebbe anche possibile quantificare il valore della resistenza interna. In [7] viene però mostrato come in realtà anche l'andamento della FEM E_0 vari con l'invecchiamento della cella.



Dato che la E0=f(SOC) varia con l'invecchiamento della cella non è possibile, a priori, valutare numericamente una resistenza serie rappresentativa di quella mostrata nel modello di Figura 8.

2.2.2 Impostazione delle prove di caratterizzazione delle singole celle

In base a quanto visto si vuole caratterizzare le celle che formeranno il nuovo modulo rilevandone la capacità effettiva e la curva di tensione a vuoto nello stato di salute iniziale. Si consideri che con i dati del ciclo di test di capacità deve essere possibile anche valutare il rendimento sul ciclo e l'area della curva chiusa mostrata in Figura 9 e Figura 10.



Figura 12 – Test per il rilievo della capacità effettiva

La Figura 12 mostra gli andamenti di corrente e tensione registrati durante un test di capacità: è possibile osservare come esso sia composto da un ciclo iniziale che scarica la cella e la riporta poi a pieno carico, seguito da due cicli di scarica e ricarica a 0.5 C=10 A e da un successivo ciclo di scarica a 1 C e ricarica I/V a 0.5 C.

Per ricavare la FEM a vuoto della cella occorre invece predisporre una prova che preveda, partendo dalla cella carica, di scaricarla parzialmente, di una quantità di carica predefinita (ad es. 5% o 10%) tramite un gradino di corrente, pari a 0.5 C, per poi attendere, con riferimento al modello di Figura 8, che si estingua il transitorio di scarica del condensatore del ramo RC, all'estinzione del transitorio corrisponde la coincidenza $V_{ab}=E_0$.

E' possibile nella stessa prova ricavare anche la R_{Ω} applicando un impulso di corrente (in [7] viene illustrato come sia possibile ricavare i parametri del circuito equivalente di batteria).



Figura 13 – Ciclo di corrente per il rilievo della tensione a vuoto e della resistenza interna

In Figura 13Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. viene mostrato il dettaglio di un profilo di corrente normalmente utilizzato per il rilievo della resistenza interna e della tensione a

vuoto in funzione dello stato di carica: la macchina mostra sempre la corrente come positiva, ma nella realtà il gradino è da intendersi in scarica, mentre i due impulsi sono sia in carica che scarica. Come nel caso precedente il profilo di scarica viene preceduto da un primo test di scarica e ricarica e viene seguito da una nuova ricarica.

Di seguito viene mostrato il complesso del profilo di tensione di cella ricavato dalla prova di Figura 13, con indicati i valori di tensione a vuoto corrispondenti ai vari step di scarica/SOC.



Rapportando i valori di E_0 ottenuti con la profondità di scarica, quantificata in funzione della capacità effettiva registrata nel test, si ottiene l'andamento della tensione a vuoto.



Figura 15 – FEM E0 in funzione del DOD

Come detto, nella loro prima applicazione le celle erano utilizzate in configurazione 12S-4P, montate come mostrato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**.



Figura 16 – Collegamento interno del contenitore originale delle celle

Per identificare le celle si farà riferimento al modulo, al blocco parallelo, al numero progressivo di cella nel modulo, ad es: 1-12-4 vuol dire modulo 1, blocco 12, cella 4: quello che si vuole verificare è se le caratteristiche delle celle che costituiscono i moduli, dopo anni dal funzionamento e di invecchiamento, siano ancora omogenee tra di loro.

2.2.3 Risultati dei test di caratterizzazione delle celle

Ogni modulo che si vuole realizzare è composto da 12 celle e prima della sua costruzione vengono selezionate 14 celle dal modulo originale per poter avere una riserva in caso di problemi. Non sempre lo smontaggio ed il test sono consecutivi, per cui non è detto a priori che la sequenza di celle che viene analizzata sia continua: allo stato attuale è stato smontato un solo modulo.

In Tabella 1 si presentano i risultati dei test di capacità relativi alla prima selezione di 14 celle del modulo 1.

Cella	C 0.5 C	C' 0.5 C	C 1 C
	[Ah]	[Ah]	[Ah]
1-12-01	20.05	19.94	19.11
1-12-02	19.99	19.98	19.27
1-12-03	19.89	19.85	18.90
1-12-04	19.99	19.95	19.19
1-07-01	20.15	20.04	19.96
1-07-02	20.14	20.03	19.95
1-07-03	20.15	19.97	19.87
1-08-01	19.98	19.94	18.99
1-08-02	20.47	20.36	19.57
1-08-03	20.06	20.15	19.32
1-08-04	20.04	20.02	19.24
1-09-01	20.28	20.14	19.31
1-09-03	20.10	20.08	19.30
1-09-04	20.25	20.08	19.23

Fabella	1 -	Risulta	ti dei	test d	li ca	pacità	su	celle	del	m	odulo	1

In questa fase non è possibile quantificare l'errore di misura relativo alla corrente di scarica, si vede però che il massimo scarto tra le capacità rilevate è di 1.06 Ah, nella terza colonna: ovvero la scarica a 20 A, per il caso delle celle 1-12-03 e 1-7-01. Sempre da Tabella 1 si osserva che riducendo il valore della corrente di scarica a quello della massima continuativa prevista dal progetto, lo scarto di capacità si riduce a 0.58 Ah (sempre la cella 1-12-03 ma con la cella 1-8-02): anche se non è stata quantificata l'incertezza sul valore della corrente, si può ammettere che parte di questa discrepanza di capacità, già trascurabile di per sé, sia dovuta agli errori sistematici legati alla sperimentazione.

Dal momento che le prove di misura dell'andamento della E_0 in funzione dello stato di carica o della profondità di scarica richiedono un tempo maggiore di quello richiesto dalle prove di capacità si è deciso di selezionare 6 celle, prendendone due per due blocchi in un caso e una per blocco nell'altro, ed utilizzarle per verificare l'omogeneità degli andamenti sia per celle relative allo stesso blocco, quindi che hanno lavorato in parallelo che per celle appartenenti a blocchi diversi: i risultati sono riportati in Tabella 2.

Ce	lla	Ce	lla	Ce	lla	Ce	lla	Ce	lla	Ce	lla	Ce	ella
1-12	-02	1-12	-03	1-07	'-02	1-07	7-04	1-08	3-03	1-09	9-03	'me	edia'
	r				-		-						
DOD	E ₀	DOD	Eo	DOD	E ₀	DOD	E ₀						
	[V]		[V]		[V]		[V]		[V]		[V]		[V]
1,00	3,36	1,00	3,38	1,00	3,36	1,00	3,36	1,00	3,37	1,00	3,37	1,00	3,37
0,95	3,50	0,96	3,49	0,96	3,49	0,95	3,49	0,95	3,50	0,95	3,50	0,95	3,50
0,90	3,53	0,91	3,52	0,91	3,52	0,90	3,52	0,90	3,53	0,90	3,52	0,90	3,52
0,85	3,55	0,86	3,55	0,86	3,55	0,85	3,56	0,85	3,56	0,85	3,55	0,85	3,55
0,80	3,58	0,81	3,58	0,81	3,58	0,80	3,58	0,80	3,58	0,80	3,58	0,80	3,58
0,75	3,60	0,76	3,60	0,76	3,60	0,75	3,60	0,75	3,60	0,75	3,60	0,75	3,60
0,70	3,62	0,71	3,62	0,71	3,62	0,70	3,62	0,70	3,63	0,70	3,63	0,70	3,62
0,65	3,65	0,66	3,65	0,66	3,64	0,65	3,65	0,65	3,65	0,65	3,65	0,65	3,65
0,60	3,66	0,61	3,66	0,61	3,66	0,60	3,66	0,60	3,67	0,60	3,66	0,60	3,66
0,55	3,68	0,56	3,68	0,56	3,68	0,55	3,68	0,55	3,68	0,55	3,68	0,55	3,68
0,50	3,70	0,51	3,70	0,51	3,70	0,50	3,70	0,50	3,70	0,50	3,70	0,50	3,70
0,45	3,72	0,46	3,72	0,46	3,72	0,45	3,72	0,45	3,72	0,45	3,73	0,45	3,72
0,40	3,76	0,41	3,75	0,41	3,75	0,40	3,75	0,40	3,75	0,40	3,76	0,40	3,75
0,35	3,79	0,36	3,78	0,35	3,78	0,35	3,78	0,35	3,79	0,35	3,79	0,35	3,79
0,30	3,84	0,31	3,84	0,30	3,84	0,30	3,84	0,30	3,84	0,30	3,84	0,30	3,84
0,25	3,89	0,26	3,89	0,25	3,89	0,25	3,89	0,25	3,90	0,25	3,89	0,25	3,89
0,20	3,94	0,21	3,94	0,20	3,94	0,20	3,94	0,20	3,94	0,20	3,94	0,20	3,94
0,15	3,99	0,16	3,98	0,15	3,99	0,15	3,99	0,15	3,99	0,15	3,99	0,15	3,99
0,10	4,04	0,10	4,04	0,10	4,04	0,10	4,04	0,10	4,04	0,10	4,04	0,10	4,04
0,05	4,10	0,05	4,09	0,05	4,10	0,05	4,09	0,05	4,09	0,05	4,09	0,05	4,09
0,00	4,16	0,00	4,15	0,00	4,15	0,00	4,16	0,00	4,16	0,00	4,15	0,00	4,16

Tabella 2 – Risultati dei test di tensione a vuoto su celle del modulo 1

I risultati di Tabella 2 mostrano come i valori della tensione a vuoto delle varie celle siano vicinissimi tra di loro (è possibile mostrare che lo scarto è sempre contenuto all'interno dell'errore di misura), la Figura 17 esemplifica quanto detto.



Figura 17 – Andamento della FEM delle celle di riferimento

E' importante dedurre dai dati di Tabella 2 l'andamento medio della cella ed approssimarlo con una curva interpolata (nel caso presente di tipo spline), questo perché la curva permetterà, durante la vita operativa della cella, di studiarne la capacità effettiva misurandola indirettamente (dalla conoscenza delle E_0 di inizio e fine di una scarica si risale al Δ SOC tra le due fasi, e della carica erogata, considerando la variazione di stato di carica, alla capacità effettiva ndr).



Figura 18 – Interpolazione spline della E₀

2.2.4 Test sul modulo

2.2.5 Premessa

Il primo esemplare del modulo Second Life è stato realizzato dall'Università di Pisa, che ha anche eseguito su di esso dei test di funzionalità [6].

Le celle utilizzate provengono dallo stesso modulo 1 a cui si riferiscono i test di Tabella 1 e Tabella 2, tuttavia per esse non è disponibile una caratterizzazione come quella che è stata presentata: sono invece stati eseguiti dei test che mostrano come le celle siano integre ed abbiano caratteristiche omogenee tra di loro. Anche se non si sono potute rilevare le capacità delle singole celle ci si aspetta da quanto visto finora che esse abbiano caratteristiche affini a quelle studiate in Enea.

Oltre ai test di funzionalità presentati dall'università di Pisa l'Enea ha chiesto di eseguire tre cicli di prova specifici, di questi il primo serve a definire le caratteristiche iniziali delle celle, il secondo ed il terzo mostrano le prestazioni effettive del modulo in un ciclo che approssima quelli previsti nella applicazione reale [9].

2.2.6 Test di caratterizzazione del modulo

Il primo test consiste in un ciclo standard costituito da una scarica a corrente costante, a 0.5 C=10 A, una pausa di 100 minuti ed una successiva ricarica I/V sempre eseguita a 0.5: i riferimenti per la tensione di cella sono 4.12 V per lo stato iniziale e finale di ricarica e 3.0 V per il fine scarica. Il test viene eseguito disabilitando durante la prova la funzione di equalizzazione del BMS. La Figura 19 mostra l'andamento della corrente di batteria registrato durante la prova.



Figura 19 – Andamento della corrente di prova

La Figura 20 mostra l'andamento temporale delle tensioni delle 12 celle che costituiscono il modulo: la Figura mette in risalto il massimo valore dello scarto di tensione registrato tra di esse, che risulta essere estremamente contenuto e paragonabile all'errore di misura dello strumento.



Figura 20 – Andamento della tensione delle dodici celle

Durante il test le celle hanno erogato una quantità di carica pari a 20.12 Ah, dato coerente con le prestazioni rilevate in Tabella 1 e, vista la coincidenza delle curve di tensione rilevate durante la prova, rappresentativo della capacità effettiva di tutte le 12 celle.

Gli altri indici di riferimento scelti per definire le prestazioni della cella sono l'area della curva chiusa Vcella/DOD e il rendimento di ciclo: queste grandezze sono valutate tramite un calcolo numerico di tipo integrale eseguito su tutta la prova, di conseguenza l'errore numerico associato al loro calcolo è molto basso.

In Tabella 3 sono riportati i valori ricavati sul ciclo di test: si ricorda che ad una area minore corrisponde una minor perdita di energia, e che maggiore è il rendimento maggiore è la prestazione della cella.

Cella	Area [V]	Rendimento	Area/Amin	Eta/Etamax
1	0,188	0,951	1,075	0,996
2	0,184	0,952	1,051	0,998
3	0,188	0,951	1,075	0,996
4	0,190	0,950	1,084	0,996
5	0,188	0,951	1,071	0,997
6	0,190	0,950	1,082	0,996
7	0,182	0,952	1,037	0,998
8	0,188	0,951	1,072	0,997
9	0,186	0,951	1,061	0,997
10	0,201	0,948	1,146	0,993
11	0,189	0,951	1,076	0,996
12	0,175	0,954	1,000	1,000

Tabella 3 – Indici di	prestazione delle 12 celle
-----------------------	----------------------------

Dalla Tabella 3 si evince che le prestazioni delle celle sono molto simili, e che la cella con le prestazioni inferiori risulta essere la 10, mentre la 12 è quella nelle migliori condizioni, si sottolinea che la piccola differenza di prestazioni è legata alla diversa resistenza totale che si incontra nel

percorso che va dalla cella ai terminali dello strumento di misura della tensione, quindi dipende sia dalla resistenza interna di cella che da quelle di contatto incontrate nel percorso. La Figura 21 mostra la comparazione delle aree delle celle 10 e 12 rilevata nel ciclo di test.



Figura 21 – Comparazione prestazioni celle 10 e 12

In conclusione la prova ha dimostrato come il modulo sia composto da celle aventi caratteristiche omogenee fra di loro e una capacità pari a quella nominale.

2.2.7 Simulazione ciclo di lavoro - impostazione

Il modulo, per come è pensato, può essere utilizzato come un elemento 'base' su cui costruire un sistema di accumulo dimensionato per un utilizzo specifico, cambiando la tipologia di utilizzo cambia il dimensionamento del sistema, inteso come numero di moduli da utilizzare ed i loro collegamenti in parallelo/serie ma non cambiano le caratteristiche del modulo base.

Tra le particolarità previste nel progetto del modulo ci sono quelle di essere dotato di un BMS proprio e di sistemi di precarica e coordinamento con moduli gemelli che ne permettono l'esercizio in parallelo o serie con essi senza alcuna complicazione per i collegamenti esterni e per il progettista. Con riferimento al paragrafo 2.1.2 un sistema di accumulo deve essere realizzato rispettando le specifiche di massima tensione del collegamento serie dei moduli (10 moduli, ovvero 480 V) e le altre condizioni lì presentate.

Per studiare un caso di riferimento ci si è rivolti alla attività di installazione di colonnine di ricarica di auto elettriche per il parcheggio Enea della Casaccia: l'Enea ha collezionato i dati del percorso annuale di oltre trenta veicoli di dipendenti della Casaccia, che abitano nelle zone di maggior presenza di personale del centro, dati che permettono di valutare le caratteristiche del percorso giornaliero casa/lavoro, l'orario di arrivo al lavoro, il tempo di sosta, i consumi di carburante legati ad attività extra lavorative.

Utilizzando questi dati, e valutando la distribuzione geografica del personale lavorativo (il numero di dipendenti che abitano all'interno di una determinata zona), è possibile stabilire con una buona approssimazione la richiesta di potenza che si avrebbe alle colonnine di ricarica se tutte le auto dei dipendenti fossero elettriche o se lo fosse una determinata porzione di esse.

Per questa prima verifica di funzionamento, da effettuarsi con mezzi di laboratorio non pensati per lo scopo specifico di simulare profili continui di corrente, si vuole sottoporre il modulo a due cicli che schematizzino solo in linea di principio l'applicazione reale.

I due cicli saranno quindi composti di gradini di corrente di durata di 1h o di ½ h: si immagina di caricare le batterie di notte e di utilizzarle di giorno per la ricarica delle auto, eseguendo eventualmente una ricarica parziale nella giornata.

L'affluenza delle auto inizia dalla prima mattinata (ore 6-7 si hanno i primi cambi del personale che ha lavorato di notte e i primi arrivi dei dipendenti ordinari), per aumentare man mano nelle ore comprese tra le 8 e le 10 del mattino; nel pomeriggio sarà richiesta meno potenza al sistema di ricarica, dai dati a disposizione di Enea si è visto che alle 14 ci sarebbe comunque una richiesta di potenza di ricarica dovuta a dei cambi di personale.

Per il test del modulo si propongono quindi due profili di corrente di lavoro, uno 'leggero' (di estate, con meno affluenza di personale e con l'eventuale presenza del fotovoltaico) ed uno più pesante, che rispetta comunque le specifiche di lavoro previste per il modulo (modalità 'estiva' ed 'invernale').

Per l'esecuzione del ciclo di lavoro, sia nel caso della simulazione attuale che nell'esercizio reale, si considera una capacità residua delle batterie che parte dall'ottanta per cento di quella nominale: in questa fase non ci si pone il problema di definire delle condizioni di ritiro del modulo dal suo impiego, problema che andrebbe formulato definendo una capacità residua ed una resistenza serie limite rispetto all'esercizio richiesto e/o alla sicurezza delle batterie.

Come si è visto in Tabella 1e verificato nel primo test del modulo, in realtà le celle possiedono ancora la capacità nominale di 20 Ah (andrebbe verificata la variazione di resistenza, che da altri lavori si è visto essere aumentata ndr), nonostante questo, come capacità nominale del modulo si considerano i 18 Ah richiesti in fase di progetto, e ci si pone l'obiettivo di utilizzarne 16: queste condizioni di lavoro sono state stabilite per aumentare la vita operativa delle celle nella loro seconda applicazione.

Ora	Sequenza	Durata [h]	Corrente	Ah parziali	Ah inizio fase	Ah fine fase
5	1	1	0	0	18	18
6	2	1	0	0	18	18
7	3	1	1	1	18	17
8	4	1	3	3	17	14
9	5	1	3	3	14	11
10	6	1	2	2	11	9
11	7	1	1	1	9	8
12	8	1	0	0	8	8
13	9	1	2	2	8	6
14	10	1	2	2	6	4
15	11	1	1	1	4	3
16	12	1	1	1	3	2
17	13	1	0	0	2	2
18	14	1	0	0	2	2
19	15	1	0	0	2	2
20	16	1	0	0	2	2
21	17	1	0	0	2	2
22	18	1	-1	-1	2	3
23	19	1	-2	-2	3	5
24	20	1	-2	-2	5	7
1	21	1	-4	-4	7	11
2	22	1	-4	-4	11	15
3	23	1	-2	-2	15	17
4	24	1	-1	-1	17	18

Tabella	4 –	Primo	ciclo	test	per	il modulo	- 1	Moda	lità	'Estiva'	
Labena		I I IIIIV	CICIO	<i>u</i> cbu	PUL .	ii iiiouuio		Tom		LIGUIVE	

La Tabella 4 presenta il modo in cui è stato elaborato il ciclo, con la definizione di una sequenza di corrente oraria e il calcolo degli Ah utilizzati in ogni fase di lavoro: anche se questo è un esempio semplificato, una verifica preliminare, di prima approssimazione, della carica assorbita o erogata dalla batteria nei cicli reali va sempre considerata in fase di dimensionamento del sistema di accumulo. Si sottolinea che durante l'esercizio reale il BMS interverrà in caso di richieste di carico non compatibili con lo stato di carica della batteria. La Tabella 5 è relativa al ciclo di maggior carico.

	14		Secondo cici	0 test – Mioua	nta invernate	
Ora	Sequenza	Durata	Corrente	Ah parziali	Ah inizio fase	Ah fine fase
5	1	1	0	0	18	18
6	2	0,5	0	0	18	18
6	3	0,5	2	1	18	17
7	4	0,5	2	1	17	16
7	5	0,5	3	1,5	16	14,5
8	6	1	7	7	14,5	7,5
9	7	0,5	10	5	7,5	2,5
9	8	0,5	3	1,5	2,5	1
10	9	0,5	1,5	0,75	1	0,25
11	10	0,5	-1	-0,5	0,25	0,75
11	11	0,5	-3	-1,5	0,75	2,25
12	12	1	-3	-3	2,25	5,25
13	13	1	-3	-3	5,25	8,25
14	14	0,5	0	0	8,25	8,25
14	15	0,5	2	1	8,25	7,25
15	16	1	2	2	7,25	5,25
16	17	1	1	1	5,25	4,25
17	18	1	0	0	4,25	4,25
18	19	1	0	0	4,25	4,25
19	20	1	0	0	4,25	4,25
20	21	1	0	0	4,25	4,25
21	22	1	0	0	4,25	4,25
22	23	1	-2	-2	4,25	6,25
23	24	1	-2	-2	6,25	8,25
24	25	1	-2	-2	8,25	10,25
1	26	1	-2	-2	10,25	12,25
2	27	1	-2	-2	12,25	14,25
3	28	1	-2	-2	14,25	16,25
4	29	1	-1,75	-1,75	16,25	18

f = f = f = f = f = f = f = f = f = f =	Tabella 5 –	Secondo	ciclo	test -	Modalità	'Invernale
---	-------------	---------	-------	--------	----------	-------------------

2.2.8 Simulazione ciclo di lavoro - risultati

L'Università di Pisa ha implementato i due cicli di lavoro in un set up sperimentale: prima di eseguirli viene attuata l'equalizzazione delle tensioni parziali delle celle e durante il test si registrano i dati forniti dal BMS. Di seguito vengono riportati gli andamenti della corrente di carico (comprensiva di

quella assorbita dal BMS), le tensioni e le temperature di ogni cella componente il modulo, per questi test durante la prova il sistema di equalizzazione delle tensioni non è stato attivato. Di seguito si riportano gli andamenti registrati nel test del 'ciclo estivo'.



Figura 22 - Andamenti di corrente, tensioni e temperature di cella nel ciclo 'estivo'

il massimo scostamento registrato tra le tensioni di cella durante la prova, della durata di 24 h, è risultato essere $\Delta V=0.014$ V, ovvero un valore assolutamente trascurabile, compatibile con la

tolleranza sui dati e con quanto mostrato nel test di caratterizzazione del modulo. Anche nel caso delle temperature, ad eccezione di quella della cella 12, si riscontra una differenza massima tra le celle di un valore inferiore al °C: l'andamento della temperatura registrata per la cella 12, che risulta generalmente superiore di 1 °C rispetto alle altre, è probabilmente dovuto ad una diversa taratura della sonda. La Figura 23 è l'analogo della Figura 22, ma è riferita al ciclo invernale.



Figura 23 – Andamenti di corrente, tensioni e temperature di cella nel ciclo 'Invernale'

Nonostante il ciclo sia più impegnativo del precedente la differenza delle tensioni di cella rimane contenuta ad un valore di ΔV =0.017 V ed anche per le temperature vale quanto già visto.

3 Conclusioni

E' stato presentato un metodo di caratterizzazione e selezione di celle destinate alla realizzazione di un modulo da utilizzare in second life, è stato anche presentato un metodo di caratterizzazione a posteriori delle celle che compongono un modulo di questa tipologia (diverse dalle prime). Si sono presentati dei test operativi del modulo e si è verificato come esso sia effettivamente conforme alle specifiche richieste in fase di progetto ed adatto all'utilizzo per il quale è stato concepito.

4 Riferimenti bibliografici

- 1. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci "Modelli di invecchiamento applicati alle celle litioione", Report RDS/Par 2016
- 2. M. Pasquali, F. Vellucci "Validazione sperimentale delle procedure per la valutazione dello stato di salute delle batterie", Report RdS/PAR2017
- 3. M. Pasquali, F. Vellucci "Second Life, definizione dei criteri di ritiro delle celle dalla prima applicazione", Report RdS/PAR2015/195
- 4. S. Constà, F. Vellucci, M. Pasquali," Progettazione di un modulo batteria per applicazioni Second Life.", report RDS Report RdS/PTR2020
- 5. R. Roncella, R. Saletti ed altri, "Caratteristiche dei BMS per sistemi di accumulo "second life" e linee guida per la progettazione", Report RDS/2020
- 6. F. Baronti, A. Carloni, R. Di Rienzo, R. Roncella, R. Saletti, "PROGETTAZIONE, REALIZZAZIONE E VERIFICA DI UN BMS MODULARE PER LO SVILUPPO DI SISTEMI DI ACCUMULO "SECOND LIFE" ", report RDS 2021
- 7. N. Andrenacci, M. Pasquali, G. Zummo, C. Menale, "Attività preliminari per la realizzazione di test di invecchiamento e di abuso elettrico di accumulatori elettrochimici per autotrazione, definizione di indicatori dello stato di salute delle singole celle, progetto di un sistema innovativo per il controllo termico bifase dei componenti elettronici ed elettrochimici dei veicoli elettrici", Report RdS/PAR2019
- 8. Manlio Pasquali, Francesco Vellucci, "Applicazione di un sistema di accumulo costituito da batterie al Litio ad un impianto funicolare: risoluzione dei problemi termici e gestione delle potenze" Report RdS/2011
- 9. L. Bartolucci, S. Cordiner, V. Mulone, M. Santarelli, "Dimensionamento ed Ottimizzazione della strategia di controllo del sistema di accumulo Second Life. Dimensionamento del sistema di accumulo Second Life", Report RDS/2020