



Ricerca di Sistema elettrico

Attività preliminari per la realizzazione dei
test di laboratorio su accumuli
elettrochimici per autotrazione e
definizione di indicatori dello SoH delle
singole celle

N. Andrenacci, M. Pasquali, F. Vellucci, C. Menale, F. D'Annibale, L.
Simonetti, V. Sglavo

Report RdS/PTR2019/014

Attività preliminari per la realizzazione dei test di laboratorio su accumuli elettrochimici per autotrazione e definizione di indicatori dello SoH delle singole celle

N. Andrenacci (*), M. Pasquali(*), F. Vellucci(*), C. Menale(*), F. D'Annibale(*), L. Simonetti(*), V. Sglavo(*)
(* Enea)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Work package: Mobilità

Linea di attività 2.1: Accumuli elettrochimici automotive: test di abuso elettrico e invecchiamento e sviluppo di sistemi per il controllo termico – attività preliminari

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1. IMPATTO DELLA RICARICA RAPIDA SULLA BATTERIA.....	6
1.1. RICARICA RAPIDA NELLA MOBILITÀ PRIVATA	10
1.2. RICARICA RAPIDA NEL TRASPORTO PUBBLICO LOCALE	12
1.3. PROTOCOLLI DI RICARICA E IMPOSTAZIONE DEI TEST.....	14
1.4. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI CAPITOLO 1	17
2 ABUSI ELETTRICI SU BATTERIE AGLI IONI DI LITIO: DEFINIZIONE DELLE MODALITÀ DI ESECUZIONE DEI TEST DI SOVRACCARICA E SOVRA-SCARICA	20
2.1 TEST DI ABUSO ELETTRICO	20
2.2 SOVRACCARICA	21
2.2.1 <i>Standard per i test di sovraccarica</i>	22
2.3 SOVRA-SCARICA	25
2.3.1 <i>Standard per i test di sovra-scarica</i>	25
2.4 BATTERIE SELEZIONATE PER I TEST DI ABUSO.....	27
2.4.1 <i>Batterie LTO/NMC</i>	27
2.4.2 <i>Batterie Grafite/NMC</i>	28
2.5 DEFINIZIONE DELLE MODALITÀ DI ESECUZIONE DEI TEST SPERIMENTALI	29
2.5.1 <i>Prima fase: test in campo</i>	29
2.5.2 <i>Seconda fase: test in camera climatica</i>	31
2.6 MONITORAGGIO DEI TEST DI ABUSO	39
2.6.1 <i>Attrezzature per il monitoraggio dei test di abuso</i>	39
2.6.2 <i>Sistema di acquisizione dati</i>	40
2.7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI CAPITOLO 2	46
3 DEFINIZIONE DI INDICATORI DELLO SOH E DELL’AFFIDABILITÀ DELLE CELLE	48
3.1 IMPOSTAZIONE DEL PROBLEMA	48
3.1.1 <i>Modello equivalente di una cella/batteria</i>	50
3.1.2 <i>Analisi in frequenza della impedenza di cella</i>	54
3.1.3 <i>Indicatori di stato</i>	56
3.2 TEST DI VITA DI UNA CELLA – APPROFONDIMENTO DEI RISULTATI.....	57
3.2.1 <i>Resistenza</i>	58
3.2.2 <i>Tensione</i>	59
3.2.3 <i>Potenza</i>	60
3.2.4 <i>Grandezze riferite al ciclo di prova - rendimenti</i>	61
3.3 GESTIONE DI UN PACCO BATTERIE	62
3.3.1 <i>Parametri caratteristici della cella</i>	63
3.3.2 <i>Prestazioni su ciclo</i>	65
3.3.3 <i>Stato di abuso</i>	65
3.3.4 <i>Criteri di esclusione di una cella</i>	72
3.4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI CAPITOLO 3	73
4 CONCLUSIONI.....	73

SOMMARIO

L'attività in oggetto è finalizzata ad estendere le conoscenze, derivanti dagli studi intrapresi nelle annualità precedenti, sull'invecchiamento delle celle elettrochimiche, la valutazione dello stato di salute delle batterie e sulla gestione sulla sicurezza dei sistemi di accumulo.

Per quanto riguarda l'invecchiamento, sono stati raccolti dei casi studio sulla mobilità elettrica come base su cui calibrare le prove di laboratorio. L'analisi della letteratura ha evidenziato una carenza di dati specifici sui comportamenti di ricarica per la mobilità privata. Si è quindi scelto di stilare il protocollo di laboratorio sulla base dei dati raccolti per il trasporto pubblico locale. Nello studio sono presentate le diverse chimiche che verranno analizzate in relazione alla loro attitudine alla ricarica rapida.

La valutazione dello stato di salute approfondisce il tema della definizione di indici numerici che permettano di stimare lo stato di salute o di invecchiamento di una cella inserita all'interno di un pacco batterie. Nel lavoro vengono introdotti anche indici che possono quantificare le prestazioni massime che la cella può offrire in termini di energia e di potenza assorbita/erogata e la possibilità che essa vada incontro ad un malfunzionamento: il complesso di questi indici numerici permette anche di definire dei criteri per il suo ritiro da un pacco batterie da una prima applicazione per portarla ad una in Second Life oppure per decidere il fine vita sia nella prima che nella seconda applicazione.

E' stata inoltre accuratamente analizzata la letteratura relativa agli abusi elettrici su batterie agli ioni di litio: in particolare sono stati messi in evidenza gli effetti di sovraccarica e sovra-scarica sulla vita e sulle performance delle celle. Sono numerosi i lavori in letteratura che riguardano la sovraccarica di batterie commerciali, ma non ci sono dati relativi a test di abuso su celle con anodo LTO (litio titanato); mentre la letteratura è, in generale, povera di dati relativi a test di sovra-scarica su celle commerciali e non.

Sulla base di questa analisi bibliografica e dello studio degli standard riguardanti i test di abuso elettrico, sono state definite le modalità di esecuzione dei test sperimentali che verranno realizzati nelle due annualità successive.

Una prima fase dell'attività sperimentale prevede test di abuso presso un campo prove antincendio (impianto FARO): questa fase sarà necessaria per un'analisi preliminare del comportamento delle celle sottoposte ad abuso, in particolare sarà fondamentale per le chimiche di ultima generazione per le quali il comportamento durante sovraccarica e sovra-scarica non è noto.

Una seconda fase dell'attività sperimentale sarà, poi, eseguita in una camera climatica per test di abuso al fine di lavorare in condizioni ambiente controllate. E' stato progettato un contenitore che verrà allocato all'interno della camera climatica per evitare la dispersione di parti meccaniche in seguito ad un eventuale esplosione e per contenere i gas che potrebbero fuoriuscire durante i test di abuso. Tali gas potranno, poi, essere recuperati ed analizzati con un Gas Cromatografo.

Sono stati definiti accuratamente i parametri da monitorare: temperatura, pressione, SOC%, ecc.. ed è stato realizzato il sistema di acquisizione dati con il software LabView.

Introduzione

Nell'ambito dello sviluppo di sistemi di accumulo per applicazioni veicolari e stazionarie rivestono una importanza fondamentale i temi dello studio dell'invecchiamento delle batterie in funzione del loro ciclo di lavoro e della sicurezza, che può venir meno sia perché le celle invecchiando perdono le loro caratteristiche originali sia perché possono, durante la vita operativa, subire sollecitazioni che le portano fuori dalle condizioni di funzionamento raccomandate.

La sicurezza di un sistema batterie deve essere assicurata a più livelli: il primo è quello della struttura stessa delle celle che lo compongono, che vengono realizzate con contenitori di tipo particolare, adatti a non subire la corrosione e a resistere ad alcune sollecitazioni meccaniche. In determinati casi, possono essere dotati di protezioni interne, quali sistemi di interruzione della corrente in caso di sovraccarico elettrico ed altri dispositivi per lo scarico di sovrappressioni e così via.

Il secondo livello è nella concezione del contenitore delle celle che formano i moduli ed i pacchi di batterie, che oltre a dover garantire la protezione meccanica delle celle deve anche essere dotato di un sistema di condizionamento termico in grado di assicurare che la temperatura di ogni singola cella non esca fuori dalle condizioni operative.

Il terzo livello è rappresentato dall'elettronica di controllo, il cosiddetto Battery Management System (BMS), che deve preservare le celle da un sovraccarico di corrente (sia in carica che in scarica) o di carica elettrica, da uno di tensione (che non può essere maggiore o minore di un certo valore per non danneggiare la cella) e dai cortocircuiti.

Nel caso in cui la cella, a causa di un malfunzionamento delle protezioni attive e passive, o per cause esterne, subisca un abuso di tipo elettrico o termico si ha un rischio di incendio o di esplosione: in questo caso diviene importante poter valutare le conseguenze dell'evento in termini di rilascio di sostanze nocive e di calore, nonché le operazioni necessarie per poter contenere i danni causati dall'incendio/esplosione.

Occorre inoltre decidere quali estinguenti utilizzare, quale sia la giusta quantità (poca acqua per esempio aumenta la portata dell'incendio), le procedure di intervento, le protezioni per il personale che interviene. L'Enea, nell'ambito della ricerca di sistema, ha sviluppato le tematiche della previsione dell'invecchiamento¹ in funzione del ciclo di lavoro, della sicurezza delle celle², dello sviluppo di contenitori e sistemi di condizionamento termico³ e, nella attività di Second Life, della definizione di indici che permettano di rilevare l'invecchiamento effettivo delle singole celle che compongono il pacco batterie durante il normale funzionamento⁴ (non quindi una previsione per motivi di dimensionamento progettuale, ma un rilievo durante la vita effettiva del sistema).

Tra le tematiche di interesse nello studio dell'invecchiamento, riveste un particolare interesse quella legata ai cicli di ricarica veloce dei pacchi batterie delle auto elettriche: la ricarica viene effettuata ad alta potenza/corrente e costituisce uno stress per le batterie. È quindi importante approfondire il tema dell'invecchiamento correlato a questo stress per identificare quali modalità di ricarica siano le più adatte a

¹ Ad es.: N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, "Stato dell'arte dei modelli di invecchiamento per le celle litio-ione. Applicazione al caso di studio delle celle NMC invecchiate in ENEA", Report RDS/ PAR2016/163. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci "Modelli di invecchiamento applicati alle celle litio-ione", Report RDS/Par 2016

2 Es.: Cinzia Di Bari, Davide Pelliccioni, "Norme tecniche e giuridiche per la sicurezza dei sistemi di accumulo Sodio e Litio-ione", Report RdS/PAR2017/181. Roberto Bubbico, Viviana Greco, Carla Menale, "Applicazione di metodologie standardizzate di analisi di rischio a sistemi di accumulo elettrochimico al fine di identificare le principali condizioni di pericolo, e definizione della procedura di applicazione a sistemi di accumulo realizzati con tecnologie litio-ione", Report RdS/PAR2015/ 201

3 Es.: Stefano Constà, Francesco Vellucci, Manlio Pasquali "Progettazione di un contenitore per celle al litio destinate ad un utilizzo di Second Life.", Report RdS/PAR2016

⁴ M. Pasquali, F. Vellucci "Validazione sperimentale delle procedure per la valutazione dello stato di salute delle batterie", Report RdS/PAR2017

limitarlo. Per la sicurezza è invece necessario definire le caratteristiche delle prove di abuso, che andranno eseguite secondo la normativa internazionale ed utilizzando una strumentazione adatta allo scopo.

Per evitare che le celle vadano incontro a malfunzionamenti legati a degli abusi non rilevati dai BMS attualmente in uso, Enea ha pensato anche di costruirne uno dotato, oltre ad un indice di stima dello stato di salute delle celle, di un indice di stima della intensità di eventuali abusi, intesi come funzionamenti esterni al range nominale, e di un sistema che permetta di identificare eventuali celle che, degradando, abbiano anche perso le loro caratteristiche di sicurezza.

Il presente documento approfondisce le tematiche esposte.

1. Impatto della ricarica rapida sulla batteria

La ricarica rapida è un problema che presenta molte sfaccettature. In particolare, per quel che riguarda la batteria, gli effetti vanno dal livello atomico a quello dell'intero pacco. È quindi necessario affrontare tutti questi aspetti per migliorare le prestazioni di ricarica rapida. Infatti, sebbene siano stati fatti notevoli progressi nell'aumentare la potenza dei caricabatterie EV, questi miglioramenti non sempre si traducono direttamente in una ricarica più rapida: la potenza di carica continua viene normalmente ridotta per essere compatibile con le specifiche della batteria del veicolo elettrico e in dipendenza delle condizioni ambientali. Così, la ricarica rapida è possibile fino a livelli di SOC dell'80% circa, a causa delle limitazioni di sicurezza, e i tempi di ricarica possono passare da 30 a 90 minuti a seconda della temperatura esterna [1].

Anche la definizione di ricarica rapida non è universale. In Cina, è definita come una ricarica della durata di 30 minuti in cui la corrente media sia pari o maggiore di 3C o in cui la quantità di carica fornita sia pari o maggiore del 60% della capacità della batteria. Secondo gli Stati Uniti Advanced Battery Consortium (USABC), la ricarica rapida consiste nell'ottenere il 40% dello stato di carica (SOC) di una batteria entro 15 minuti [2]. Inoltre, l'aumento della funzionalità e degli scenari di utilizzo delle batterie moltiplica il numero dei diversi standard per la ricarica rapida. Per esempio, in uno scenario futuro in cui la ricarica rapida mira a sostituire il rifornimento alle stazioni di servizio, la ricarica stessa deve essere completata in pochi minuti. Pertanto, la ricarica estremamente rapida è la direzione futura per le batterie al litio, con potenza di carica che raggiungono i 400 kW.

Le alte correnti, necessarie per la ricarica rapida, provocano un'accelerazione nei processi di deterioramento delle prestazioni della batteria, sia in termini energetici che di capacità e potenza, per cui sono necessarie azioni volte al contrasto dei fenomeni di invecchiamento a livello di cella [3]. Tuttavia, in generale, le strategie per migliorare le prestazioni e la durata delle batterie quando sottoposte a ricarica veloce, incluso il rivestimento, la costruzione di strutture porose e la riduzione delle dimensioni delle particelle, riducono la densità di impaccamento dei materiali, portando a una bassa densità di energia. Deve essere quindi fatta una scelta razionale tra densità di energia e ricarica rapida negli specifici scenari applicativi [4].

Il comportamento e la risposta delle celle alle sollecitazioni della ricarica rapida variano a seconda della chimica e anche della tecnologia costruttiva. Uno dei maggiori fattori di degrado quando si usano correnti di ricarica alte, soprattutto se associate a temperature basse, è la deposizione di litio (plating) all'anodo, che oltre a ridurre le prestazioni della batteria può anche favorire fenomeni potenzialmente pericolosi per la sicurezza dell'utente, quali la formazione di dendriti che possono portare al corto circuito della batteria [5]. Il fenomeno del plating varia grandemente a seconda dei materiali usati. Per esempio, l'anodo di grafite ha un potenziale di lavoro molto vicino a quello della deposizione di litio metallico, per cui è poco adatto alla ricarica veloce. Di contro, il titanato di litio presenta un potenziale molto diverso da quello di plating ed è quindi più affidabile per correnti di ricarica alte, ma questa caratteristica va a discapito della densità di energia, che è molto bassa [2].

Vi sono altri aspetti critici che riguardano l'utilizzo della ricarica rapida quali, ad esempio: l'instabilità e il cattivo contatto delle interfacce dell'elettrodo con l'elettrolita solido e l'aumento delle temperature delle batterie indotto dalle elevate correnti richieste dalla ricarica rapida. Per contrastarli, si sta valutando lo sfruttamento di elettroliti solidi stabili con elevata conduttività ionica, nonché una gestione della

temperatura su più scale che va dagli ioni, alle particelle, alle celle e ai pacchi batterie. Inoltre, è essenziale migliorare l'affidabilità del sistema di ricarica rapida aggiornando i dispositivi di ricarica, i design dei pacchi batteria e i sistemi di gestione della batteria, soprattutto nei servizi di monitoraggio dello stato della batteria e per gli avvisi di sicurezza che sono essenziali per le batterie sottoposte a ricarica rapida [2].

Per quanto riguarda l'impatto sulle prestazioni dei pacchi batteria, le informazioni sono spesso estrapolate dalle prestazioni a cella singola. Tuttavia questo non è sufficiente a caratterizzare il comportamento dei pacchi batteria, in quanto correnti irregolari dovute a variazioni da cella a cella e gradienti termici possono ridurre le prestazioni complessive di un pacco batteria agli ioni di litio su larga scala. Nonostante questo, esistono poche pubblicazioni sull'invecchiamento di moduli e pacchi batterie rispetto a quelle riferite alle celle. Uno studio sperimentale su un modulo batteria costruito ad hoc in laboratorio non ha rilevato sostanziali differenze fra l'invecchiamento di quest'ultimo e quello delle singole celle [6]. Un altro studio su un pacco batteria, simulato con un modello validato sperimentalmente, mostra che una distribuzione non omogenea delle correnti fra le celle può provocare un invecchiamento precoce rispetto a quello della singola cella [7]. Risultati interessanti vengono anche dagli studi sui metodi di stima dello stato di carica (SOC) e stato di salute (SOH) dei pacchi batteria. Senza entrare nel merito delle metodologie, dagli studi si possono ottenere alcune informazioni su come invecchiano i pacchi batteria. In [8], le indagini sperimentali mostrano che la perdita di capacità del pacco batteria è dominata dalla cella che invecchia più velocemente. L'efficienza del pacco batteria è sempre minata dalle variazioni fra le celle, anche per quello che riguarda le disomogeneità di temperatura all'interno del pacco: una disomogeneità di 5 ° C nel pacco batteria può portare a una perdita di capacità totale dell'1,5% -2% [9]. Inoltre, la generazione di calore delle celle aumenta man mano che la batteria si degrada a causa dell'aumentare dell'impedenza di cella, il che influisce in modo significativo sull'affidabilità della batteria [10]. Più complessa è la configurazione del pacco batterie, maggiore è il grado di dipendenza fra le celle e questo aumenta il grado di complessità dei processi di degradazione e l'incoerenza iniziale tra le celle si acuisce all'aumentare del numero di cicli a cui è sottoposto il pacco batteria [11].

Oltre a lavorare sulla struttura elettrochimica delle celle, sono stati proposti anche diversi protocolli di ricarica rapida con lo scopo di ridurre l'impatto negativo sulla durata di vita e la sicurezza, che presentano diversi gradi di complessità a seconda delle applicazioni. Alcuni esempi sono riportati in Figura 1.1. Una delle strategie più adottate è quella della ricarica "multistage" (MCC). Come illustrato nella Figura 1, l'intero processo di ricarica della ricarica MCC consiste in un certo numero di processi di ricarica a corrente costante. Quando viene raggiunta la condizione di commutazione preimpostata, il processo di ricarica passa alla fase di ricarica successiva fino al completamento di tutte le fasi di ricarica. La ricerca sulla ricarica MCC si concentra principalmente sull'ottimizzazione della corrente di carica di ogni stadio. Un'interessante panoramica sulle caratteristiche di diverse strategie di ricarica MCC è riportata in [13].

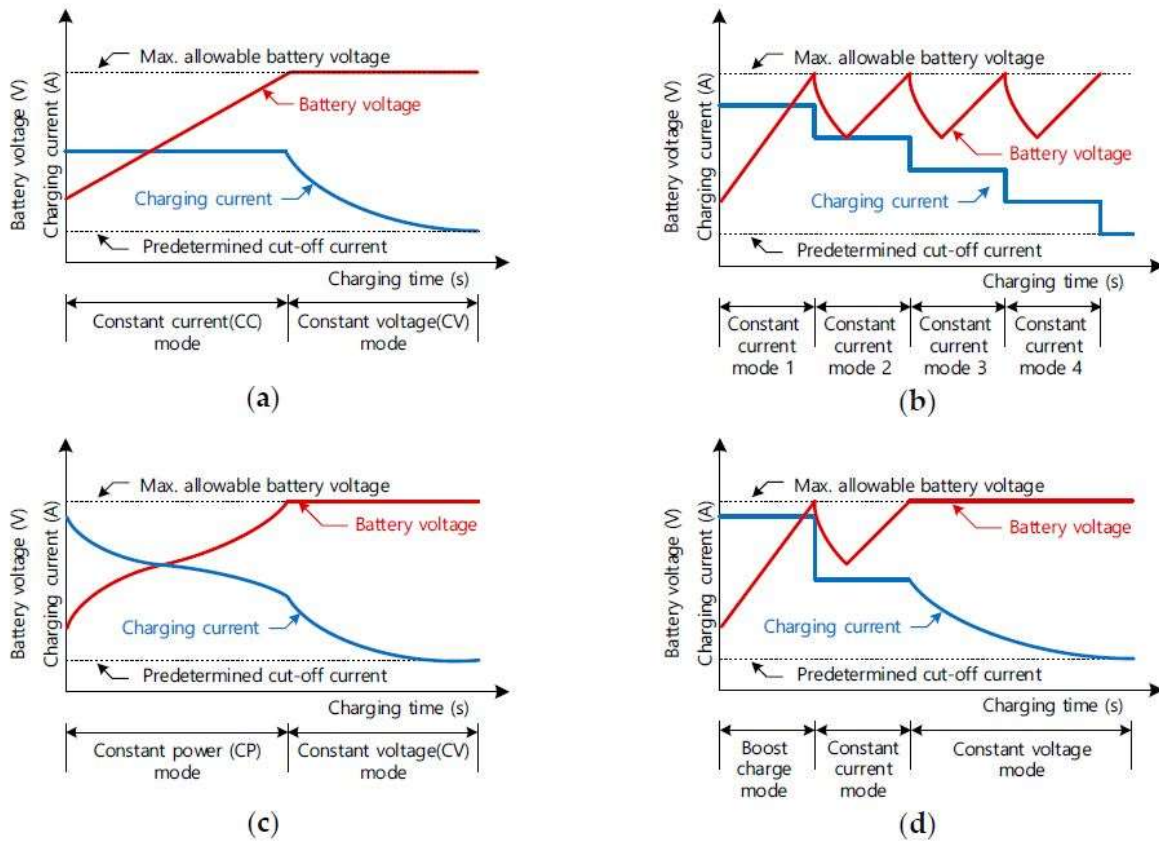


Figura 1.1: Profili di ricarica: (a) corrente costante-tensione costante (CC-CV); (b) corrente costante multistage; (c) potenza costante (CP); (d) metodo boost charge [12].

Alcuni protocolli si basano sull'andamento della resistenza interna durante il processo di ricarica. La strategia di ricarica "ottimale" ed i risultati dipendono però fortemente dalla chimica utilizzata. Ad esempio, per le celle litio ferro fosfato è stato proposto un protocollo di ricarica MCC [14], in cui ad una prima fase, con una corrente costante a 4 C, si arriva alla tensione di interruzione della carica (3,6 V), segue un secondo stadio con carica di corrente costante a 1 C. La diminuzione di corrente porta ad una diminuzione della tensione sotto a 3,6 V, il che consente di prolungare la carica, fino a quando la cella raggiunge nuovamente la tensione di interruzione della carica. L'ultima fase è una carica a tensione costante di 3,6 V per una durata di 5 minuti. Il SOC aumenta linearmente quando la cella viene caricata a corrente costante e asintoticamente durante la carica a tensione costante. La temperatura della cella ricorda una curva a campana simmetrica che inizia a una temperatura ambiente, aumenta di 2 C al massimo a circa metà del tempo di ricarica e termina di nuovo a temperatura ambiente. Questo protocollo si basa sul fatto che la resistenza interna per la batteria litio ferro fosfato è al minimo all'avvio del processo di ricarica, sale velocemente fino ad arrivare al 10% di SOC, quindi rimane praticamente costante fino a raggiungere il 70% di SOC, dopodiché il valore di resistenza interna aumenta rapidamente, come riportato in Figura 1.2.

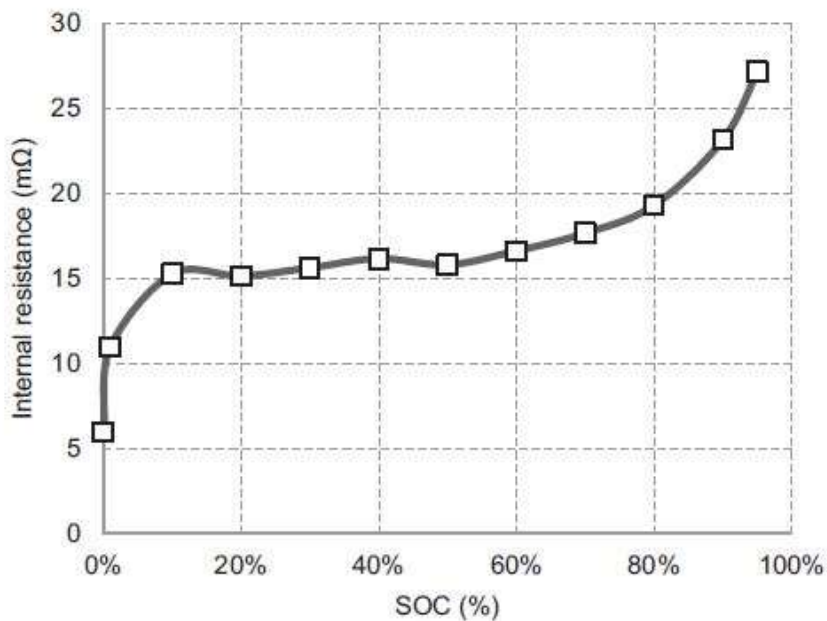


Figura 1.2: Andamento della Resistenza interna in funzione del SOC per una cella litio ferro fosfato [14].

I test vita su queste celle ciclata con una ricarica MCC e una scarica 4C mostrano che la durata di vita è comparabile con quella di una batteria sottoposta a cicli standard di carica e scarica ad 1C, essendo più rapida di circa l'1,5% [15].

Un altro metodo propone di controllare la corrente di carica considerando l'andamento dei valori di impedenza interna causata dai cambiamenti SOC, al fine di minimizzare il riscaldamento della batteria durante la carica [12]. L'algoritmo di carica viene validato confrontando i cicli di carica per celle agli ioni di litio ad alta capacità e celle agli ioni di litio ad alta potenza. Le celle analizzate in questo lavoro, nichel cobalto alluminio (NCA) ad alta potenza e nichel manganese cobalto (NMC) ad alta energia, presentano un andamento di resistenza interna molto diverso dalle celle ferro fosfato per SOC bassi, come si può vedere confrontando Figura 1.2 con Figura 1.3, dove è riportato l'andamento della resistenza interna della cella ad alta potenza in funzione del numero di cicli, per diversi livelli di SOC. Nonostante la complessità dell'algoritmo proposto, i risultati non mostrano un miglioramento sostanziale nella durata di vita rispetto alle stesse tipologie di batterie sottoposte a ciclo di carica CC-CV.

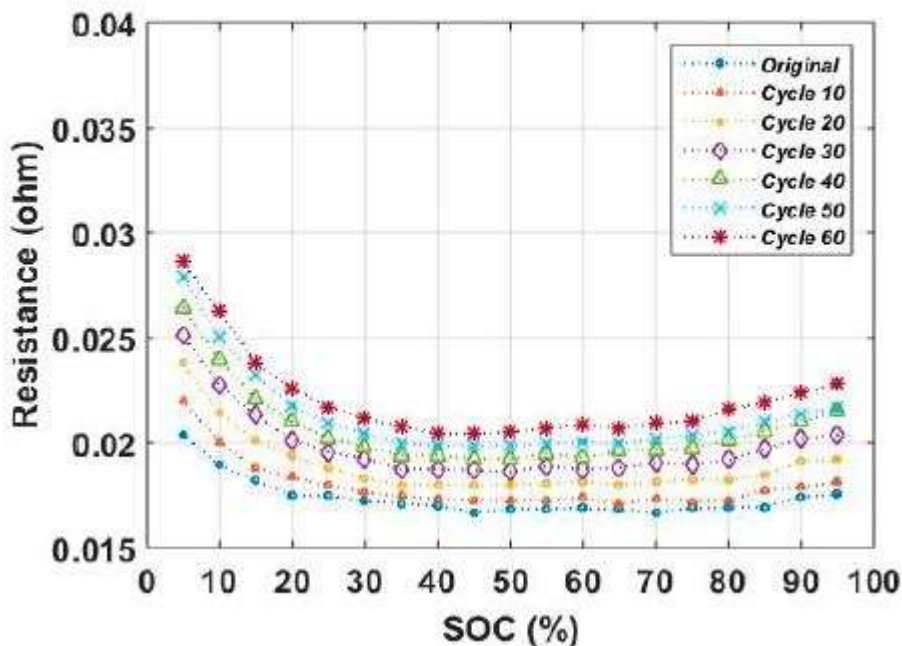


Figura 1.3: Resistenza interna della cella NCA analizzata in [12].

Un'altra strategia di carica ottimizzata con un algoritmo a "sciame di particelle" multi-obiettivo basata sulla ricarica a corrente costante multistadio basata sulla tensione (VMCC) è illustrata in [16]. L'ottimizzazione è basata su parametri quali il tempo di ricarica, la capacità di carica e la perdita di energia della batteria mentre viene valutata l'influenza dei parametri di carica quali la tensione di interruzione della carica e il numero delle fasi di ricarica. Al crescere del numero di fasi di ricarica, si ottiene un migliore risultato di ottimizzazione tra tempi di ricarica ed energia fornita; tuttavia, quando il numero dello stadio è maggiore di cinque, l'aumento delle prestazioni di ricarica non è evidente. L'analisi della tensione di interruzione della carica mostra che l'uso di una tensione di interruzione della carica più elevata avvantaggia le prestazioni di carica e la carica consigliata dal produttore

Esistono protocolli di ricarica ancora più raffinati e complessi, che si basano sulle caratteristiche elettrochimiche della batteria, come quello proposto in [17], che prende in considerazione diversi fattori limitanti per la ricarica rapida, quali concentrazioni di ioni superficiali, stato di carica, tensione massima e velocità delle reazioni parassite. I risultati sperimentali mostrano che questi metodi di ricarica possono ridurre di circa la metà del tempo di ricarica rispetto al metodo di ricarica normale CC-CV 1C raccomandato dal produttore, con una velocità di degrado della batteria comparabile a quella della carica normale fino a 100 cicli.

Tuttavia, nonostante la ricerca stia valutando protocolli di ricarica rapida per mitigarne l'impatto sulle prestazioni delle batterie, allo stato attuale la ricarica veloce viene effettuata secondo il protocollo CC-CV.

1.1. Ricarica rapida nella mobilità privata

La diffusione dei veicoli elettrici è agevolata dal progressivo calo dei costi della batteria, che abbatta i costi iniziali delle vetture, e dalla crescente varietà di modelli a disposizione e gli incentivi governativi. Tuttavia, il sistema di ricarica a disposizione degli utenti non risulta sempre adeguato alle esigenze della mobilità privata, ma è fortemente differenziato a seconda delle aree geografiche. La ricarica a domicilio durante la notte rimane la forma principale di "rifornimento" per le auto elettriche. Anche se questa soluzione riesce a soddisfare le esigenze della maggior parte degli utenti, per rendere la mobilità elettrica più flessibile deve essere affiancata anche da ricariche pubbliche e sul posto di lavoro, nonché ricarica rapida per estendere la fruibilità della mobilità elettrica anche alle lunghe distanze. Tuttavia, lo sviluppo della rete di ricarica rapida è frammentario, soprattutto nei mercati emergenti [1].

Anche gli studi sui comportamenti degli utenti rispetto alla ricarica rapida sono carenti, poiché spesso l'indagine si rivolge ad aspetti tecnologici, energetici e di politiche di incentivazione, piuttosto che aspetti comportamentali.

Uno studio sulla ricarica rapida in California ha mostrato che la ricarica rapida non è utilizzata esclusivamente per le lunghe distanze, come invece è spesso ipotizzato negli studi [19]. Lo studio ha analizzato 15.863 ricariche effettuate da 3.970 guidatori di Nissan Leaf e 1.229 ricariche di 402 possessori di Chevrolet Bolt, per un periodo di 70 giorni e in 238 punti di ricarica. I risultati mostrano che il 50% delle ricariche rapide effettuate da possessori di Nissan Leaf avvengono entro 10 km dalle abitazioni, e sono effettuate dal 34% degli utenti, mostrando una tendenza ad usare più spesso la ricarica rapida se il punto è vicino alla propria abitazione. Per la Bolt, 37% degli utenti ricarica entro una distanza di 12 km dalla propria abitazione. La frequenza delle ricariche diminuisce con la distanza dall'abitazione: circa il 10% delle ricariche avviene oltre la metà della distanza massima percorribile. Risultati simili sono stati ottenuti in uno studio in UK e Irlanda, dal quale si evince che la distanza mediana percorsa nei viaggi in cui si utilizza la ricarica rapida è di 50 km [20], mentre la media è di 61 km, che è oltre la distanza media nazionale di 43,5 km [21]. Inoltre, il 5% dei viaggi è al di sopra dei 150 km (una distanza paragonabile al range di autonomia delle auto elettriche considerate nello studio), in linea con la media nazionale. Analizzando i risultati dello studio, si evince che circa il 72% delle ricariche sono avvenute a casa, mentre le ricariche rapide sono state utilizzate nel 12% dei casi. Tuttavia quando la distanza percorsa è maggiore del range dell'auto, le ricariche rapide sono utilizzate nell'85% dei casi. I dati che emergono dallo studio dei casi negli Stati Uniti e nel Regno Unito mostrano inoltre che l'energia che viene trasferita nella maggior parte dei casi durante una ricarica rapida è pari a circa metà della capacità della batteria [21].

Un altro dato che emerge dallo studio in California riguarda la frequenza di utilizzo in un mese: gli utenti che utilizzano spesso la ricarica veloce, con media di 20 ricariche al mese, sono nella maggior parte vicini a casa, mentre gli utenti occasionali più lontani. Ne risulta che il 10% degli utenti realizza il 50% delle ricariche rapide. Tra gli utenti che usano più spesso la ricarica rapida ci sono coloro che non dispongono di una ricarica a casa.

Nel 2017, è stato condotto uno studio sui possessori di auto elettriche in Norvegia, basato sui risultati di un questionario. La Norvegia rappresenta ad oggi la nazione con la più alta percentuale di auto elettriche in Europa, ed è quindi particolarmente interessante per analizzare come la penetrazione dell'auto elettrica influenzi vari fattori. Nella Tabella 1.1, estratta da [22], sono state riportate le abitudini di ricarica degli utenti, suddivisi a seconda della tipologia di abitazione.

Tabella 1.1: Preferenze nelle opzioni di ricarica rispetto alla tipologia di abitazione del nucleo familiare [22].

Tipologia di ricarica	Casa Indipendente	Appartamento
A casa, quotidianamente o settimanalmente	97%	64 %
A casa, mensilmente o mai	3%	36 %
Al lavoro, quotidianamente o settimanalmente	36%	38 %
Al lavoro, mensilmente o mai	64%	62 %
Alle stazioni di ricarica pubbliche, quotidianamente o settimanalmente	11%	28%
Alle stazioni di ricarica pubbliche, mensilmente o mai	89%	72%
Alle stazioni di ricarica rapide, quotidianamente o settimanalmente	12%	18%
Alle stazioni di ricarica rapide, mensilmente o mai	88%	82%

Dalla tabella si evidenzia che la ricarica a casa è prevalente per chi ha una casa indipendente, mentre è decisamente più contenuta per chi vive in appartamento, probabilmente per la mancanza di punti di ricarica in condominio. Inoltre, si nota una tendenza maggiore di chi vive in appartamento a ricaricare più spesso alle stazioni di ricarica rapide. Tuttavia, globalmente, la maggior parte degli utenti BEV non effettua una ricarica rapida su base settimanale e quindi la ricarica normale mentre l'auto è parcheggiata sembra

rimanere il metodo di ricarica dominante, [22] soprattutto quella lenta domestica con energia a basso costo, anche se la percentuale di utenti che scelgono questa opzione è passata dal 94% nel 2016 al 92,6% nel 2018 [23]. Inoltre, le persone che posseggono esclusivamente auto elettriche usano la ricarica rapida più spesso. Le ricariche rapide sono usate in ambito urbano soprattutto da auto con un range di autonomia basso, mentre in ambito extra-urbano da auto con range più estesi. Emerge anche che gli utenti tendono a ricaricare quel tanto che basta per raggiungere la destinazione, mentre completano la carica della batterie con la ricarica lenta domestica o pubblica. È stata poi evidenziato un uso più frequente della ricarica veloce in inverno, quando il rigido clima norvegese richiede l'utilizzo degli ausiliari, anche se in inverno la potenza media fornita dalla ricarica rapida è più bassa che d'estate [23].

L'utilizzo ancora sporadico della ricarica veloce e la scarsità di dati disponibili rendono poco interessante e di difficile realizzazione uno studio sull'impatto della ricarica veloce sulla durata di vita delle batterie per veicoli privati.

1.2. *Ricarica rapida nel trasporto pubblico locale*

Il trasporto pubblico è uno dei settori in cui i veicoli elettrici si stanno diffondendo con più rapidità, in particolare in Cina, che detiene circa il 98% dei quasi 400.000 bus elettrici circolanti al mondo [24]. L'Europa si assesta intorno a 4.000 bus elettrici circolanti, anche se le flotte stanno crescendo, grazie al fatto che i sistemi di accumulo moderni permettono agli autobus di percorrere distanze reali di oltre 100 km, ad emissioni zero a con un costo totale di proprietà simile a quello dei bus diesel [25].

Esistono molte tecnologie di autobus elettrici: ibridi, fuel cell e puramente elettrici a batteria, e le diverse opzioni presentano vantaggi e svantaggi specifici in termini di tecnologia, capitale e costi operativi [26]. Anche in questo caso, la scelta della tecnologia da adottare è altamente sensibile al contesto operativo e al profilo energetico. Tuttavia, per quanto riguarda gli effetti della mitigazione delle emissioni di gas serra, gli autobus ibridi non possono competere con quelli puramente elettrici, per i quali l'ostacolo maggiore è rappresentato dagli importanti investimenti iniziali. Il bus a fuel cell rappresenta una prospettiva incoraggiante per le soluzioni a lunga percorrenza, ma la penetrazione nel mercato è molto lenta. Il bus elettrico a batteria sembra essere una delle alternative più promettenti per il trasporto pubblico urbano, anche per i miglioramenti previsti nella tecnologia delle batterie e la tendenza a utilizzare fonti sostenibili nella generazione di elettricità. Tuttavia, è necessario ripensare i parametri di progettazione delle operazioni di transito, ottimizzando al rete e la pianificazione per sfruttare al meglio le caratteristiche della tecnologia elettrica. In questo modo, gli autobus elettrici possono offrire performance anche migliori degli autobus convenzionali, in termini di distanza totale percorsa, numero di passeggeri trasportati, consumo di energia e profitto operativo [31].

Gli autobus elettrici utilizzano l'energia immagazzinata in un pacco batteria elettrochimico per alimentare il motore di trazione e gli ausiliari. Rispetto a diesel, metano, celle a combustibile e tecnologie ibride, nei veicoli completamente elettrici è ridotta significativamente la quantità di conversione di energia a bordo del veicolo utilizzandola con un'elevata efficienza. Anche un veicolo alimentato a celle a combustibile è considerabile un veicolo elettrico a emissioni zero, tuttavia aggiunge lo stoccaggio dell'energia dell'idrogeno e la cella a combustibile per convertire l'idrogeno in elettricità da immagazzinare nelle batterie e alimentare il veicolo. Questo ulteriore passaggio di conversione energetica ha un'efficienza dal 50% al 55% circa e comporta ulteriori perdite di energia. Il vantaggio della celle a combustibile è la loro capacità di immagazzinare più energia a bordo del bus e fornire autonomia maggiore rispetto agli autobus a batterie, oltre al fatto che il rifornimento di idrogeno è molto più rapido rispetto alla ricarica degli accumulatori elettrochimici. In un bus ibrido diesel o serie CNG l'efficienza di conversione energetica del motore è solo dal 35% al 45%, con il risultato di maggiori perdite di energia, in aggiunta alle emissioni di gas di scarico. Inoltre, i veicoli alimentati a metano e diesel richiedono che i motori siano in funzione durante gli arresti, riducendo la loro efficienza. Infine, autobus alimentati convenzionalmente senza accumulo di energia a bordo non sono in grado di recuperare energia dalla frenata rigenerativa, riducendo ulteriormente l'efficienza del veicolo. La US Environmental Protection Agency afferma che solo dal 14% al 30% circa dell'energia della benzina immessa nei veicoli che utilizzano i motori a combustione è usato per lo spostamento, mentre i veicoli completamente elettrici usano dal 74% al 94% dell'elettricità per lo

spostamento lungo la strada [28]. Tuttavia, esistono diverse barriere all'adozione dei bus elettrici. In particolare, i partners del progetto ZeEus ne hanno individuato i 5 più salienti per il mercato Europeo [29]:

1. Costo iniziale più elevato degli autobus elettrici e della loro infrastruttura di ricarica rispetto ai veicoli convenzionali.
2. L'importanza di identificare soluzioni tecnologiche adeguate per specifici esigenze operative nei contesti locali.
3. La necessità di rivedere gli attuali quadri contrattuali e politiche.
4. Il requisito di standardizzare le interfacce di ricarica per garantire l'interoperabilità degli autobus elettrici, che consente alle flotte multibrand di ricaricare con infrastrutture multibrands.
5. La necessità di sviluppare la fiducia e la cooperazione con gli operatori del settore della generazione e della distribuzione di energia elettrica, nonché con proprietari di reti e i regolatori di energia.

L'elettrificazione del trasporto pubblico rimane tuttavia di fondamentale importanza, soprattutto negli agglomerati urbani, dove la congestione del traffico rappresenta un altro grave problema: il trasporto pubblico rappresenta un mezzo più efficiente per lo spostamento di un grande numero di persone. Tuttavia, l'elettrificazione del trasporto pubblico presenta delle sfide diverse rispetto all'elettrificazione della auto private. Gli autobus elettrici (EB) richiedono batterie con elevata capacità energetica e, quindi, consumeranno una quantità significativa di energia durante la ricarica, con conseguente impatto sulla rete elettrica. Per questo motivo, la stima della domanda energetica delle flotte di autobus elettrici è oggetto di studi approfonditi, dove vengono proposti diversi modelli per la stima dei consumi, nonché schemi di implementazione per la sostituzione delle flotte di autobus convenzionali, mettendo in luce uno scenario altamente complesso e dipendente dalle caratteristiche specifiche del caso di studio [27]-[32].

I BE potrebbero essere classificati in base alla operatività e alla ricarica in tre tipi principali tipologie: flash, con ricarica notturna (overnight) e di opportunità, che hanno una diversa fattibilità operativa e impatto sulla griglia. Le differenze tra queste tipologie di BE sono principalmente attribuite ad autonomia, dimensioni della batteria e profilo di ricarica. I BE overnight ha una portata relativamente più lunga e maggiore capacità della batteria, ma richiedono una lunga ricarica durante la notte, mentre i BE con ricarica sia di opportunità che flash beneficiano della possibilità di ricarica lungo il percorso, ed hanno una batteria di capacità minore e autonomia più limitata. A titolo esemplificativo, nella Tabella 1.2 sono riportati dei modelli di bus 12 metri circolanti nel Nord America.

Tabella 1.2: Configurazione di bus elettrici attualmente operanti nel mercato del Nord America [26].

Ricarica	Flash		Opportunità	Overnight	
	1a	1b	2a	3a	3b
Identificativo					
Produttore	Proterra	Proterra	New Flyer	BYD	BYD
Modello	Catalyst	Catalyst	XE40	40-Electric	40-Electric
Lunghezza (m)	12	12	12	12	12
Posti (#)	41	41	39	36	36
Capacità batteria (KWh)	80	80	200	324	324
Potenza carica (KW)	500	250	250	80	200
Range (Km)	70	70	128	257.5	257.5
Consumo energetico (KWh/Km)	1.05	1.05	1.34	1.33	1.33
Velocità di ricarica (KW/min)	8.33	4.17	4.17	1.33	3.33
Tempo di ricarica (min)	9.6	19.2	48	243	97.2

Alcune simulazioni per l'elettrificazione delle linee urbane di Belleville, Ontario, in Canada, hanno dimostrato che tutte e cinque le configurazioni riportate in Tabella 1.2 sono in grado di soddisfare il programma operativo dei giorni feriali, senza aumentare le dimensioni della flotta o alterare il ciclo di lavoro [26]. In Tabella 1.3 sono riportati i dati relativi alla simulazione: ogni configurazione ha completato

245 viaggi e percorsi 2377.45 chilometri. Sono stati necessari 13 autobus elettrici a ricarica notturna, 11 autobus con ricarica di flash e 11 bus elettrici con ricarica di opportunità, dimostrando che una rete che utilizzi EB è implementabile in città di piccole dimensioni.

Tabella 1.3: Risultati delle simulazioni [26] per gli autobus elettrici

identificativo	1a	1b	2a	3a	3b
Numero di viaggi	245	245	245	245	245
Numero di bus	11	11	11	13	13
Distanza totale percorsa (km)	2377.45	2377.45	2377.45	2377.45	2377.45
Energia totale richiesta (KWh)	2496.32	2496.32	3185.78	3162.01	3162.01
Numero di caricabatterie	3	5	5	3	2
Potenza dei caricabatterie (KW)	500	250	250	80	200
Numero di ricariche	87	151	156	13	13
Media delle ricariche per autobus	7.9	13.7	14.2	1	1
Durata media delle ricariche (min)	6.41	6.28	7.31	198.46	80.77
Utilizzo dei ciclatore (h)	8.33	15.92	19	43	17.5
Utilizzo medio per ciclatore (h)	2.77	3.18	3.8	14.33	8.75
Carico di potenza massimo (KW)	1500	1250	1250	240	400

Un altro risultato della ricerca mostra che la frequenza di ricarica dipende più dalla potenza del ciclatore che dalle dimensioni delle batterie, almeno nei percorsi urbani, e che quindi è la scelta della tecnologia di ricarica che influenza la strategia da adottare.

Una gran parte delle ricerca è comunque dedicata al problema dell’impatto delle ricariche delle flotte di bus sulla rete elettrica e sulle azioni di mitigazione da intraprendere [33]-[35]. Meno diffuso sembra essere lo studio degli effetti delle diverse strategie di ricarica sulle batterie, anche se queste rappresentano una parte del costo dei veicoli elettrici [36]. Esiste tuttavia una letteratura sugli effetti della ricarica rapida su alcuni tipologie di celle, che illustreremo nel paragrafo seguente.

1.3. Protocolli di ricarica e impostazione dei test

Nel trasporto pubblico, si prendono spesso in considerazione le cosiddette “ricariche di opportunità”, ovvero quelle ricariche effettuate senza interrompere il regolare servizio dei bus. Le tipologie di ricarica prese normalmente in considerazione sono di tre tipi:

1. La ricarica al deposito. Si tratta di ricariche lente, ovvero tali che la ricarica completa impiega anche svariate ore per essere completata.
2. La ricarica al capolinea, realizzata durante le soste fra una corsa e l’altra. In questo caso, si impiega la ricarica veloce, con tempi di ricarica dell’ordine dei minuti.
3. La ricarica alle fermate, durante la sosta per la salita e la discesa dei passeggeri. In questo caso, si utilizza la ricarica ultrarapida che, compatibilmente con i vincoli e con la capacità di assorbimento delle batterie, riduce i tempi di ricarica all’ordine dei secondi.

Le tipologie di ricarica 2 e 3 non prevedono la ricarica totale della batteria. Infatti, per la natura della ricarica CC-CV e per la definizione di ricarica veloce e ultrarapida non è possibile arrivare oltre il 75%-80% del SOC con l’attuale tecnologia disponibile per le batterie. La ricarica al deposito deve quindi essere inclusa per poter utilizzare tutta la capacità potenziale della batteria.

La campagna sperimentale che verrà condotta in ENEA riguarda l’impatto delle tre tipologie di ricarica sulla durata di vita di diversi tipi di batterie. In particolare, ci siamo focalizzati su due tipologie di celle a polimeri di litio (LiPo) e una a ioni di litio (Li-ion) le cui caratteristiche principali sono riportate in

Tabella 1.4:

Tabella 1.4: Principali caratteristiche delle tecnologie di batteria.

Tipologia	Anodo	Catodo	Corrente scarica continua	max	Corrente scarica max picco	Corrente carica continua	max
LiPo 1	Grafite	NMC	8 C		15 C (<10sec , > SOC 50%)	3 C	
LiPo 2	Grafite	LCO	30 C		35 C (<5 sec)	1.7 C	
Li-ion	LTO	LCO	4 C		10 C	4 C	

Poiché siamo interessati agli effetti della ricarica, consideriamo un ciclo di scarica uguale per tutte le tecnologie. Utilizzeremo come punto di partenza i dati di sintesi relativi al ciclo “Braunschweig City Driving Cycle”, che è uno dei cicli di riferimento per il calcolo delle emissioni dei bus urbani in Europa. Poiché non ci interessa in questo contesto di valutare i consumi e le emissioni, semplificheremo il ciclo considerando solo i dati di sintesi, riportati in Tabella 1.5.

Tabella 1.5: Dati di sintesi per il Braunschweig City Driving Cycle [37].

Lunghezza	10900.32 m
Durata	1740 s
Numero di fermate	26
Distanza media fra le fermate	419.24 m
Durata media della fermata	11.08 s

I parametri di un utilizzo reale della batteria di un autobus variano grandemente a seconda del contesto urbano e ambientale. Con lo scopo di valutare l’impatto della ricarica, noi terremo conto di un uso altamente idealizzato, in cui si scarica la batteria nel periodo fra una ricarica e l’altra con una corrente costante, trascurando quindi gli effetti delle ricariche rigenerative e delle accelerazioni.

Nello specifico, considereremo le seguenti architetture di ricarica:

- A. Ricarica al deposito.
- B. Ricarica ai capolinea + ricarica notturna.
- C. Ricarica di opportunità: ricariche alle fermate e al capolinea. Eventuale ricarica lenta notturna per raggiungere il 100% del SOC e per l’equalizzazione della batteria.

Ipotizziamo inoltre che ricariche flash avvengano ogni 2 fermate e che la sosta al capolinea duri 10 minuti. Con questi dati, assumendo una durata del turno di circa 6h30’, si ha un totale di circa 10 corse, per un percorso totale di circa 109 km giornalieri.

Considerando i parametri di Tabella 1.5 si possono determinare i parametri della batteria a seconda del modello di bus scelto e di alcuni altri parametri ambientali, quali le temperature di esercizio [38]. Tuttavia, non è immediato passare dalla corrente di ricarica utilizzata per la batteria a quella che impatta sulle singole celle che la compongono, poiché questi dati dipendono in maniera complessa dalla progettazione della batteria e dallo stato di salute della stessa. Per questo, nei nostri test assumeremo che la corrente di ricarica rapida è la massima accettabile dalla cella: per la ricarica rapida alle fermate e al capolinea utilizzeremo i limiti di corrente forniti dal costruttore; la ricarica lenta è effettuata a 0.5 C. In Tabella 1.6, riportiamo le correnti di ricarica e la frequenza di ricarica sulla base del ciclo “Braunschweig City Driving Cycle” in base alle diverse architetture di ricarica.

Tabella 1.6: Intensità delle correnti per le diverse tipologie di ricarica.

Tipologia	Ricarica alle fermate	Ricarica al capolinea	Ricarica al deposito
Intervallo fra due ricariche	124 s	29 min	380 min
Durata ricaricaca	22 s	10 min	2 h
Corrente	LiPo 1	3 C	0.5 C
	LiPo 2	1.7 C	0.5 C
	Li-ion	4 C	0.5 C

Per le architetture **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** e C, la corrente di scarica è fissata a 1 C. In questo modo, il ciclo Braunschweig può essere completato anche con la sola ricarica al capolinea. Fa eccezione la batteria LiPo2, che avendo una corrente di ricarica massima piuttosto bassa, non riesce a ricaricare abbastanza nel caso **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** La soluzione è aumentare la capacità della batteria in modo da diminuire la corrente di scarica.

Per l'architettura A è richiesta invece una batteria di dimensioni più grandi per portare a termine il servizio, il che implica una corrente più bassa richiesta alla singola cella. Considerando che il turno completo di 6 ore e 30 minuti che è stato ipotizzato è composto da 10 corse, si ottiene un tempo di marcia per il turno pari a 4 ore e 50 minuti. Ipotizzando che la batteria parta completamente carica ad inizio turno, e inserendo una ricarica al capolinea nella pausa di 30 minuti con corrente pari a 1C, la corrente che ogni singola cella può sostenere deve avere una C-rate $\leq 0.31C$ (senza tenere conto della diminuzione della capacità disponibile dovuta all'invecchiamento della batteria) Questo significa che una batteria a carica notturna deve essere almeno di circa 3.23 volte più grande di una batteria con ricarica di opportunità.

1.4. Riferimenti bibliografici Capitolo 1

- [1] A. Tomaszewska, et al., "Lithium-ion battery fast charging: A review", *eTransportation*, Pages 100011-100039, 2019.
- [2] G.-L. Zhu, et al., "Fast Charging Lithium Batteries: Recent Progress and Future Prospects", *Small*, Pages 1805389-1805403, 2019.
- [3] T. R. Tanim, et al., "Extreme Fast Charge Challenges for Lithium-Ion Battery: Variability and Positive Electrode Issues", *J. Electrochem. Soc.* 166, Pages A1926-A193, 2019.
- [4] X.-G. Yang, C.-Y. Wang, "Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Pages 489-498, 2018.
- [5] Q. Liu, et al., "Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries", *RSC Adv.*, 6, Pages 88683-88700, 2016.
- [6] C. Campestrini, et al., "Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing", *Journal of Energy Storage*, Pages 142-152, 2016.
- [7] X. Liu, et al., "The effect of cell-to-cell variations and thermal gradients on the performance and degradation of lithium-ion battery packs", *Applied Energy*, Pages 489-499, 2019.
- [8] Z. Zhou, et al., "A low-complexity state of charge estimation method for series-connected lithium-ion battery pack used in electric vehicles", *Journal of Power Sources*, Pages 226972, 2019.
- [9] X. Feng, et al., "Mechanisms for the evolution of cell variations within a LiNixCoyMnzO2/graphite lithium-ion battery pack caused by temperature non-uniformity", Pages 447-462, 2018.
- [10] Q. Xia, et al., "A modified reliability model for lithium-ion battery packs based on the stochastic capacity degradation and dynamic response impedance", *Journal of Power Sources*, Pages 40-51, 2019.
- [11] X. Wang, et al., "Dependency analysis and degradation process-dependent modeling of lithium-ion battery packs", *Journal of Power Sources*, Pages 318-326, 2019.

- [12]I.-H. Cho, P.-Y. Lee, and J.-H. Kim, "Analysis of the Effect of the Variable Charging Current Control Method on Cycle Life of Li-ion Batteries", *Energies*, Pages 3023-3034, 2019.
- [13]M. A. Monem, et al., "A comparative study of different fast charging methodologies for lithium-ion batteries based on aging process", in Proceeding of the 28th International Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS28), Goyang, Republic of Korea, 3-6 May 2015.
- [14]D. Anseán, et al., "Fast charging technique for high power lithium iron phosphate batteries: A cycle life analysis", *Journal of Power Sources*, Pages 9-15, 2013.
- [15]D. Anseán, et al., "Fast charging technique for high power LiFePO4 batteries: A mechanistic analysis of aging", *Journal of Power Sources*, Pages 201-209, 2016.
- [16]H. Min, et al., "Research on the Optimal Charging Strategy for Li-Ion Batteries Based on Multi-Objective Optimization", *Energies*, Pages 709-724, 2017.
- [17]Y. Yin, et al., "New fast charging method of lithium-ion batteries based on a reduced order electrochemical model considering side reaction", *Journal of Power Sources*, Pages 367-379, 2019.
- [18]M. Nicholas and D. Hall, "Lessons learned on early electric vehicle fast-charging deployments", White Paper, The international Council on Clean Transportation, 2017
URL: <https://theicct.org/publications/fast-charging-lessons-learned>
- [19]M. Nicholas, G. Tal, and J. Woodjack, "California statewide charging assessment model for plug-in electric vehicles: Learning from statewide travel surveys" (Working paper UCD-ITS-WP-13-01), 2013.
URL: https://itspubs.ucdavis.edu/index.php/research/publications/publicationdetail/?pub_id=1832
- [20]P. Blythe, et al., "Rapid charge network Activity 6 study report", 2015. URL: <https://rapidchargenetwork.com/resources/>
- [21]M. Neaimeh, et al., "Analysing the usage and evidencing the importance of fast chargers for the adoption of battery electric vehicles", *Energy Policy*, Volume 108, Pages 474-486, 2017.
- [22]E. Lorentzen, et al., "Charging infrastructure experiences in Norway -the world's most advanced EV market", EVS30 Symposium Stuttgart, Germany, 2017
- [23]E. Figenbaum, "Charging into the future – Analysis of fast charger usage", TØI report 1682/2019, URL: <https://www.toi.no/getfile.php?mmfileid=49751>
- [24]<https://www.sustainable-bus.com/electric-bus/electric-bus-public-transport-main-fleets-projects-around-world/>
- [25]European Commission, "Electrification of the Transport System - Expert Group Report", 2017, <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/news/electrification-transport-system-expert-group-report>
- [26]M. Mohamed, et al., "Electric Buses: A Review of Alternative Powertrains", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 2016.
- [27]M. Gallet, T. Massier, T. Hamacher, "Estimation of the energy demand of electric buses based on real-world data for large-scale public transport networks", *Applied Energy*, Pages 344-356, 2018
- [28]National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine 2018, "Battery Electric Buses State of the Practice", Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25061>
- [29]<https://zeus.eu/uploads/publications/documents/zeus-ebus-report-2.pdf>
- [30]J.-M. Clairand, et al., "Electric Vehicles for Public Transportation in Power Systems: A Review of Methodologies", *Energies*, 12, Pages 3114-3136, 2019.
- [31]L. E. Teoh, et al., "Scenario-based electric bus operation: A case study of Putrajaya, Malaysia", *International Journal of Transportation Science and Technology*, Volume 7, Pages 10-25, 2018.
- [32]M. Mohamed, et al., "Simulation of electric buses on a full transit network: Operational feasibility and grid impact analysis", *Electric Power Systems Research*, Pages 163-175, 2017.
- [33]Y. Cheng, et al., "Electric bus fast charging station resource planning considering load aggregation and renewable integration", *IET Renewable Power Generation*, 13, 2019.
- [34]N. Qin, et al., "A Comparative Study of Different Fast Charging methodologies for demand charge reduction", *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, Pages 386-396, 2016.

- [35]Y. He, Z. Song, Z. Liu, "Fast-charging station deployment for battery electric bus systems considering electricity demand charges", Sustainable Cities and Society, Volume 48, 2019.
- [36]Lutsey, N. et al., " Power play: How governments are spurring the electric vehicle industry", International Council for Clean Transportation, 2018.
- [37]T. J. Barlow, et al., "A reference book of driving cycles for use in the measurement of road vehicle emissions", ISBN 978-1-84608-924-4, <https://trl.co.uk/reports/PPR354>
- [38]Olli Vilppo, Joni Markkula, "Feasibility of electric buses in public transport", EVS28 International Electric Vehicle Symposium and Exhibition, KINTEX, Korea, May 3-6, 2015.

2 Abusi elettrici su batterie agli ioni di litio: definizione delle modalità di esecuzione dei test di sovraccarica e sovra-scarica

Le batterie agli ioni di litio sono una tecnologia ormai diffusa nelle applicazioni *automotive*. Insieme alla vita delle batterie e alle loro performance, la sicurezza riveste un ruolo fondamentale per garantire la diffusione dell'elettromobilità nella nostra società. Le attività previste per il triennio sono una prosecuzione degli studi intrapresi nelle annualità precedenti sulla sicurezza dei sistemi di accumulo al fine di approfondire i meccanismi che generano il guasto. In particolare, il focus sarà la determinazione dei limiti di funzionamento di nuove chimiche e lo studio dell'influenza di parametri combinati sull'abuso elettrico.

Durante questo primo anno di attività è stata svolta un'accurata analisi delle modalità di esecuzione dei test di abuso elettrico su celle agli ioni di litio. In particolare, sono stati analizzati nel dettaglio i fenomeni correlati alla sovraccarica e sovra-scarica delle celle. Sono state individuate le attrezzature da utilizzare, i parametri da monitorare e le condizioni operative per lo svolgimento della campagna sperimentale, che avrà luogo nelle due annualità successive. Sono state selezionate due tipologie di celle sulle quali verranno eseguiti i test di abuso: nello specifico sarà effettuato un confronto tra celle Li ione con anodo in grafite e celle Li ione con anodo LTO (LiTiO / Li₄Ti₅O₁₂).

2.1 Test di abuso elettrico

Gli abusi elettrici cui possono andare incontro le batterie agli ioni di litio sono:

- cortocircuito esterno
- cortocircuito interno
- sovraccarica
- sovra-scarica.

I test di abuso sulle celle, sui moduli oppure sui pacchi batteria consentono di individuare i limiti di funzionamento di un prodotto commerciale o/e di un prototipo. Di seguito sono brevemente descritti i test di abuso elettrico: in particolare sono messe in evidenza le finalità e le modalità di esecuzione degli stessi.

Cortocircuito esterno: questo test di abuso consente di valutare l'attivazione del dispositivo di protezione in caso di sovra-corrente oppure di valutare la capacità delle batterie di resistere ad una corrente elevata senza raggiungere condizioni di pericolo (come ad esempio: esplosione della batteria, incendio, ecc..).

Per l'esecuzione del test viene utilizzato un elemento con una bassa resistenza elettrica (5, 20 o 100 mΩ) che viene collegato ai terminali della batteria in meno di un secondo e viene, poi, mantenuto connesso al dispositivo per un tempo definito (ad esempio 10 min). La corrente, quindi, fluisce attraverso il sistema fino a quando un dispositivo di protezione, se presente, limita la corrente.

Generalmente per proteggere il modulo o il pacco batteria da una sovracorrente si utilizzano fusibili, interruttori (elementi passivi) e contattori (elementi attivi). A livello di cella possono essere usati dispositivi CID (Current Interruption Device) o PTC (Positive Thermal Coefficient), i quali disconnettono i collettori di corrente interni dai terminali oppure limitano il passaggio della corrente se la pressione interna e/o la temperatura superano certi limiti. Più è alta la corrente più rapidamente questi dispositivi devono intervenire.

Ci sono due parametri che influenzano i test di abuso:

- temperatura: la temperatura influisce sulla resistenza interna della batteria; ad elevate temperature può essere generata una corrente iniziale più alta, il che comporta una maggiore produzione di calore.
- SOC: il peggior caso si raggiunge per SOC alti, poiché il corto circuito di corrente iniziale è il massimo ottenibile e la temperatura alla quale ha inizio il thermal runaway è la più bassa.

Cortocircuito interno: la standardizzazione di questo test è in fase di sviluppo e non esiste una regolamentazione che prevede test di cortocircuito interno (ISC) su batterie per applicazioni automotive.

La possibilità che si generino cortocircuiti interni è una delle principali preoccupazioni dei produttori di batterie: gli ISC possono portare a rilascio di vapore in seguito a venting, thermal runaway o innesco dei vapori in seguito a rilascio. La formazione di cortocircuiti interni può essere determinata da imperfezioni durante il processo di produzione, la presenza di impurità nelle celle, la crescita di dendriti di litio, ecc. e porta alla maggior parte degli incidenti di sicurezza che avvengono in campo.

Il guasto dovuto al cortocircuito interno, al fine di studiarne gli effetti, viene riprodotto con i test di “penetrazione del chiodo”: tuttavia alcuni lavori mettono in evidenza che la “nail penetration” non è rappresentativa delle situazioni reali che si hanno in campo. Per questo motivo sono stati studiati e sviluppati vari test alternativi al fine di rappresentare uno scenario più realistico; tuttavia questi test non sono stati implementati nel panorama legislativo.

Forced internal short circuit or nickel particle test (Test di cortocircuito forzato o test della particella di Nickel): il test viene eseguito a due temperature ($+10\pm 2^\circ\text{C}$ e $+45\pm 2^\circ\text{C}$) e richiede il disassemblaggio della cella, l’inserimento di una particella di Nickel L-shaped e il riassettaggio della cella. Il cortocircuito interno viene successivamente indotto con una pressatrice che opera alla velocità di 0.1 mm s^{-1} .

Blunt rod indentation test (test di penetrazione dell’asta smussata): il test viene eseguito applicando una forza meccanica alla cella/batteria usando un’asta smussata, invece di una affilata, al fine di deformare gli strati più esterni degli elettrodi ed eventualmente creare un corto circuito. La velocità con la quale viene movimentata l’asta è molto più bassa rispetto a quella utilizzata nel test di penetrazione del chiodo (0.01 cm s^{-1} rispetto a 8 cm s^{-1}).

Tuttavia, questi test alternativi presentano notevoli difficoltà realizzative ed incertezze nel risultato. C’è ancora un’attività di ricerca fervente per valutare l’effetto di un ISC in un modo più pratico e realistico.

Sovraccarica/Sovrascarica: questi test sono realizzati prevalentemente al fine di verificare il funzionamento dei dispositivi di protezione da sovraccarica e sovra-scarica. A tal fine la batteria viene caricata e scaricata oltre i limiti definiti dal produttore, condizione che può verificarsi ad esempio in caso di guasto del caricatore. [1]

Nelle successive annualità verranno eseguiti test di sovraccarica e sovra-scarica su celle agli ioni di litio di ultima generazione. Nei successivi paragrafi sono, quindi, approfondite le modalità di esecuzione di test di sovraccarica e sovra-scarica su celle commerciali.

2.2 Sovraccarica

La sovraccarica è una comune modalità di guasto di batterie agli ioni di Litio. Generalmente è causata da un malfunzionamento del sistema di controllo della carica, da un’inappropriata progettazione del BMS oppure da un differente comportamento delle celle l’una dall’altra all’interno di un pacco batteria. Sono numerosi gli incidenti riportati negli ultimi anni che hanno visto coinvolti sistemi di accumulo e che sono stati causati da una sovraccarica delle batterie.

Il BMS è un componente indispensabile dei veicoli elettrici (EVs) per monitorare e controllare il sistema di accumulo e ancor di più per valutare lo stato di salute di ciascuna cella nel pacco. Quindi, l’affidabilità e l’accuratezza del monitoraggio del BMS sono fondamentali per la sicurezza del sistema. Al fine d’incrementare la sicurezza è necessario studiare le caratteristiche termiche e il comportamento delle batterie in condizioni di sovraccarica e mitigare l’impatto della sovraccarica stessa sul sistema.

Il meccanismo di sovraccarica è stato ampiamente studiato da molti ricercatori. Quando una batteria al litio è sovraccaricata il suo catodo è sovra-delitiato e l’anodo è sovra-litiato con una serie di reazioni parassite che hanno luogo all’interno della cella. Il fatto che il catodo sia sovra-delitiato porta a cambiamenti strutturali irreversibili dello stesso e alla decomposizione dei materiali attivi. Si ha la formazione di un grande quantitativo di ossigeno e di calore con conseguente ossidazione dell’elettrolita e thermal runaway della batteria. All’anodo si deposita il litio metallico che forma dendriti: il litio depositato può reagire con l’elettrolita causando un ispessimento del film di SEI e, quindi, un aumento della resistenza ohmica interna (ORI). L’aumento dell’ORI comporta, a sua volta, un incremento della produzione di calore per effetto Joule ($Q = I^2 R_t$) e quindi accelera i processi di thermal runaway.

Sono numerosi i lavori in letteratura sul comportamento termico delle batterie agli ioni di litio durante la sovraccarica. Leising et al. [2,3] hanno eseguito dei test su batterie prismatiche agli ioni di litio con catodo LiCoO_2 (LCO) e anodo in grafite per chiarire il meccanismo della reazione di sovraccarica. I risultati hanno messo in evidenza che, ad alte correnti, la fusione del litio può contribuire significativamente alla rottura delle celle. Anche Ohsaki et al. [4] hanno studiato le reazioni di sovraccarica nel dettaglio e hanno diviso il processo in 4 stadi in base alle caratteristiche del Thermal runaway. Ohsaki et al. hanno concluso che il thermal runaway è dovuto principalmente ad una reazione violenta, a temperature elevate, tra il litio depositato e l'elettrolita: questa considerazione è in accordo anche con gli studi di Arora [5] e i risultati delle simulazioni di Spotnitz et al. [6]. Spotnitz et al. hanno studiato il comportamento delle celle in condizioni di abuso simulando il comportamento termico di batterie ad elevata potenza. I risultati delle simulazioni mostrano che la batteria si surriscalda durante i test di sovraccarica; il surriscaldamento causa, a sua volta, l'attivazione di reazioni di decomposizione all'interno della cella. Yuqun Zeng et al. [7] hanno studiato il comportamento in sovraccarica di batterie Li-polimero (con elettrolita polimerico) della Bellcore correlando la temperatura della batteria ed il massimo voltaggio con la concentrazione del litio al catodo. Controllare la concentrazione di litio nel materiale attivo o rallentare le reazioni chimiche dopo aver raggiunto una concentrazione di Litio limite potrebbe essere importante per assicurare una sovraccarica in sicurezza delle batterie.

D. Belov et al. [8] hanno studiato i meccanismi di guasto di una batteria agli ioni di litio con catodo LCO, in condizioni di sovraccarica usando un calorimetro differenziale a scansione (DSC). Si è riscontrato che una batteria con chimica $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}_y\text{C}_6$ può subire un drastico cambiamento in seguito ad una sovraccarica del 150%: il separatore di polietilene non segue in modo appropriato i meccanismi di shutdown con una corrente di carica pari ad 1C e la cella può andare incontro a fenomeni di esplosione. Con corrente di carica minore (inferiore a 0.7 C) il separatore segue dei meccanismi di protezione, ma non riesce a bloccare completamente la corrente. La distruzione dell'anodo e del catodo inizia quando la cella raggiunge il 200% della capacità.

Ouyang et al. [9] hanno studiato la perdita di capacità e il meccanismo di degradazione di batterie agli ioni di litio sottoposte a sovraccarica. Le celle testate hanno un catodo composito: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$. Il processo di sovraccarica, in base ai risultati ottenuti da Ouyang et al., può essere diviso in quattro stadi:

- I stadio: la batteria non mostra evidenti segni di perdita di capacità fino ad un SOC del 120%
- II stadio: si ha una LI (Lithium Inventory) come conseguenza della deposizione del litio con perdita di materiale attivo al catodo ($\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$). Si ha un aumento della resistenza della cella, dovuto all'ispessimento dello strato di SEI.
- III stadio: si ha perdita di materiale attivo sia all'anodo che al catodo con una sovraccarica superiore al 140%. La batteria inizia a gonfiarsi a causa dell'ossidazione dell'elettrolita.
- IV stadio: la batteria esplose rilasciando istantaneamente tutta l'energia stoccata a causa di cortocircuiti interni. Per sovraccariche superiori al 150% si osservano fori sul separatore dopo disassemblaggio della cella.

Nel lavoro di Zhu et al. [10] sono stati realizzati test di sovraccarica su celle commerciali con anodo NCM622 a differenti C-rates. L'incremento di temperatura e la temperatura massima della batteria non sono proporzionali al C-rate: è stato, comunque, dimostrato che i test eseguiti con elevate C-rates sono più pericolosi delle prove svolte a C-rates più bassi.

2.2.1 Standard per i test di sovraccarica

Esistono numerosi standard per i test di abuso: in Tabella 2.7 sono riportati quelli relativi ai test di sovraccarica e sovra-scarica ed è indicato per ciascuno standard il campo di applicazione (europeo, internazionale, ecc..) e il livello al quale deve essere eseguito il test (cella, modulo o pacco batteria).

Tabella 2.7 Standard per test di sovraccarica e sovra-scarica [1, 11]

STANDARDS	Paese	CELLA	MODULO	PACCO
UN38.3:2015	EU	X	X	X
IEC 62281:2016 RLV	Internazionale	X	X	X
IEC 62133-2:2017		X	X	X
IEC 62660-2:2010		X		
ISO 12405-1(2):2012				X
ISO 12405-3:2014				X
SAE J2929-2013				X
SAE J2464:2009		X	X	X
SAND 2005-3123				X
QC/T 743-2006		Cina	X	
AIS-048-2009	India	X	X	X
KMVSS 18-3:2009	Korea			X
UL 2580:2013	USA	X	X	X
USABC: 1999		X	X	X
FreedomCAR:2005			X	X

Di seguito è riportata la descrizione di alcuni tra gli standard di sovraccarica elencati in tabella: in particolar modo sono descritti gli standard dell'unione Europea e quelli internazionali, che rientrano, quindi, nel nostro campo d'interesse.

UN38.3:2015

38.3.4.7 Test T.7: Sovraccarica.

La corrente di carica per i test di sovraccarica deve essere pari a due volte quella indicata dal produttore come corrente continua di carica massima. I test devono essere eseguiti a temperature ambiente. La durata del test deve essere di 24 ore.

IEC 62281:2016 RLV

6.5.1 Test T-7: Sovraccarica.

Simile allo standard UN 38.3. La corrente di carica per i test di sovraccarica deve essere pari a due volte quella indicata dal produttore come corrente continua di carica massima. I test devono essere eseguiti a temperature ambiente. La durata del test deve essere di 24 ore.

IEC 62133-2:2017

7.2.1 Carica continua a Voltaggio costante (celle).

Celle completamente cariche sono soggette ad una carica continua per 7 giorni, con la corrente di carica standard che viene specificata dal produttore. Il fine del test è verificare che una carica continua a voltaggio costante non sia causa né d'incendio, né di esplosione.

7.3.6 Sovraccarica di una batteria.

Il fine del test è verificare che la carica per tempi più lunghi rispetto a quelli specificati dal produttore non sia causa né d'incendio, né di esplosione.

IEC 62660-2:2010

6.3.2 Sovraccarica

Valido solo per le celle.

Questo standard non specifica il numero di celle che devono essere sottoposte a test di abuso.

La singola cella deve essere sottoposta ad una carica continua a temperature ambiente oltre il 100% di SOC con una corrente pari ad 1 It per applicazioni BEV e 5 It per applicazioni HEV. La cella viene caricata fino ad

un SOC pari al 200%. I risultati devono prevedere dati relativi al monitoraggio di voltaggio, corrente e temperatura durante il test e dati relativi al monitoraggio delle condizioni della cella dopo il test.

ISO 12405-3:2014

10.1 Protezione della sovraccarica

Valido solo per pacchi e sistemi batteria.

L'obiettivo è testare il funzionamento del Sistema di protezione dalla sovraccarica. La batteria deve essere caricata con una corrente pari a 5C e il limite superiore della Potenza alimentata deve essere tale da non eccedere il 20% del voltaggio massimo del sistema batteria. Il test deve dimostrare che non ci sono: rilasci di fluido, incendi od esplosioni. Inoltre la resistenza di isolamento deve essere superiore ai 100 W/V per sistemi DC e 500 W/V per sistemi AC.

SAE J2929-2013

4.9 Rottura del sistema di protezione dalla sovraccarica

Il Sistema batteria deve essere caricato con la corrente massima consentita per l'applicazione a cui è destinato. Il voltaggio massimo deve essere pari al limite definito dal produttore. Il Sistema è sottoposto ad una carica continua fin quando il massimo voltaggio viene raggiunto oppure fin quando la connessione d'interfaccia disconnette la batteria dal dispositivo di carica.

SAE J2464:2009

4.5.2 Overcharge Test

Il DUT viene sottoposto a test di abuso partendo da una carica pari al 100% di SOC. Vengono eseguiti 2 test di sovraccarica per le celle ed un test di sovraccarica per moduli o pacchi batteria.

Per eseguire I test è necessario disabilitare tutti I sistemi di protezione attivi.

Le celle sono caricate a 2 differenti intensità di corrente:

- a) corrente di carica costante 1 C
- b) massima corrente di carica (se non è nota si prende come riferimento una corrente pari a 3C) fin quando non viene raggiunto almeno un SOC del 200%.

Moduli e pacchi batteria vengono caricati con una corrente 1C fin quando non viene raggiunto almeno un SOC del 200%

SAND 2005-3123

5.1. Sovraccarica / Overvoltage

Valido per test su moduli o pacchi batteria. Il DUT carico al 100 % SOC è sovraccaricato con una corrente costante di 32 A, mentre il voltaggio non deve eccedere I 450V per applicazioni BEV o il voltaggio Massimo delle applicazioni HEV. La corrente di carica viene alimentata fino al raggiungimento di una delle seguenti condizioni:

- Il SOC raggiunge il 200%;
- Si raggiungono quattro ore di carica;
- Il DUT va incontro a rottura.

DUT= Device Under Test

Come è possibile evincere dai numerosi standard riportati sopra, sono differenti le modalità di esecuzione dei test di sovraccarica. In Tabella 2.8 sono riportate in maniera sintetica le indicazioni su come realizzare i test su singole celle, deducibili dagli standard elencati e descritti. In particolare, sono riportate le indicazioni relative a: intensità di corrente, limite di carica e durata del test.

Tabella 2.8 Indicazioni riassuntive per test di sovraccarica su celle

Intensità di corrente	Standard
I = 2 volte la corrente massima data dal costruttore per 24h	UN38.3:2015, IEC 62281:2016 RLV
2 test: I = 1C I = Massima corrente di sovraccarica (se non è nota si usa 3 C)	SAE J2464:2009
1 It per applicazioni BEV 5 It for applicazioni HEV	IEC 62660-2:2010
Limite di carica SOC%	
200%	IEC 62660-2:2010 SAE J2464:2009
Tempo di carica a Voltaggio costante	
7 giorni	IEC 62133-2:2017

2.3 Sovra-scarica

Le batterie devono operare in un range di potenziale controllato al fine di garantire un ciclo di vita ottimale e poter lavorare in sicurezza. Il potenziale di una cella singola può facilmente essere controllato; quando, invece, ci sono numerose celle connesse in serie e/o parallelo il controllo del voltaggio delle singole celle è un problema anche quando viene utilizzato un BMS per la gestione del modulo/pacco batteria. Per questa ragione è facile incorrere nella sovra-scarica di una cella, quando decine o centinaia di celle sono collegate tra loro. Si può andare, quindi, incontro a rischi seri di sicurezza. Una sovra-scarica può, difatti, portare a cortocircuiti interni e accelerare bruscamente l'invecchiamento della batteria.

In caso di sovra-scarica (o scarica forzata) si può avere, difatti, l'ossidazione del collettore di corrente dell'anodo (Rame) e successivo plating al catodo. La sovra-scarica non porta ad un thermal runaway così facilmente come la sovraccarica: tuttavia anche sovra-scariche non intense possono portare alla formazione di dendridi e quindi di cortocircuiti interni alla cella.

Shu et al. [12] hanno realizzato studi comparativi del comportamento di tre diversi materiali catodici (LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , and LiNiO_2) sottoposti a sovra-scarica: i risultati hanno mostrato che i materiali catodici LiFePO_4 e LiMn_2O_4 hanno un'elevata stabilità strutturale durante i test di abuso. Zhang et al. [13] hanno dimostrato che la riduzione della capacità di una batteria sovra-scaricata è causata principalmente dalla dissoluzione del collettore di rame all'anodo. Erol et al. [14] hanno dimostrato, invece, che l'impedenza di una cella cresce notevolmente quando una batteria è sia sovra-scaricata che sovraccaricata. Maleki et al. [15] hanno trovato che la sovra-scarica può causare una perdita di capacità della batteria e anche variazioni di stabilità termica e hanno dimostrato, inoltre, che il rame può migrare attraverso il separatore dall'anodo al catodo e può causare un corto circuito interno (ISC).

La letteratura non è molto ricca di lavori sull'abuso elettrico di batterie al litio con test di sovra-scarica: l'analisi delle conseguenze di una sovra-scarica o di sovra-scariche ripetute rimane, quindi, un campo che necessita di ulteriori approfondimenti soprattutto per quanto concerne le nuove chimiche in commercio.

2.3.1 Standard per i test di sovra-scarica

In questo paragrafo si riportata una breve descrizione degli standard europei ed internazionali riferiti ai test di sovra-scarica (vedi Tabella 2.7).

UN38.3: 2015/ IEC 62281:2016 RLV/ IEC 62133-2:2017

38.3.4.8 Test T.8: Scarica forzata/ 6.5.2 Test T-8: Scarica forzata/ 7.3.7 Scarica forzata (celle)

Validi solo per le celle.

La procedura di test indicata in questi 3 standard è la medesima.

Ciascuna cella viene sottoposta ad una scarica forzata a temperatura ambiente: la cella viene connessa in serie con un alimentatore in C.C. da 12 V ed alimentata con una corrente iniziale pari alla massima corrente di scarica indicata dal produttore.

IEC 62660-2:2010

6.3.3 Scarica forzata

Valido solo per le celle.

Questo standard non specifica nulla riguardo il numero di celle che devono essere testate. La procedura consiste nel sottoporre una cella già completamente scarica ad una scarica 1C per 90 minuti. I risultati dei test devono prevedere il monitoraggio di voltaggio, corrente e temperatura durante il test ed il monitoraggio delle condizioni della cella dopo il test.

ISO 12405-3:2014

10.2 Protezione dalla sovra-scarica

Per pacchi batteria e sistemi batteria.

L'obiettivo è verificare il funzionamento del dispositivo di protezione dalla sovra-scarica. La batteria deve essere scaricata con una corrente di scarica standard; dopodiché, deve essere sottoposta ad una scarica continua 1C fin quando i dispositivi di protezione non si attivano.

Il test deve dimostrare che non ci sono: rilasci di fluido, incendi od esplosioni ed inoltre la resistenza di isolamento deve essere superiore ai 100 W/V per sistemi DC e 500 W/V per sistemi AC.

SAE J2929-2013

4.10 Rottura del sistema di protezione dalla sovra-scarica

Il sistema batteria deve essere scaricato con una corrente 1C nel caso di applicazioni HEV/PHEV o con una corrente C/3 per applicazioni EV. La batteria viene scaricata fin quando l'interfaccia di connessione non disconnette la batteria dal carico o fin quando il voltaggio non raggiunge un valore pari a $0.0\text{ V} \pm 0.2\text{ V}$.

SAE J2464:2009

4.5.3 Test di Sovra-scarica (Scarica forzata)

Per l'esecuzione di questo test i dispositivi passivi di protezione devono rimanere attivi, mentre devono essere disabilitati i dispositivi di protezione attivi. La cella completamente carica deve essere sottoposta ad una scarica continua alla corrente massima indicata dal costruttore per un tempo pari a due volte quello della capacità della cella in Ah.

Nel caso di celle multiple collegate in serie in un modulo, una cella completamente scarica viene sottoposta ad una scarica forzata connettendola in serie con celle completamente cariche dello stesso tipo. Il modulo viene scaricato alla corrente massima indicata dal produttore fin quando il modulo non raggiunge 0.0 ± 0.2 volts.

SAND 2005-3123

5.3. Sovra-scarica

Test a livello di modulo o pacco batteria. Il DUT deve trovarsi al 100% di SOC e deve essere presente un sistema di raffreddamento.

Il modulo/pacco batteria viene scaricato con una corrente pari ad 1C per 90 minuti oppure fino a quando il 50% delle sub-unità non raggiungono una tensione inversa per 15 minuti. E' consentito eseguire il test con sistemi di prevenzione passivi.

Riassumendo le informazioni deducibili dagli standard sopra riportati, i test di sovra-scarica su celle singole possono essere eseguiti nel seguente modo:

- cella carica sottoposta ad una scarica continua alla corrente massima imposta dal costruttore
- cella completamente scarica sottoposta ad una scarica 1 C per 90 minuti. [1, 11]

2.4 Batterie selezionate per i test di abuso

Sono state selezionate per i test di abuso da eseguire nelle successive annualità due tipologie di batterie agli ioni di litio:

- Batteria con anodo in grafite e catodo LiNiMnCoO_2 (NMC)
- Batteria con anodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) e catodo LiNiMnCoO_2 (NMC).

Nei paragrafi successivi sono riportate le schede tecniche delle celle commerciali selezionate (paragrafi 2.4.1 e 2.4.2).

2.4.1 Batterie LTO/NMC

Le batterie Litio Titanato sono state scelte per eseguire test di abuso perché, nonostante siano considerate batterie più sicure, non è stato possibile trovare nella letteratura attuale dati riferiti a test di sovraccarica e/o sovra-scarica su questa tipologia di celle.

Il titanato di litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) sostituisce la grafite all'anodo in una batteria agli ioni di litio. Il catodo è generalmente ossido di manganese oppure LiNiMnCoO_2 (NMC). Le batterie LTO hanno un voltaggio nominale di 2,4 V, possono essere sottoposte a ricariche rapide e possono sopportare correnti di scarica fino ad un valore pari a circa 10 volte la capacità nominale (10C).

Uno dei vantaggi del titanato di litio è quello di avere plateau di carica/scarica piatti; è, inoltre, minima la possibilità di formazione del litio dendritico e quindi di cortocircuiti interni, il che aumenta significativamente la capacità della batteria e la sua sicurezza. In aggiunta, durante i processi di inserzione ed estrazione del litio non ci sono cambiamenti di volume, il che assicura un'elevata stabilità della batteria durante i cicli e una lunga vita della batteria. Il titanato di litio ha prestazioni eccellenti anche alle basse temperature: a -30°C si riesce ad ottenere una capacità dell'80%.

Uno svantaggio delle batterie al litio-titanato è che hanno una tensione intrinseca inferiore (2,4 V), che porta a un'energia specifica inferiore di circa 60-110 Wh/kg rispetto alle tradizionali tecnologie delle batterie agli ioni di litio (che hanno una tensione intrinseca di 3,7 V). Un sintetico confronto tra le caratteristiche delle batterie con anodo in grafite e anodo LTO è riportato in Tabella 2.9 [16].

La cella con anodo LTO che sarà sottoposta a test di abuso è la cella commerciale LTO40120, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.10.

Tabella 2.9 Caratteristiche delle batterie con anodo in grafite e anodo LTO

	Anodo LTO	Anodo Grafite
Energia specifica	60-110 Wh/kg	100- 265 Wh/kg
Densità di energia	177 Wh/L	250-693 Wh/L
Ciclo di vita (n.cicli carica/scarica)	6000 – 20000 cicli	400 – 1200 cicli
Voltaggio nominale	2,4 V	3,7 V

Tabella 2.10 specifiche della cella LTO40120

Specifiche elettriche	
Rated Capacity	10000mAh min, 10020mAh typ.
Nominal Voltage	2.4V
Wat-Hour Rating	24Wh
Max. Operating Voltage Range	1.60V to 2.80V
Max. Charge Voltage	2.80V \pm 50mV
Max. DisCharge Cut-off	1.60V \pm 50mV
Internal Impedance	<10m Ω
Expected Cycle Life @ (0.5C/0.5C)@ 25 \pm 5 $^{\circ}$ C	>10000 cycles
Caratteristiche di carica/scarica	
Standard Charge	5A/0.5C (charge time appr: 2.5h)
Fast Charge	40A/4C (charge time appr: 0.4h)
Standard Discharge	5A/0.5C
Max. Continuous Discharge Current	40A/4C
Peak Discharge Current	100A
Condizioni ambiente	
Charge Temp. Range	-20 to +50 $^{\circ}$ C
Discharge Temp. Range	-35 to +75 $^{\circ}$ C
Storage Temp. Range	1 year at -10 to +20 $^{\circ}$ C >70% 3 moths at -10 to +45 $^{\circ}$ C >70%
Humidity	60 \pm 25%RH
Dimensioni	
Diameter	40 mm
Length	120 mm
Weight	280 \pm 10g

2.4.2 Batterie Grafite/NMC

La cella con anodo in grafite che sarà sottoposta a test di abuso è la cella commerciale NCR18650BF, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2.11. E' una cella comunemente utilizzata in ambito automotive.

Tabella 2.11 specifiche della cella NCR18650BF

Capacità	Min. 3200 mAh scarica 0.2 C	
Capacità nominale	Min. 3250 mAh scarica 0.2 C	
	Tip. 3350 mAh scarica 0.2 C	
Voltaggio nominale	3.6 V	
Metodo di carica	Corrente costante Voltaggio costante	
Voltaggio di carica	4.2 V	
Corrente di carica	Std. 1625 mA	
Tempo di carica	3.5 ore	
Temperatura Ambiente	Carica	0 ~ +45°C
	Scarica	-20 ~ +60°C
	Stoccaggio	-20 ~ +50°C
Peso (Massimo)	46.5 g	
Dimensioni	D	18.5 mm
	H	65.3 mm
Densità di energia volumetrica	677 Wh/l	
Densità di energia gravimetrica	248 Wh/ g	

2.5 Definizione delle modalità di esecuzione dei test sperimentali

I test sperimentali di sovraccarica e sovra-scarica saranno eseguiti in due fasi:

- I fase: presso un campo prove sperimentale antincendio (impianto FARO)
- II fase: in una camera climatica per test di abuso al fine di lavorare in condizioni ambiente controllate.

2.5.1 Prima fase: test in campo

La prima fase sarà necessaria per un'analisi preliminare del comportamento delle celle sottoposte ad abuso, in particolare questa fase sarà fondamentale per le chimiche di ultima generazione per le quali il comportamento durante sovraccarica e sovra-scarica non è noto.

Sarà possibile con queste prove definire i limiti di SOC % e DOD % sulla base dei quali verranno progettati più in dettaglio ed eseguiti i test in camera climatica.

Sarà, inoltre, possibile spingersi fino al thermal runaway della cella.

L'impianto FARO (Figura 2.4) situato nel C.R. Casaccia è stato, difatti, realizzato con l'obiettivo di consentire l'esecuzione di test di abuso in sicurezza su celle e pacchi batteria. Si sviluppa su un'area di circa 900 m² riqualificata in economia ed è dotato di: strutture per la gestione di una prova di abuso, sala di controllo e magazzini (vedi Figura 2.4).



Figura 2.4 Impianto FARO

Il monitoraggio dei test di abuso in campo sarà eseguito con una termocamera ad infrarossi, 3 termocoppie per ciascuna cella, telecamera veloce e telecamera di controllo. Nel paragrafo 2.6.1 le attrezzature utilizzate per il monitoraggio saranno descritte più in dettaglio.

La batteria sarà sottoposta a cicli standard preliminari di carica/ scarica con il ciclatore Eltra E-8094, (voltage nominale 3.6 ÷ 6V, corrente 0 ÷ 280A) mentre i test di abuso saranno eseguiti in campo con il ciclatore portatile Eltra E-8325 (voltage 0 ÷ 18V, corrente massima in carica 80A e corrente massima in scarica 150A). Tramite il ciclatore sarà possibile acquisire i dati relativi allo stato della batteria e sarà possibile individuare il SOC di Thermal Runaway.

In particolare, al campo prove saranno eseguiti i test di seguito elencati:

1. Test di sovraccarica

Saranno sottoposte ad overcharge le seguenti batterie con le modalità descritte per ciascuna tipologia di dispositivo:

- 2 celle NCR18650BF
 - 2/3 cicli standard fino a carica completa su ciascuna cella prima dei test di abuso (100% SOC)
 - 1° prova di abuso: carica con 3,2 A (1 C) fino ad esplosione [SAE J2464:2009]
 - 2° prova di abuso: carica con 9 A (3 C) fino ad esplosione. Poiché nel datasheet fornito dal produttore non ci sono indicazioni sulla corrente massima, si prende una corrente di carica pari a 3 C, secondo quanto indicato dallo standard SAE J2464:2009 (vedi Tabella 2.8).
- 3 celle LTO40120
 - 2/3 cicli standard fino a carica completa su ciascuna cella prima dei test di abuso (100% SOC)
 - 1° prova di abuso: carica con 10 A (1 C) fino ad esplosione [SAE J2464:2009]
 - 2° prova di abuso: carica con 40 A (4C), ossia la massima corrente indicata dal produttore, fino ad esplosione [SAE J2464:2009]
 - 3° prova di abuso: carica con 80 A (8C) fino ad esplosione. In questo caso la condizione peggiore di abuso si ottiene seguendo le indicazioni degli standard UN38.3:2015, IEC 62281:2016 RLV, ovvero utilizzando una corrente di carica pari a 2 volte quella massima indicata dal produttore (vedi Tabella 2.8).

2. Test di sovra-scarica

Saranno sottoposte ad over-discharge le seguenti batterie con le modalità descritte per ciascuna tipologia di dispositivo:

- 2 celle NCR18650BF
 - 2/3 cicli standard fino a carica completa su ciascuna cella
 - 1° prova di abuso: scarica con 1,6 A fino ad arrivare a 2,5 V (ossia DOD=100%) Sovra-scarica successiva con corrente 3,2 A (1C) fino a 0V. Ricarica della cella con corrente 1,6 A (carica standard = 0,5 C).
 - 2° prova di abuso: scarica con 1,6 A fino ad arrivare a 2,5 V (ossia DOD=100%) Sovra-scarica successiva con corrente 9 A (circa 3C) fino a 0V. Ricarica della cella con corrente 1,6 A (carica standard = 0,5 C).
- 2 celle LTO40120
 - 2/3 cicli standard fino a carica completa su ciascuna cella
 - 1° prova di abuso: scarica con 5 A fino ad arrivare a 1,6 V (ossia DOD=100%) Sovra-scarica successiva con corrente 10 A (1C) fino a 0V. Ricarica della cella con corrente 5 A (carica standard = 0,5 C).

- 2° prova di abuso: scarica con 5 A fino ad arrivare a 1,6 V (ossia DOD=100%) Sovra-scarica successiva con corrente 40 A (1C) fino a 0V. Ricarica della cella con corrente 5 A (carica standard = 0,5 C).

Il numero di test da eseguire in campo potrà variare in base ai risultati ottenuti nei primi test.

2.5.2 Seconda fase: test in camera climatica

Le prove verranno eseguite all'interno di una camera climatica che sarà descritta più nel dettaglio nel paragrafo 0.

La cella da testare sarà posizionata all'interno della camera climatica in un contenitore per evitare la dispersione di parti meccaniche. Il recipiente sarà, inoltre, necessario per contenere i gas che potrebbero fuoriuscire durante i test di abuso. La batteria, sottoposta a condizioni di utilizzo fuori dal normale, può andare incontro a venting oppure rottura catastrofica: in entrambi i casi possono essere rilasciati gas tossici ed infiammabili. Una valutazione qualitativa delle sostanze rilasciate è necessaria per definire il pericolo al quale è potenzialmente sottoposto un utilizzatore del sistema di accumulo.

Verrà, quindi, utilizzato un gas cromatografo per analizzare i gas rilasciati durante l'abuso. In particolare, sarà utilizzato un Gas cromatografo (GC) con rivelatore a spettrometria di massa (MS) e/o rivelatore FTIR (Fourier Transform InfraRed).

In letteratura ci sono diversi lavori che riportano dati relativi alla composizione dei gas rilasciati durante test di abuso termico o elettrico, ma sono tutti riferiti a batterie agli ioni di litio con anodo in grafite; non esistono dati in letteratura su gas rilasciati da batterie agli ioni di litio con anodo LTO. Un sommario dei lavori in letteratura sull'analisi dei gas è riportato nell'articolo di Fernandes et al. [17] ed illustrato in Figura 2.5.

Reference	Type of Cathode	Solvents (Molar proportions)	Abuse test	Gas analysis
Kumai (1999) [16]	LCO	PC:EMC:DEC:DMC (5:2:1:1)	Overcharge	CO ₂ -CO-CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈ -C ₃ H ₆
			Overdischarge	
Ohsaki (2005) [17]	LCO	EC:EMC	Overcharge	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ - H ₂
Kong (2005) [18]	LCO	EC:DEC (1.8:1)	Overcharge	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₂ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₅ F - C ₂ H ₆ - C ₃ H ₆ - C ₃ H ₈
	LMO			
Doughty (2005) [6]	NCA	EC:EMC + additives (1:2)	Thermal (ARC)	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₅ F - C ₂ H ₆ - C ₃ H ₆ - C ₃ H ₈ - C ₄ species - H ₂
		EC:PC:EMC + additives (3:4.5:2)		
Abraham (2006) [7]	NCA	EC:EMC (1:2)	Thermal (ARC)	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₅ F - C ₂ H ₆ - C ₃ H ₆ - C ₃ H ₈ - H ₂ - solvent
Roth (2008) [8]	NCA	EC:EMC (1:2)	Thermal (ARC)	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₅ F - C ₂ H ₆ - C ₃ H ₆ - C ₃ H ₈ - C ₄ species - C ₅ H ₁₂ - H ₂
Li (2008) [22]	LCO-NMC	EMC:EC:PC (10:9:1)	Overdischarge	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₃ H ₆
Ribière [9](2011)	LMO	EC:DEC:DMC	Thermal (Tewarson calorimeter)	CO ₂ - CO - NO - SO ₂ - HCl - HF - THC
Somandepalli et al. (2014) [20]	LCO	N.D	Thermal on overcharged cells (Combustion Chamber)	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ - C ₃ H ₆ - C ₃ H ₈ - C ₄ H ₈ - C ₄ H ₁₀ - n C ₄ H ₁₀ - C ₄ H ₈ - C ₅ H ₁₂ - n C ₅ H ₁₂ - C ₆ H ₆ - C ₆ H ₁₄ - C ₇ H ₈ - C ₈ H ₁₀ - H ₂
Gachot (2014) [5]	N.D	N.D	N.D	CO ₂ - C ₂ H ₆ - C ₂ H ₅ F - C ₃ H ₆ O - C ₃ H ₈ - C ₃ H ₇ F - C ₄ H ₈ O ₂ - C ₄ H ₁₀ - C ₄ H ₁₀ - DEC
Golubkov (2014) [10]	LCO-NMC	DMC:EMC:EC (6:2:1)	Thermal (Heater reactor)	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ - H ₂
	NMC	DMC:EMC:EC:PC (7:1:1:1)		
	LFP	DMC:EMC:EC:PC (4:2:3:1)		
Larsson (2014) [11]	LFP	N.D	Thermal (Fire test chamber)	HF
Spinner (2015) [21]	LCO	DMC:EC:PC	Thermal on overcharged cells (Fire test chamber)	CO ₂ - CO - CH ₄ - SO ₂ - NO
Fu (2015) [12]	NMC	N.D	Thermal (Cone Calorimeter)	CO ₂ - CO
Yuan (2015) [19]	LFP	EC:DEC:DMC (1.8:1:1.4)	Overcharge	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆
Golubkov (2015) [2]	NCA	EC:PC:DMC:EMC (4:2:3:1)		CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ - H ₂
	LCO	DMC:EMC:EC:MPC (11: 1:4:0.25)	Thermal on overcharged cells (Heater reactor)	
Sun (2016) [13]	NCA	N.D	Thermal on overcharged cells	CO ₂ - CO - COS - C ₃ H ₄ O - C ₃ H ₂ N ₂ - C ₃ H ₅ N - C ₃ H ₆ O - C ₄ H ₈ O - C ₄ H ₁₁ N - C ₅ H ₈ - C ₅ H ₉ NO - C ₅ H ₆ - C ₁₀ H ₈ - SO ₂ - HF - PO _x
	LMO			
	LFP		Thermal (Fire test chamber)	
Zheng (2016) [23]	NCA	EC:DMC:EMC	Overdischarge	CO - CH ₄ - C ₂ H ₂ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ - C ₃ H ₈ - H ₂
Lammer (2017) [14]	NMC	N.D	Thermal (Heater reactor)	CO ₂ - CO - CH ₄ - C ₂ H ₂ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ - H ₂
Larsson (2017) [15]	LCO	N.D	Thermal (Fire test chamber)	HF - POF ₃
	LFP			
	NCA-LATP			

Figura 2.5 Sommario dei lavori in letteratura che combinano test di abuso con l'analisi dei gas. Per ciascun riferimento bibliografico sono indicati il tipo di catodo, la composizione del solvente, il tipo di abuso e i gas analizzati per anodi a base di carbone [17]

Dimensionamento della scatola di contenimento

Per dimensionare correttamente la scatola di contenimento durante i test di abuso, è necessario conoscere l'aumento di pressione che si può avere in seguito al rilascio di gas da una cella in un volume definito.

Utilizzando i dati di letteratura è stato possibile valutare l'incremento medio di pressione in caso di rilascio di gas, durante l'abuso, da una cella agli ioni di litio con anodo in grafite. Ciò consente di avere un riferimento per il dimensionamento del contenitore da realizzare per i test di sovraccarica e sovra-scarica.

In particolare con i dati presenti nell'articolo di Fernandes et al. [17] è stato possibile ricavare la sovrappressione raggiunta nel recipiente a fine test. Nel lavoro di Fernandes et al. una cella agli ioni di litio cilindrica è stata sottoposta ad una sovraccarica all'interno di una scatola a tenuta con un volume di 3,66 L. Il gas rilasciato durante il test è stato quantificato ed è stata analizzata la composizione dello stesso.

Le caratteristiche della cella testata sono riportate in Tabella 2.12, mentre la composizione del gas è riportata in Tabella 2.13.

Tabella 2.12 Caratteristiche della cella sottoposta a test di abuso [17]

Modello	Capacità (Ah)	Diametro (mm)	Lunghezza (mm)	Peso (g)	Gas emesso (mL)
26650	2.5	26	65	75	682

Tabella 2.13 Gas rilasciati durante i test di abuso [17]

Tipo di gas	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CO	C ₂ H ₅ F
% gas	47	23	10	4.9	4.6
mL gas	320.963	157.067	68.29	33.4621	31.4134
Kg/m ³	1.842	0.0808	1.131	1.165	0.8176
PM	44.01	2.016	28.03	28.01	118.99
n. moli	0.013434	0.006293	0.002755	0.001392	0.000216

Utilizzando la formula dei gas perfetti, noto il volume del recipiente e il numero di moli di ciascun gas rilasciato, è possibile calcolare la sovrappressione che si genera nel contenitore:

$$P = \frac{\sum n_{moli} * R * T}{V}$$

In cui:

n_{moli} = numero di moli dei gas rilasciati (vedi Tabella 2.13)

$R = 8,31 \left[\frac{J}{K mol} \right]$

T = temperatura [K]

V = volume [m^3]

La sovrappressione che si genera all'interno di un volume di 3,66 L in condizioni atmosferiche (1 bar e 25°C) è di circa **160 mbar**.

Nelle successive annualità saranno sottoposte a test di sovra-scarica e sovraccarica celle con anodo in LTO e grafite. Le caratteristiche delle celle commerciali selezionate sono riportate rispettivamente in Tabella 2.10 e Tabella 2.11: il contenitore è stato dimensionato in modo da poter ospitare le celle da testare (la cella di dimensioni maggiori è la cella con anodo LTO che ha un diametro di 4 cm ed è lunga 12 cm).

Verrà realizzato un contenitore di forma cilindrica con fondi piani, da disporre orizzontalmente. Come materiale per la realizzazione è stato scelto il policarbonato poiché è trasparente (e consente, quindi, una visualizzazione della cella durante i test) ed ha una notevole resistenza meccanica.

E' stato misurato lo spessore minimo del contenitore per garantire la resistenza meccanica in condizioni di sovrappressione; a tal fine è stata utilizzata la formula di Mariotte, di seguito riportata:

$$\sigma_a = \frac{PD}{4s}$$

In cui:

σ_a = è la tensione di rottura a trazione

P = è la sovrappressione che si raggiunge nel recipiente

D = è il diametro del recipiente in pressione

s = è lo spessore del recipiente in pressione

Per i recipienti in pressione le sollecitazioni ammissibili sono imposte normalmente da appositi regolamenti. Per il policarbonato, in prima approssimazione, si assume che la tensione massima ammissibile sia pari ad 1/4 della tensione di rottura a trazione a temperatura ambiente (nel Boiler & Pressure Vessel Code dell'ASME tale assunzione è prevista per i comuni acciai da costruzione).

Si suppone di avere una sovrappressione massima nel recipiente di 1,5 bar.

Per un diametro del recipiente di 15 cm lo spessore minimo di parete tale da garantire la resistenza meccanica è di 0,38 mm, considerando che la tensione a rottura è 60000000 N/m² e quindi il massimo carico ammissibile è pari a 15000000 N/m².

Il progetto del contenitore da disporre in camera climatica è mostrato in Figura 2.6 e Figura 2.7.

All'interno del recipiente sarà allocata la cella da testare che verrà monitorata con 6 termocoppie di tipo K: 2 termocoppie all'anodo, 2 termocoppie al catodo e due termocoppie al centro della cella.

Sul contenitore sarà disposto un misuratore di pressione al fine di monitorare in tempo reale l'incremento di pressione nel recipiente che sta ad indicare che la cella ha rilasciato dei gas ed ha, quindi, subito venting oppure è andata incontro a rottura e/o esplosione.

Sul recipiente sarà inoltre disposto un rubinetto al fine di poter scaricare in un serbatoio i gas che fuoriescono durante l'abuso ed analizzarli con un GC a fine test. Infine, il recipiente sarà dotato di una valvola di sfiato nel caso in cui si superi la massima pressione ammissibile per il misuratore di pressione.

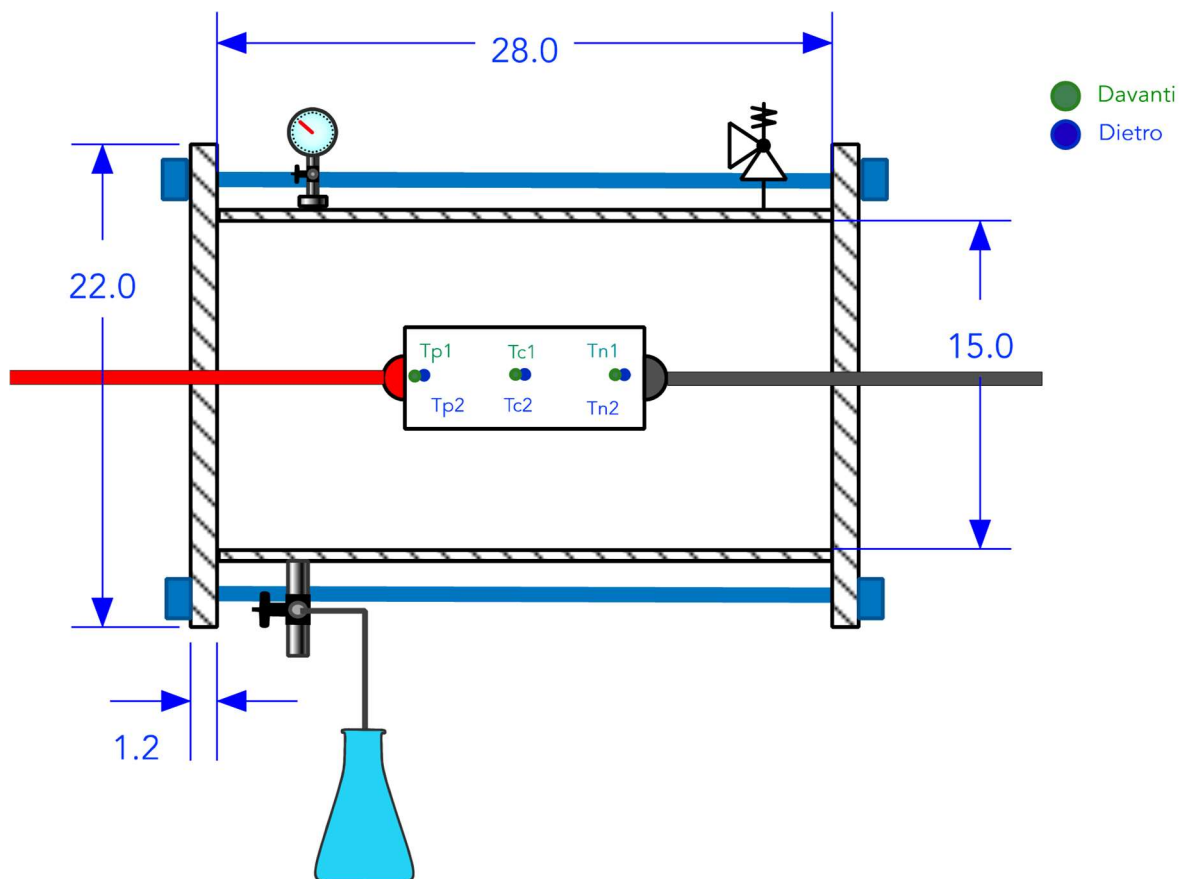


Figura 2.6 Sezione frontale del contenitore per test di abuso

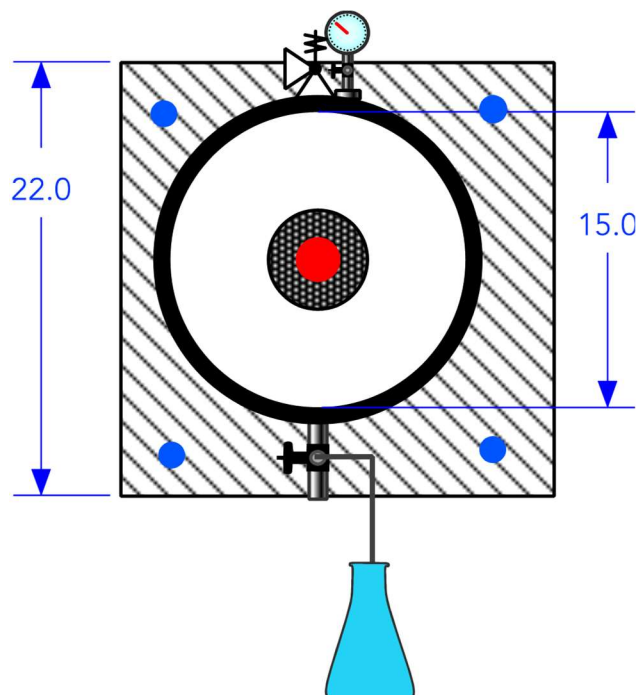


Figura 2.7 Sezione laterale del contenitore per test di abuso

Camera climatica per test di abuso

Le prove verranno eseguite all'interno di una camera climatica realizzata appositamente per test di abuso. Le specifiche tecniche della camera climatica sono riportate in Tabella 2.14. La struttura portante della camera è costituita da pannelli e profilati in acciaio al carbonio protetti mediante verniciatura a polveri a base di resine poliesteri particolarmente selezionate per le ottime caratteristiche di resistenza agli agenti atmosferici e all'abrasione.

Il vano di trattamento della camera è costruito in lamiera di acciaio inossidabile (AISI 304) completamente saldato a tenuta di vapore.

L'isolamento termico è eseguito utilizzando pannelli poliuretani e lana di vetro in pannelli trattati con uno speciale legante a base di resine termoindurenti.

Tabella 2.14 Specifiche tecniche della camera climatica per test di abuso

Volume utile	1200 L
Campo di temperatura	-60/150 °C
Precisione nel tempo	± 0.5 ÷ 0.1 °C
Campo di umidità (con temperatura da +5 a +95 °C)	10 ÷ 98 %
Precisione UR (comunque non meno di +/- 0,25 °C sulla differenza psicrometrica)	± 3 ÷ 5 %
Campo punto di rugiada per prove continuative	+4 +94 °C
Tensione di alimentazione	400 V +6 / -10% 50 Hz 3+N+T(G) V
Assorbimento elettrico massimo	80 A
Potenza nominale	45 kW
Gas refrigerante	R404 A / R23 A
Dimensione esterne (LxPxH)	1641x2572x2500 mm
Dimensione interne utili (LxPxH)	1000x1090x945 mm

Progettazione dei test sperimentali

Test di sovraccarica

Di seguito è riportata una griglia dei test che verranno eseguiti (Tabella 2.15): saranno variate la temperatura e la corrente di sovraccarica.

Sarà studiata:

- l'influenza della temperatura a parità di corrente
- l'influenza dell'intensità di corrente a parità di temperatura.

Ciascuna cella prima del test di abuso sarà sottoposta a 2/3 cicli standard fino a carica completa (100% SOC). In Tabella 2.15, in grassetto sono evidenziate le prove che si ritiene utile eseguire per ottenere un'adeguata analisi dell'influenza dei diversi parametri (corrente e temperatura). In particolare, sono previsti 6 test su celle NCR18650BF e 8 test su celle LTO40120. Nel caso di massima corrente di sovraccarica, ossia per la condizione di abuso potenzialmente più pericolosa, verranno eseguiti test a 4 diverse temperature per avere una mappatura completa del comportamento in varie condizioni ambiente, anche particolarmente ostili (50°C). Nel caso di correnti di sovraccarica più basse ci si limiterà a studiare il comportamento per 2 differenti temperature: la più bassa e la più alta (rispettivamente 20 e 50°C).

Tabella 2.15 Test di sovraccarica previsti in camera climatica

Cella	T ambiente (°C)	Corrente di sovraccarica (A)
NCR18650BF	20	3,2
	30	3,2
	40	3,2
	50	3,2
	20	9
	30	9
	40	9
	50	9
LTO40120	20	10
	30	10
	40	10
	50	10
	20	40
	30	40
	40	40
	50	40
	20	80
	30	80
	40	80
	50	80

Test di sovra-scarica

Di seguito è riportata una griglia dei test di sovra-scarica che verranno eseguiti (Tabella 2.16): saranno variate la temperatura e la Depth Of Discharge (DOD%) a parità di corrente di scarica.

Sarà studiata:

- l’influenza della temperatura a parità di corrente di scarica e di DOD%
- l’influenza del DOD% a parità di temperatura e di corrente di scarica.

Ciascuna cella sarà sottoposta a 2/3 cicli standard a temperatura ambiente prima del test di abuso al fine di verificare lo stato iniziale della batteria (capacità della cella).

Al termine del test di abuso la cella sarà, poi, ricaricata e sottoposta a cicli standard a temperatura ambiente per verificare lo stato della batteria dopo che la stessa è stata sottoposta ad una sovra-scarica forzata.

In Tabella 2.16, in grassetto sono evidenziate le prove che si ritiene utile eseguire per ottenere un’adeguata analisi dell’influenza dei diversi parametri (temperatura e DOD%). In particolare, sono previsti 8 test su celle NCR18650BF e 8 test su celle LTO40120. Nel caso di DOD% massimo (pari al 140%), ossia per la condizione di abuso potenzialmente più pericolosa, i test verranno eseguiti a 4 diverse temperature al fine di coprire l’intero range di funzionamento. Nel caso del DOD% minimo (105%) i test verranno eseguiti a 30 e 50°C. Per tutti gli altri DOD% verrà eseguito un unico test a 30°C, ovvero una temperatura intermedia.

Tabella 2.16 Test di sovra-scarica previsti in camera climatica

Cella	T ambiente (°C)	Corrente di sovra-scarica (A)	DOD%
NCR18650BF	20	9	105
	30	9	105
	40	9	105
	50	9	105
	20	9	115
	30	9	115
	40	9	115
	50	9	115
	20	9	125
	30	9	125
	40	9	125
	50	9	125
	20	9	140
	30	9	140
	40	9	140
	50	9	140
LTO40120	20	40	105
	30	40	105
	40	40	105
	50	40	105
	20	40	115
	30	40	115
	40	40	115
	50	40	115
	20	40	125
	30	40	125
	40	40	125
	50	40	125
	20	40	140
	30	40	140
	40	40	140
	50	40	140

Si valuterà, nel corso delle annualità successive, la necessità di eseguire o meno tutti i test previsti.

Le modalità di esecuzione dei test, definite nel presente report, potranno essere variate tenendo conto dei risultati ottenuti nel corso della sperimentazione.

2.6 Monitoraggio dei test di abuso

2.6.1 Attrezzature per il monitoraggio dei test di abuso

Termocamera

Al fine di monitorare la temperatura superficiale della cella sottoposta ad abuso sarà utilizzata una termocamera ad infrarossi. La termocamera è un convertitore in grado di rendere visibile all'occhio umano il calore emesso spontaneamente dagli oggetti come irraggiamento. L'energia IR in forma di radiazione viene convertita in

immagine dal sensore. Il modello della termocamera, che verrà utilizzata per le prove in campo, è il FLIR T450sc.

Tabella 2.17 Specifiche tecniche della termocamera FLIR T450sc

Risoluzione IR	320 × 240 pixel
Risoluzione MSX (Multi Spectral Dynamic Imaging)	320 × 240 pixel
Sensibilità termica/NETD	< 30 mK a +30 °C (+86 °F)
Campo visivo (FOV)	25° × 19°
Intervallo di temperatura dell'oggetto	<ul style="list-style-type: none"> • Da -20°C a +120°C (da -4°F a +248°F) • Da 0°C a +650°C (da +32°F a +1202°F)
Accuratezza	<ul style="list-style-type: none"> • ±1 °C (±1,8 °F) o ±1% della lettura per intervallo di temperatura limitato. • ±2 °C (±3,6 °F) o 2%, in base al valore maggiore, a 25 °C (77 °F) nominale.

Telecamera Veloce

Sarà utilizzata una telecamera veloce al fine di monitorare dettagliatamente ciò che avviene quando la cella va incontro ad incendio e/o esplosione. In tal modo sarà possibile comprendere più a fondo quali sono i fenomeni che precedono il thermal runaway.

La telecamera che verrà utilizzata per le prove all'impianto FARO è la Redlake MotionPro Y3S1-M: le principali specifiche tecniche sono riportate in Tabella 2.18.

Tabella 2.18 Specifiche tecniche della telecamera veloce Redlake

Velocità	3000 fps @ 1280 x 1024; >150,000 fps @ 1280 x 16
Tempo minimo di esposizione	1 μ s
Sensitività	6000 ASA
Memoria interna/DRAM	8 GB
Dimensione del sensore	13.9x13.9 mm
Profondità dei pixel	10 bit Mono

L'immagine è parzializzabile indipendentemente sui due assi, con risparmio di memoria ed aumento della velocità massima. Inoltre, la memorizzazione è settabile in qualsiasi rapporto tra pre-trigger e post-trigger

Termocoppie

Saranno utilizzate delle termocoppie di tipo K per monitorare la temperatura superficiale delle celle. In particolare saranno disposti 3 sensori rispettivamente all'anodo, al catodo e al centro del dispositivo.

2.6.2 Sistema di acquisizione dati

Sarà utilizzato un sistema di acquisizione dati la cui strumentazione digitale avrà il compito di acquisire i valori delle varie grandezze, misurati in maniera discreta in istanti e ad intervalli opportuni. Tali misure verranno, in tempo reale, memorizzate, elaborate, visualizzate in grafici e convertite in unità ingegneristiche.

Componenti *hardware* del sistema di acquisizione dati saranno:

- Un computer portatile
- Schede d'acquisizione dati della National Instruments (d'ora in avanti NI)

Computer portatile

Il computer utilizzato è un Lenovo ThinkPad L530 con le seguenti caratteristiche:

- Processore Intel Core i5-3230M a 2.60GHz (2 core – 4 processori);
- Scheda grafica Intel HD 4000 con 2GB VRAM;
- 4GB di memoria RAM;
- Display da 15"
- Hard disk da 500GB;
- Unità DVD-WR;
- Batteria ioni di litio;
- Sistema operativo Windows 7 Professional

Schede di acquisizione dati National Instruments

Chassis NI cDAQ-9174

I segnali provenienti dai sensori dell'impianto arrivano tutti ad uno chassis che contiene tutte le schede d'acquisizione; lo chassis utilizzato è un NI cDAQ-9174 (4 slots) con interfaccia USB (Figura 2.8).

Questo chassis è identificato dal software con indirizzo **cDAQ1**



Figura 2.8 chassis NI cDAQ-9174

Scheda NI-9213

Questa scheda (Figura 2.9) acquisisce i segnali di temperatura in ingresso provenienti dalle termocoppie; è caratterizzata da 16 canali a 75S/s; include filtri anti-aliasing, rilevamento a termocoppia aperta e compensazione del giunto freddo per misure di termocoppia ad accuratezza elevata. Inoltre NI-9213 include calibrazione tracciabile NIST e una barriera a doppio isolamento a terra (da canale a terra) per la sicurezza, l'isolamento dal rumore e intervalli elevati di tensione di modalità comune. Per il nostro impianto sono 7 le termocoppie di tipo K acquisite. È identificata dal software con indirizzo **cDAQ1Mod1**



Figura 2.9 Scheda NI-9213 per TC

Scheda NI-9205

È una scheda dedicata alla misura di segnali di tensione in ingresso con 16 bit di risoluzione e una frequenza di campionamento fino a 250KS/s (Figura 2.10); può accettare fino a 32 canali collegati in *single-ended* o 16 canali collegati in differenziale (quest'ultima modalità è quella usata nel nostro sistema di cablaggio). I segnali in ingresso possono essere da: $\pm 10V$; $\pm 5V$; $\pm 1V$; $\pm 200mV$ (al variare della scala varia la accuratezza della misura. Vedi *datasheet* allegato). È identificata dal software con indirizzo **cDAQ1Mod2**



Figura 2.10 Scheda NI-9205 per ingressi analogici in V

Descrizione del software

L'ecosistema software della National Instruments utilizzato è composto principalmente da un configuratore del hardware denominato **NI-MAX (Measurement & Automation Explorer)** e dal linguaggio di programmazione grafico **LabView**.

Configurazione NI-MAX

Eseguendo NI-MAX è possibile accedere a tutti i dispositivi *hardware* della National Instruments al fine di:

- configurare tutti i segnali provenienti dai sensori;
- definirne le scale di conversione laddove necessario;
- creare e modificare canali, task, scale;
- associare ai segnali fisici degli identificativi che poi potranno essere utilizzati all'interno del sw LabView.

In particolare si possono creare delle *task* ovvero degli insiemi di segnali acquisibili tutti con la stessa modalità, lo stesso timing (sample rate) e la stessa quantità di campioni per canale.

Per il nostro impianto è stata creata e configurata un'unica *task* che acquisisce sia i segnali di temperatura che i segnali in Volt, denominata **Acq_Segnali** (Figura 2.11).

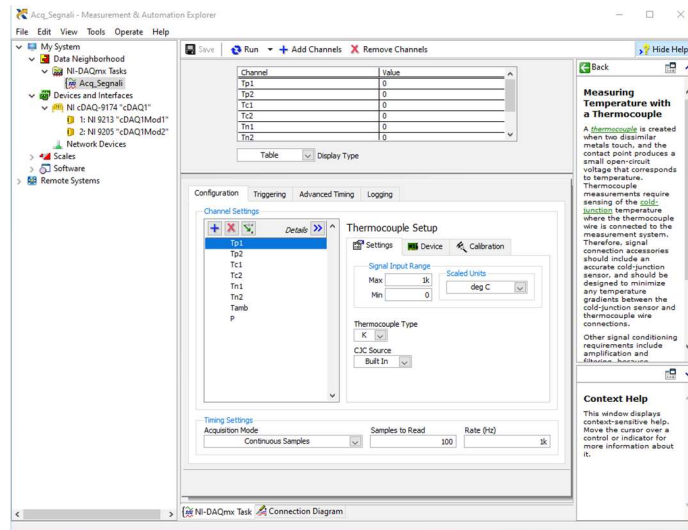


Figura 2.11 Configurazione hw dei canali in NI-MAX

Come unica scala di conversione si è definita una legge lineare denominata a livello software come **Pressione** (Figura 2.12) e poi associata alla grandezza P della task sopra descritta.

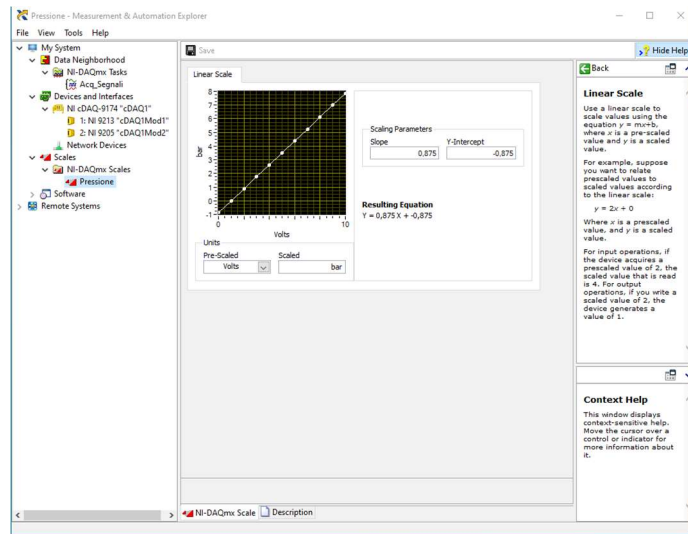


Figura 2.12 Scala conversione pressione P

Logica e struttura dei Vis

Tutto il sistema si basa su architettura a code di messaggi. Nel *Diagram* si trovano i seguenti loop:

- **Event Handling Loop:** Genera messaggi basati su azioni dell'interfaccia utente (tasti premuti);
- **UI Message Handling Loop:** Elaborata i messaggi generati dal *Event Handling Loop*, o dagli altri *loop*.
- **Acquisition Message Loop:** Preposto all'acquisizione dei segnali dal campo;
- **Logging message handling loop:** Gestisce la scrittura dei dati acquisiti su file in formato csv
- **Chart updating loop:** Visualizza con grafici ed indicatori i dati sul *Front Panel*.

I principali VI presenti sono quindi:

MAIN_STABLE.vi

E' appunto il principale strumento software dal quale si avvia il sistema e dal quale si gestisce tutta la fase di lettura, acquisizione e scrittura dei dati (Figura 2.13).

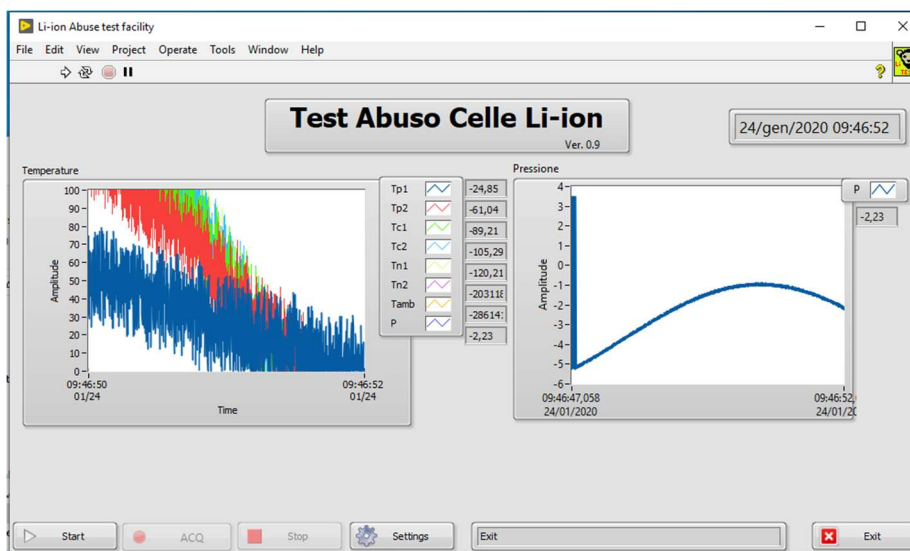


Figura 2.13 Front Panel del Main_stable.vi

Il "dietro le quinte" di questa interfaccia è il *Diagram* ovvero la logica di gestione del sistema. Di seguito visibile in più immagini (Figura 2.14, Figura 2.15, Figura 2.16).

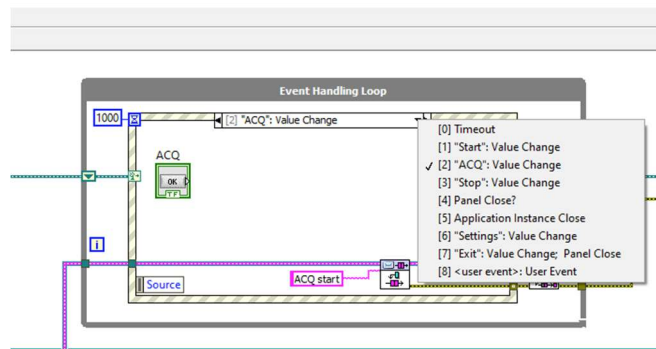


Figura 2.14 Loop gestione Eventi

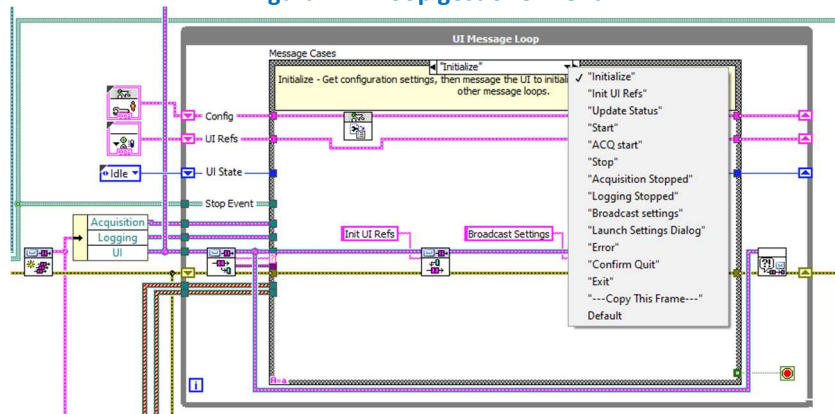


Figura 2.15 Loop gestione messaggi ricevuti

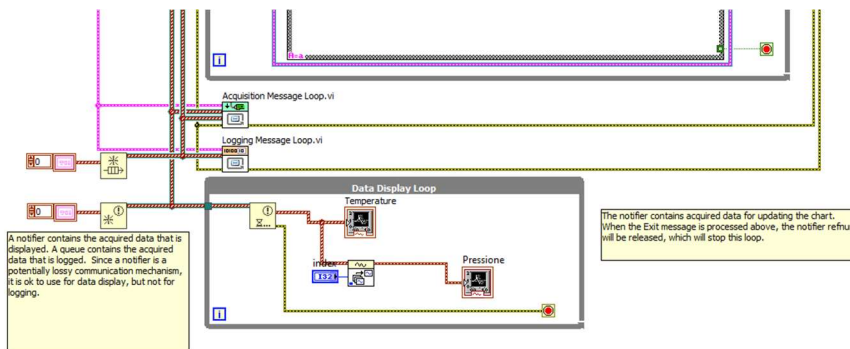


Figura 2.16 Loop di visualizzazione ed altri sotto forma di icone

LOGGING MESSAGE LOOP.vi

Il *message loop subVI* gestisce i messaggi relativi alla scrittura "logging" dei dati su file. In particolare si occupa di:

- inviare il messaggio di "log" per iniziare la scrittura;
- gestire la scrittura dei dati sul file csv preposto;
- fermare la scrittura quando viene premuto il tasto "stop" e completare lo svuotamento del buffer "flush";
- eventualmente aggiornare i parametri relativi al "logging" (*path* e nome file).

ACQUISITION MESSAGE LOOP.vi

Loop per la gestione dei messaggi pertinenti l'acquisizione dei segnali dal hardware. Comprende la fase di inizializzazione, e aggiornamento dei parametri, l'avvio del *task*, la lettura vera e propria dei dati provenienti dal *task*, lo stop del *task*.

SETTINGS DIALOG.vi

Finestra di dialogo per l'impostazione dei parametri configurabili dall'utente "on fly":

- Parametri dell'acquisizione;
- Parametri per il logging.

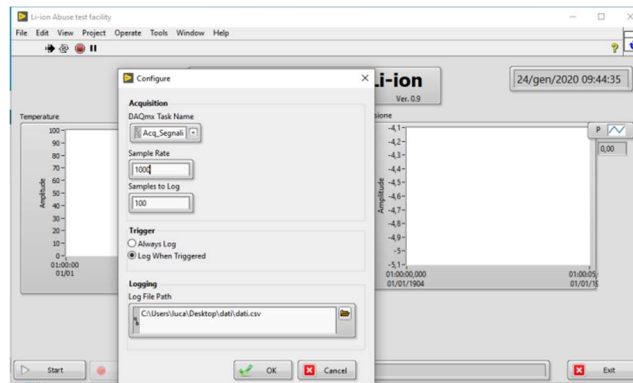


Figura 2.17 Finestra dialogo impostazione parametri

Per il corretto funzionamento del sistema d'acquisizione dati sono state scritte e sviluppate molte altre subroutine secondarie che non vengono qui descritte se non attraverso una figura riassuntiva del **Project Explorer** di LabView, uno strumento utile a gestire lo sviluppo software di progetti complessi.

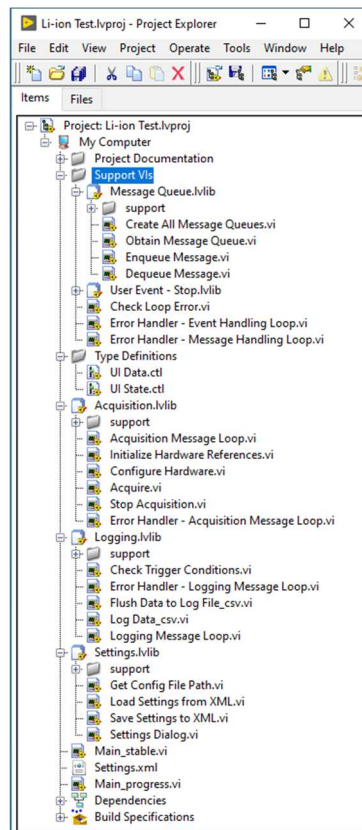


Figura 2.18 Project Explorer sw Impianto Test Batterie Li-ion

FORMATO DATI

I dati acquisiti vengono salvati in file testo con i campi separati da tabulazioni ed estensione ".csv" (Comma Separated Values).

Questi file hanno come nome un prefisso scelto dall'utente seguito poi dalla data, con ora, minuti e secondi della prova (Es. "ProvaDati_2020_01_31_11_47_55.csv").

La prima riga del file è un'intestazione contenente i nomi o simboli delle variabili acquisite; la prima colonna invece contiene data, ora, minuti, secondi relativi alla riga acquisita; le successive colonne sono i valori delle singole variabili. (Figura 2.19)

Time	Tp1	Tp2	Tc1	Tc2	Ta1	Ta2	Tamb	P
2020-01-31 11:47:37.3002087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9072526
2020-01-31 11:47:37.3011887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.907109
2020-01-31 11:47:37.3021687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9068189999999999
2020-01-31 11:47:37.3031487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3041287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3051087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9061035
2020-01-31 11:47:37.3060887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9061035
2020-01-31 11:47:37.3070687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9061035
2020-01-31 11:47:37.3080487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3090287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3100087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9063908000000002
2020-01-31 11:47:37.3109887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9063440000000001
2020-01-31 11:47:37.3119687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3129487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3139287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3149087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3158887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9081144
2020-01-31 11:47:37.3168687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9081144
2020-01-31 11:47:37.3178487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3188287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3198087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3207887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3217687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.907109
2020-01-31 11:47:37.3227487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9067909999999999
2020-01-31 11:47:37.3237287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9063908000000002
2020-01-31 11:47:37.3247087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3256887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3266687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9062472
2020-01-31 11:47:37.3276487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9063908000000002
2020-01-31 11:47:37.3286287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9063908000000002
2020-01-31 11:47:37.3296087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9063908000000002
2020-01-31 11:47:37.3305887	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9067909999999999
2020-01-31 11:47:37.3315687	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.907109
2020-01-31 11:47:37.3325487	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3335287	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962
2020-01-31 11:47:37.3345087	25.14303	25.2563	25.0492	2302.065	27.10043	2302.065	2302.065	-0.9077962

Figura 2.19 Esempio file dati

2.7 Riferimenti bibliografici Capitolo 2

1. V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. Van den Bossche, L. Boon-Brett, "A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 1427–1452.
2. R.A. Leising, M.J. Palazzo, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, "Abuse testing of lithium-ion batteries: characterization of the overcharge reaction of LiCoO₂/graphite cells", *J.Electrochem. Soc.* 148(2001): A838-44. <https://doi.org/10.1149/1.1379740>.
3. R.A. Leising, M.J. Palazzo, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, "A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries", *J. Power Sources* (2001); 97:681-3. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00598-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00598-5).
4. T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, "Overcharge reaction of lithium-ion batteries". *J.Power Sources* (2005) ;146(1-2): 97-100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.105>
5. P. Arora, M. Doyle, R.E. White, "Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium-ion batteries using carbon-based negative electrodes", *J. Electrochem Soc* (1999); 146(10):3543-53. <https://doi.org/10.1149/1.1392512>
6. R. Spotnitz, J.Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *J. Power Sources* (2003); 113(1):81-100. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00488-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00488-3)
7. Y. Zeng, K. Wu, D. Wang, Z. Wang, L. Chen, "Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries", *J Power Sources*;160(2006):1302-7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.009>
8. D. Belov, M.H. Yang, "Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions", *J. Solid State Electrochem*;12(2008):885-94. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0449-3>.
9. M. Ouyang, D. Ren, L. Lu, J. Li, X. Feng, X. Han, G. Liu, "Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with Li_yNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ + Li_yMn₂O₄ composite cathode", *J Power Sources*;279 (2015):626-35. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.051>
10. X. Zhu, Z. Wang, Y.Wang, H.Wang, C. Wang, L. Tong, M. Yi "Overcharge investigation of large format lithium-ion pouch cells with Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})O₂ cathode for electric vehicles: Thermal runaway features and safety management method", *Energy* 169 (2019) 868-880. https://www.batterystandards.info/sites/batterystandards.info/files/safety_tests_detailed.pdf
11. https://www.batterystandards.info/sites/batterystandards.info/files/safety_tests_detailed.pdf
12. J.Shu, M.Shui, D.Xu, D.J.Wang, Y.L.Ren, S.Gao, "A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries", *J.SolidStateElectrochem.*16 (2012) 819-824.

13. L. Zhang, Y. Ma, X. Cheng, C. Du, T. Guan, Y. Cui, S. Sun, P. Zuo, Yunzhi Gao, G. Yin. "Capacity fading mechanism during long-term cycling of over-discharged LiCoO₂/mesocarbon microbeads battery". *Journal of Power Sources* 293 (2015) 1006-1015.
14. S.Erol, M.E. Orazem, R. P. Muller "Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of LiCoO₂ C batteries" *Journal of Power Sources* 270 (2014) 92-100.
15. H. Maleki, J.N. Howard, "Effects of overdischarge on performance and thermal stability of a Li-ion cell." *J. Power Sources* 160 (2006) 1395-1402.
16. B. Zhao, R. Ran, M. Liu, Z. Shao, " A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives." *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 98, December 2015, Pages 1-71
17. Y. Fernandes, A. Bry, S. de Persis, "Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery", *Journal of Power Sources* 389 (2018) 106–119.

3 Definizione di indicatori dello SOH e dell'affidabilità delle celle

Il presente lavoro si inserisce nell'attività della ricerca di sistema relativa alla Second Life delle batterie, attività svolta da Enea integrando diverse tematiche di studio tra le quali ci sono quelle della valutazione dello stato di salute delle batterie e della possibilità vadano incontro ad un possibile malfunzionamento: per approfondire queste tematiche si utilizzano i dati provenienti da una attività sperimentale parallela sullo studio dell'invecchiamento delle batterie svolta sempre da Enea [1],[2].

La differenza tra lo studio dell'invecchiamento e la valutazione dello stato di salute e di sicurezza (o pericolo) nell'utilizzo delle batterie è nel fatto che nel primo caso si vuole valutare a priori la durata della batteria per un determinato ciclo di lavoro, informazione fondamentale per il progettista e per uno studio costi/benefici, mentre nel secondo caso si ipotizza di seguire le prestazioni delle singole celle durante il loro esercizio e monitorare per ognuna una serie di parametri che ne restituiscano le condizioni di salute attuali. Il lavoro precedente [1] ha approfondito la definizione dello stato di salute delle batterie ed utilizzato i dati provenienti dalle prove di invecchiamento per descrivere l'andamento di una serie di grandezze, come ad esempio la tensione e la resistenza delle celle, in relazione alla riduzione della capacità effettiva: il lavoro attuale prosegue questa indagine ed approfondisce il tema dello studio di indicatori dello stato delle batterie.

Lo scopo finale dell'introduzione di questi indicatori è quello di avere delle procedure nel BMS che permettano di selezionare quali celle di un pacco batterie siano ancora idonee per l'utilizzo iniziale, quali invece ad un utilizzo in Second Life e quali ancora vadano ritirate ed inviate al riciclo per invecchiamento o per un possibile rischio di danneggiamento.

3.1 Impostazione del problema

La Figura 3.1 rappresenta schematicamente un generico pacco batterie che potrebbe, per esempio, equipaggiare una automobile: esso è composto da un certo numero N_p di celle elementari poste in parallelo tra di loro e messe in serie N_s volte con altri gruppi identici di celle parallele.

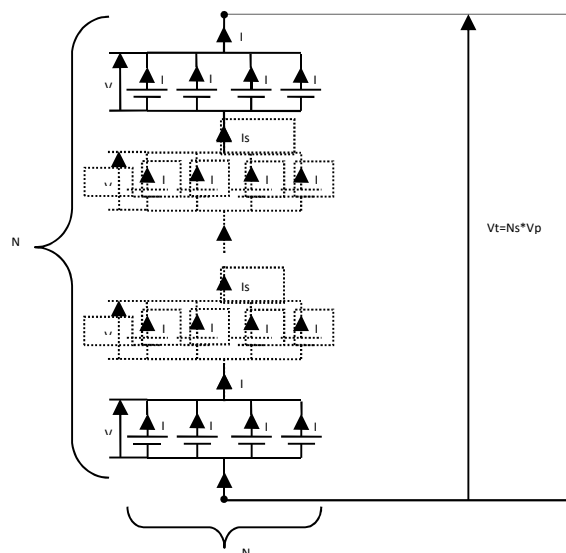


Figura 3.1 Pacco batterie

Il sistema sarà supervisionato e gestito da un BMS (Battery Management System) il quale generalmente acquisisce tutte le tensioni delle singole celle, la corrente che scorre nel pacco (e quindi non quella di tutte le celle in parallelo, ma solo la totale) ed un insieme di temperature rappresentative di quelle delle singole celle: il pacco batterie sarà sottoposto a cicli di corrente comunque variabili durante il suo funzionamento

operativo mentre potrebbe essere sottoposto a test di laboratorio quando l'auto, o il sistema di accumulo stazionario, è in manutenzione ordinaria.

L'idea alla base del lavoro è quella di utilizzare le informazioni acquisite dal BMS per caratterizzare le celle e capire se esse siano ancora adatte all'impiego per cui sono state assemblate o se non lo siano più ma possano essere utilizzate per un secondo impiego o ancora, se c'è il rischio di un malfunzionamento e vanno quindi ritirate dal pacco e mandate al riciclo.

Per caratterizzare l'intero pacco batterie o le singole celle e poterne stimare le prestazioni attuali e future si utilizzano diversi approcci, da quelli statistici (differenza di comportamento tra una singola cella e il comportamento medio delle altre) ai modelli elettrochimici, quelli circuitali equivalenti, fino ai sistemi di apprendimento ed alla definizione di appositi indici di caratterizzazione e prestazione (stato di carica, stato di salute). Le grandezze utilizzate per quantificare i parametri dei modelli sono quelle misurate dal BMS (tensione di cella, corrente, temperatura) e quelle ricavate da una loro elaborazione (resistenze, capacità ecc.): le grandezze di interesse possono essere ricavate tramite test specifici o estrapolandole, con delle procedure, dalle misure eseguite on line durante il normale funzionamento del sistema di accumulo.

Nei lavori presentati da Enea per la ricerca di sistema ([1], [7]) si sono analizzati gli andamenti di alcune grandezze caratteristiche (tensione, capacità, resistenza interna, rendimento Amperometrico e energetico nei cicli di test) mettendoli in relazione al decadimento delle prestazioni della singola cella: si è cercato, per la chimica assegnata, di vedere quali grandezze potessero essere indicative, con la loro variazione, dell'invecchiamento della cella o servire come 'spia' di eventuali problemi di sicurezza.

L'approccio adottato è stato o quello della parametrizzazione di un modello circuitale equivalente della cella con lo studio successivo della variazione dei parametri con il numero di cicli, o quello legato alle analisi del comportamento di una singola grandezza in condizioni predefinite (es tensione a vuoto) al variare del numero di cicli.

3.1.1 Modello equivalente di una cella/batteria

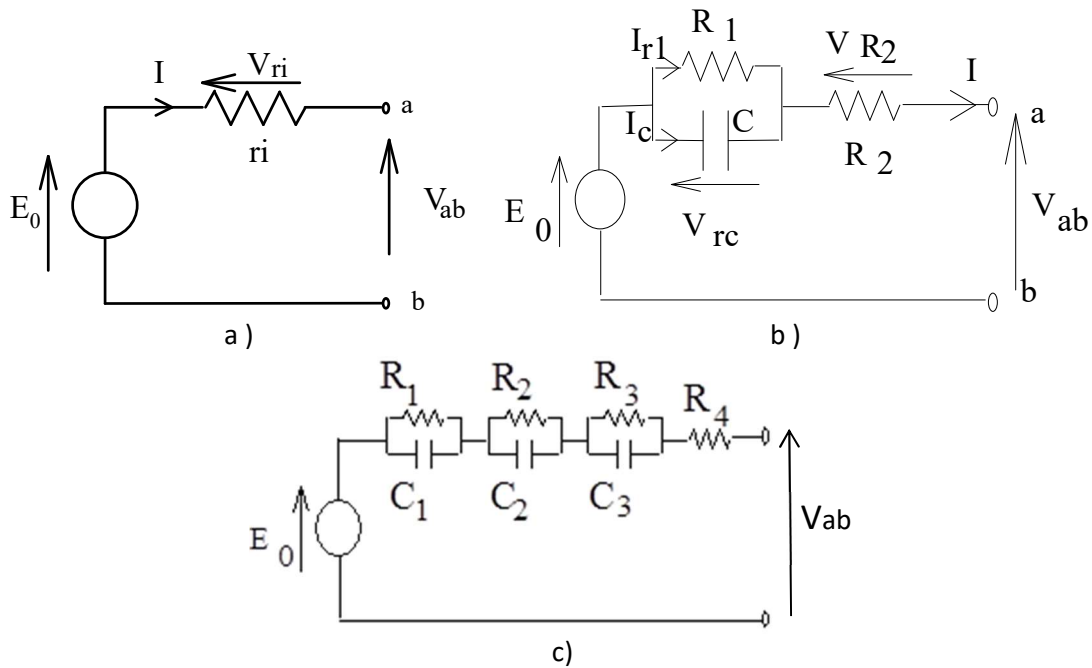


Figura 3.2 Diverse formulazioni di modelli di batteria
a) Stazionario b) Dinamico c) Dinamico con più costanti di tempo

In Figura 3.2 sono rappresentati tre diverse rappresentazioni circuitali che possono essere utilizzate per schematizzare una cella elementare o una batteria: in esse i valori delle resistenze o delle capacità e quello della tensione a vuoto sono funzione dello stato di carica e nel caso dei parametri resistivi e capacitivi possono essere anche espressi in funzione del verso della corrente (carica/scarica).

Lo schema in Figura 3.2a) non è in grado di rappresentare la risposta dinamica della batteria, al contrario le rappresentazioni in 3.2b) e 3.2c) posseggono una o più costanti di tempo che permettono di seguirla nella scala temporale di interesse: in generale il numero di rami RC da mettere in serie ed il modo di calcolarne i valori sono funzione della dinamica in studio.

Come detto i valori delle grandezze rappresentate in Figura 3.2 dipendono dallo stato di carica della cella, il quale indica la frazione di carica elettrica che la batteria può erogare in funzione o della sua capacità nominale o della capacità effettiva.

$$(3.1) \quad SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_{nom}} = 1 - \frac{\int i dt}{C_{nom}}$$

$$(3.2) \quad SOC = 1 - \frac{Q_e}{C_{eff}} = 1 - \frac{\int i dt}{C_{eff}}$$

Per il seguito del lavoro, coerentemente con quanto esposto in [1] si farà sempre riferimento alla capacità effettiva e non a quella nominale.

La resistenza r_i della rappresentazione in Figura 3.2a) può avere vari significati in funzione del modo in cui viene calcolata: in generale le norme fanno riferimento al rapporto tra una differenza di tensioni ed una differenza di correnti, con i valori di tensione e corrente relativi a due determinati istanti di tempo.

In Figura 3.3 si considera la risposta in tensione di una cella/batteria quando questa è stata sottoposta ad un gradino di corrente che si estingue all'istante t^* , è possibile considerare gli istanti t^*+1 s e t^*+180 s ed identificare un valore di resistenza ad essi associati.

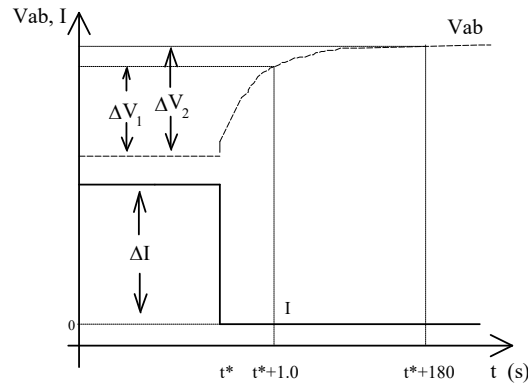


Figura 3.3 Calcolo della R_i per il modello Eo- R_i di batteria

Se si vuole utilizzare la resistenza come parte di un modello pseudodinamico di batteria è possibile scegliere i due istanti in funzione della dinamica che interessa, per esempio in molte applicazioni di trazione si potrebbero stabilire come punti t^* , istante di estinzione del gradino, e t^*+1 s..

In forma più generale fissato un istante t^* ed un delta temporale t_s sarà:

$$(3.3) \quad R_i(t_s) = \frac{V_{ab}(t^* + t_s) - V_{ab}(t^*)}{\Delta I}$$

Si ricorda che in [1] è stata presentata una definizione alternativa di resistenza legata alle perdite Joule misurate su un ciclo di carica/scarica standard. Il modello stazionario costituisce una rappresentazione di prima approssimazione che può essere raffinata considerando l'introduzione di uno o più rami RC parallelo messi in serie alla r_i , che in questo caso assume un significato fisico preciso.

Con riferimento al modello di Figura 3.2b) si consideri il sistema a riposo, ovvero non ci sia, da un tempo 'infinito', circolazione di corrente, si misuri la V_{ab} ai capi della batteria, che sarà quindi pari alla tensione a vuoto E_o , ed ad un istante t^* si applichi un gradino di corrente e si registri la conseguente risposta in tensione: si otterrà un andamento che permette di caratterizzare tutti i parametri resistivi e capacitivi del modello, come mostrato in Figura 3.4.

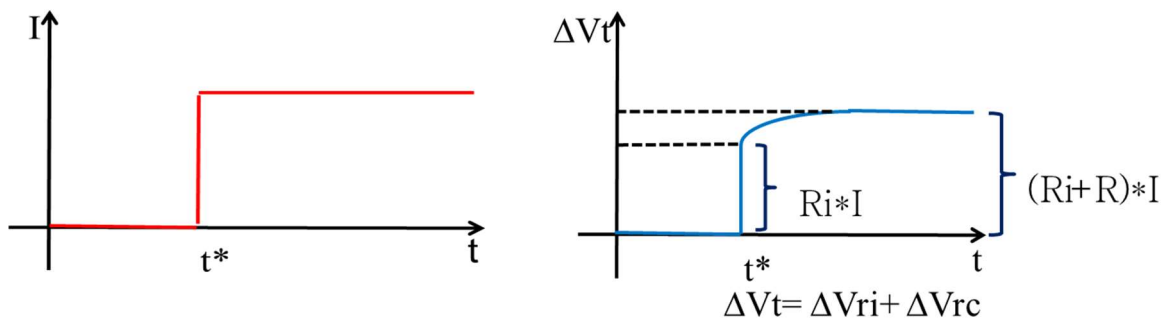


Figura 3.4 Risposta a gradino di corrente di una batteria e caratterizzazione dei parametri del modello RC

Nella figura è evidenziata la risposta in tensione al gradino ideale di corrente, che è caratterizzata da un corrispondente gradino di tensione e un successivo aumento graduale della stessa.

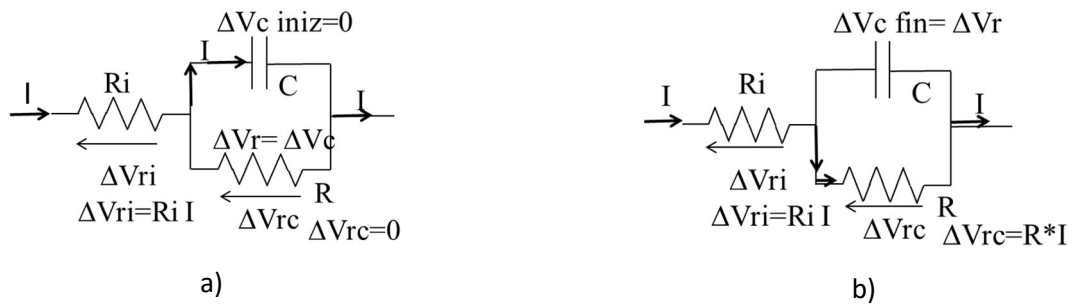


Figura 3.5 Condizioni iniziali (a) e finali (b) dei rami del modello RC nella risposta a gradino

Con riferimento allo schema di Figura 3.2b) e alle condizioni iniziali e finali mostrate in Figura 3.5 a) e b) si ha che all'istante $t=t^*$ la tensione iniziale del condensatore del ramo RC è pari a zero, di conseguenza la corrente attraverserà il condensatore e la ddp rilevabile dall'esterno sarà pari a $V_{ab}=E_0-R_i \cdot I$, al contrario, dopo un tempo 'infinito' la capacità sarà carica, e di conseguenza la caduta di tensione sarà legata ai soli valori di R_i ed R_c , $V_{ab}=E_0-(R_i+R_c) \cdot I$.

Una volta ricavati i valori delle resistenze del modello di Figura 3.2b) è possibile definire la capacità considerando il tempo di salita ed assestamento della V_{ab} in relazione alla risposta a gradino:

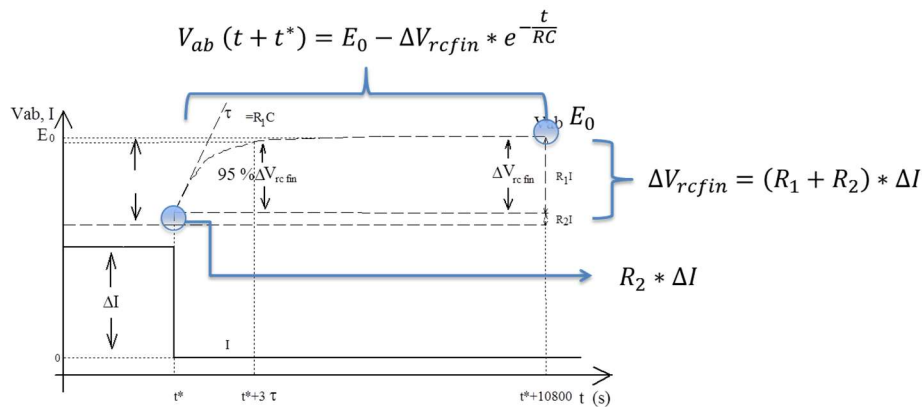


Figura 3.6 Caratterizzazione completa della risposta a gradino nel modello ad una dinamica

Si osserva che nella rappresentazione presentata la resistenza serie R_i rappresenta la resistenza ohmica della batteria, assume quindi un preciso significato fisico.

Quanto visto può essere generalizzato ad un modello con più rami RC, che permette di raffinare la rappresentazione della risposta dinamica del sistema.

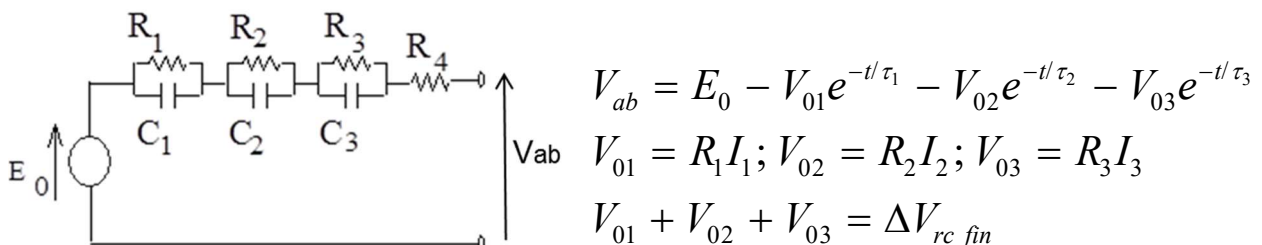


Figura 3.7 Modello RC generalizzato: caso a tre rami

In Figura 3.8 viene generalizzato quanto già visto in Figura 3.6.

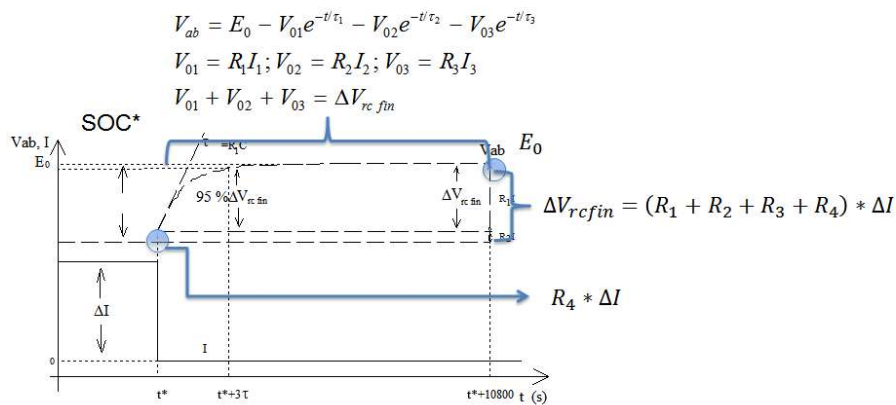
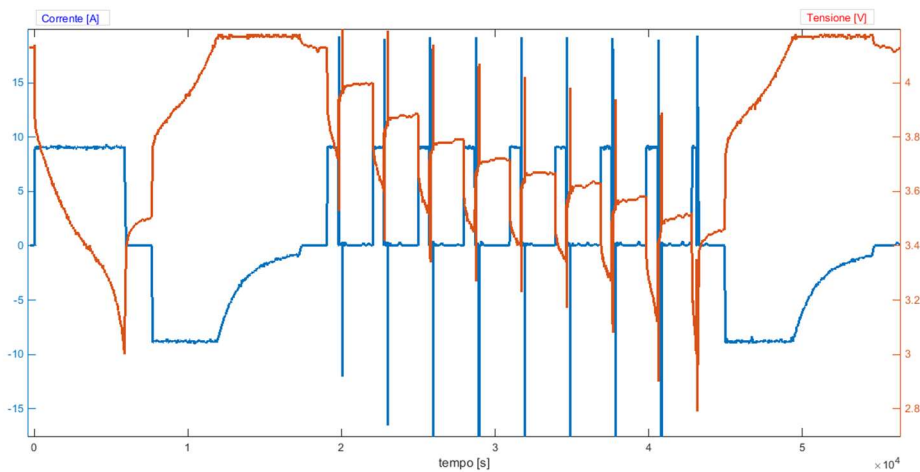


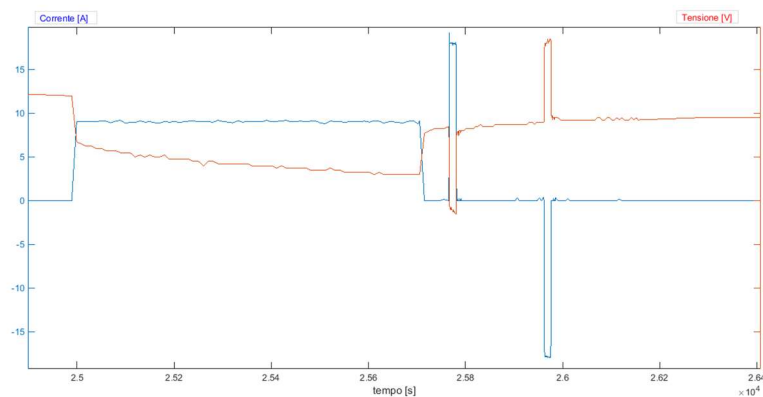
Figura 3.8 Caratterizzazione dei tre rami del modello RC

Anche in questo caso rimane valida la considerazione sulla resistenza serie, che è sempre quella ohmica della batteria.

La Figura 3.9 mostra un test completo per il rilievo dei parametri del modello proposto, esso è costituito da una scarica e ricarica standard, che permette di valutare il valore della capacità effettiva della batteria, e da una sequenza di scariche a 0.5 C della durata di 20 minuti, pari quindi al 10% della capacità nominale della batteria, seguite da due 'impulsi' di corrente ad 1 C della durata di 30 s, uno in scarica ed uno in carica: in figura la corrente positiva è erogata dalla batteria, la negativa è in ricarica.



a)



b)

Figura 3.9 Test per il rilievo dei parametri dei modelli circuitali di batteria a) test completo b) dettaglio di una fase

Con un test simile è possibile valutare tutti i parametri di interesse per il modello circuitale. Nei prossimi sviluppi della ricerca di sistema si approfondirà il tema della stima dei parametri del modello eseguita non su una prova standard, ma durante il normale funzionamento del sistema di accumulo, attività che sarà svolta dall'Università di Pisa.

3.1.2 Analisi in frequenza della impedenza di cella

In elettrochimica è possibile caratterizzare completamente una cella eseguendo su di essa una analisi dell'impedenza al variare della frequenza, tramite questa tipologia di analisi è possibile anche seguirne il degrado. In [3] per esempio è riportato il caso di due celle in cui l'elettrodo positivo è costituito da $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ed il negativo da grafite, con una capacità nominale di 35 Ah ed una tensione di 3.7 V: le celle vengono invecchiate tramite cicli di scarica a corrente costante e su di esse viene eseguita periodicamente una analisi in frequenza, i risultati sono i seguenti.

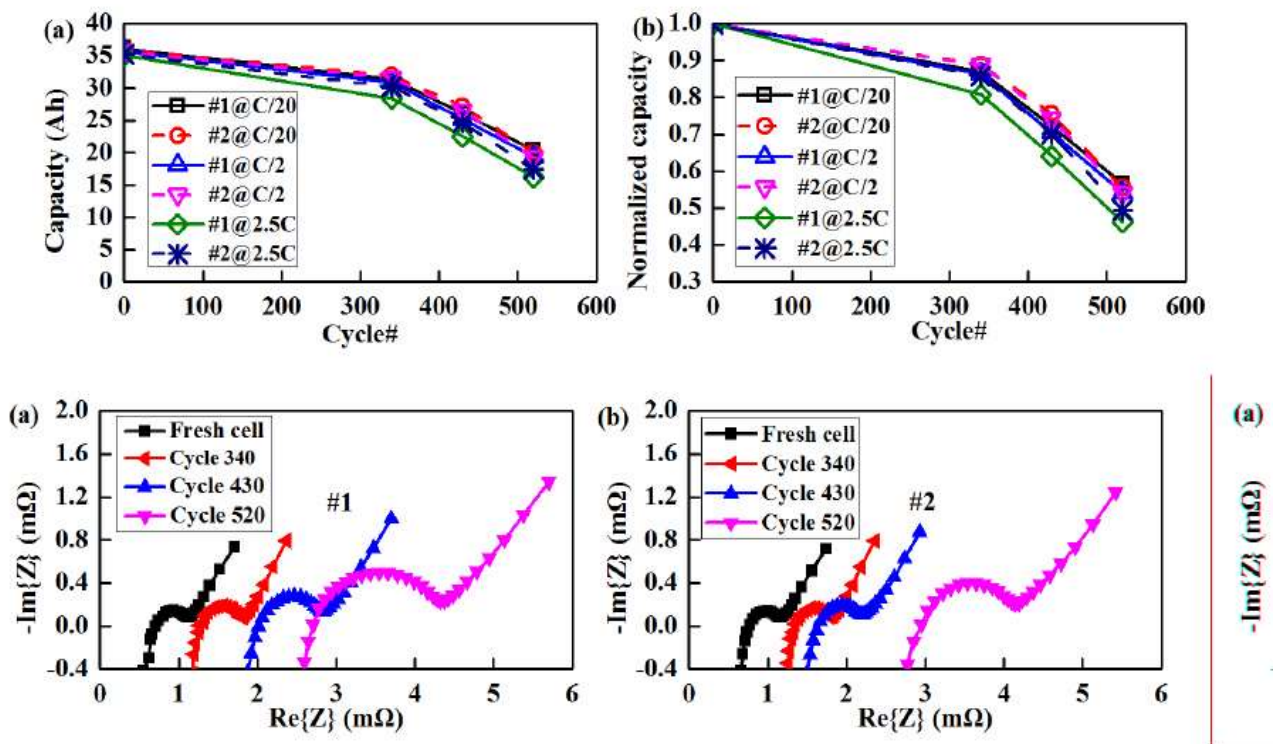


Figura 3.10 Invecchiamento di celle al litio e corrispondente analisi in frequenza [3]

L'analisi in frequenza è un metodo di indagine raffinato, ma richiede tempi lunghi di realizzazione ed una strumentazione molto costosa e che può operare solo su una singola cella, per questo motivo in [1] viene proposto un metodo alternativo di analisi di impedenza che può essere realizzato in officina/laboratorio sottoponendo il pacco batterie a dei gradini di corrente a frequenza variabile e analizzando l'evoluzione della risposta transitoria: le frequenze dei gradini saranno stabilite di volta in volta in base alla chimica ed alle dinamiche di interesse per l'applicazione considerata.

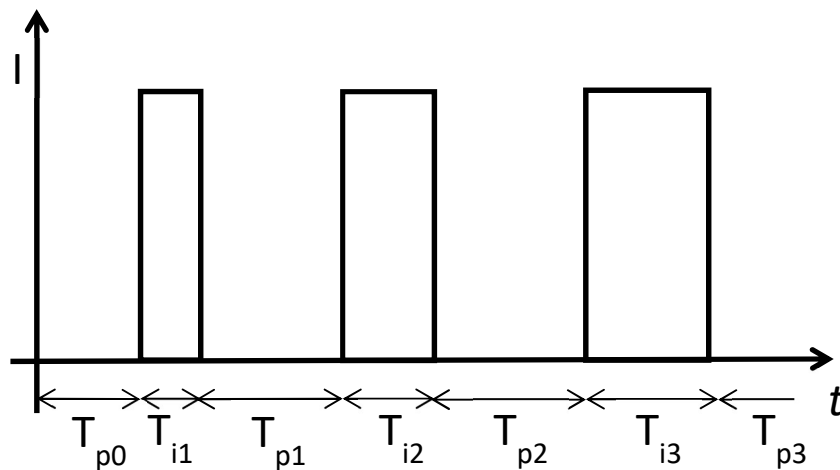


Figura 3.11 Impulsi di corrente a frequenza variabile

Se questa soluzione è da una parte la più semplice da considerare per gli attuali sistemi di accumulo, dall'altra è anche la tecnica più limitata e grossolana che si possa considerare: per questo la ricerca si sta muovendo verso una concezione di celle elementari che siano equipaggiate, sin dalla nascita, con sensori interni in grado di monitorare parametri come la concentrazione di determinate sostanze chimiche.

In particolare Enea si sta orientando con altri partner [4], sullo sviluppo di un sensore che inietta nella cella, durante il normale funzionamento, una piccola corrente di forma sinusoidale che si va a sovrapporre alla corrente richiesta dal carico: nella ipotesi di linearità, che è accettabile per piccole perturbazioni (ordine milliampere su una cella che lavora anche con centinaia di Ampere) la risposta della cella sarà la sovrapposizione tra la tensione che si avrebbe nel normale funzionamento ed una componente sinusoidale legata alla impedenza interna.

Il sensore è in grado di isolare la componente sinusoidale e ricavare l'impedenza corrispondente a quella frequenza di lavoro, successivamente cambia la frequenza e prosegue la scansione: il principio di lavoro è schematizzato in Figura 3.12.

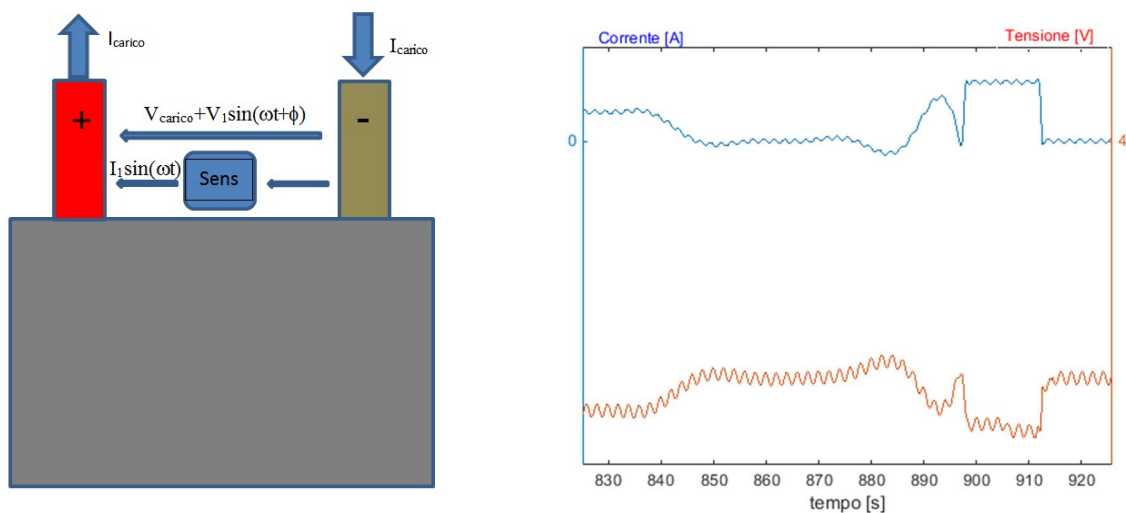


Figura 3.12 Sensore per il rilievo dell'impedenza – principio di funzionamento

3.1.3 Indicatori di stato

In [1] sono state introdotte le diverse formulazioni dell'indicatore dello stato di salute (SOH) delle celle, oltre a questo sono stati analizzati gli andamenti di alcune grandezze caratteristiche della cella allo scopo di evidenziare una eventuale correlazione tra di esse e l'invecchiamento o la perdita di affidabilità del componente. Si è poi suggerita l'idea di definire oltre all'indicatore dello stato di salute una funzione o un metodo per stimare la perdita di affidabilità di una cella/batteria che non mostri sintomi di invecchiamento, ma abbia comunque subito degli abusi. Data l'importanza di temi come la stima della carica/energia residua durante l'impiego di una batteria, quella della capacità residua, dell' invecchiamento e della valutazione della sicurezza nell'utilizzo, la ricerca si concentra sull'introduzione di appositi indici che permettano di valutare istante per istante le condizioni della stessa.

In diversi casi la formulazione di questi indici non è univoca, ma viene differenziata in funzione degli impieghi che si prevede che la batteria debba assolvere: per esempio in un impiego di potenza ha più significato considerare i valori della resistenza interna che la capacità residua, in uno di regolazione veloce conta anche l'impedenza interna per definire la risposta dinamica e così via.

Alcuni degli indici che si trovano in letteratura sono i seguenti [5]:

- SOC=State of Charge
- SOE=State of Energy
- SOF=State of Function
- SOH=State of Health
- SOS=State of Safety

Lo stato di carica è stato definito precedentemente (3.1), (3.2), lo stato di energia è il corrispondente riferito all'energia estraibile dalla batteria

$$(3.4) \quad SOE = 1 - \frac{E_e}{E_{nom}} = 1 - \frac{\int v i dt}{E_{nom}}$$

Lo stato di funzionamento è legato alla possibilità da parte della cella/batteria di erogare o assorbire potenza, tra le definizioni proposte in letteratura si sottolinea la seguente [6]:

$$(3.5) \quad SOF = \frac{P(t) - P_d}{P_{max} - P_d}$$

In esso P_{max} è la massima potenza disponibile quando la cella presenta la massima capacità nella sua vita ed è a SOC=1, P_d è la potenza richiesta dal carico e $P(t)$ quella effettivamente fornita all'istante t.

Lo stato di salute è un indice fondamentale per definire le prestazioni e la sicurezza della batteria, ed è l'indicatore che può essere utilizzato, nel caso di utilizzo in Second Life, per determinare il ritiro sia dalla prima che dalla seconda applicazione: in [1] sono state introdotte diverse definizioni alternative di questa grandezza.

$$(3.6) \quad SOH = \frac{C_i}{C_0} * 100$$

$$(3.7) \quad SOH = \frac{R_i}{R_0} * 100$$

$$(3.8) \quad SOH = \frac{Z(j\omega^*)_i}{Z(j\omega^*)_0} * 100$$

$$(3.9) \quad SOH = \frac{R_{eol} - R_i}{R_{eol} - R_0} * 100$$

Nelle (3.6)-(3.9) con il pedice 0 si indica il valore nominale delle grandezze, con *i* il valore attuale e con *eol* quello stabilito per il fine vita.

Le diverse definizioni fanno riferimento, come si è detto, a diverse possibili applicazioni delle celle in esame. In [6] viene anche proposta la seguente formulazione di stato di salute

$$(3.10) \quad SOH = \frac{V(t) - V_d}{V_{lim} - V_d}$$

Dove *V(t)* è la tensione richiesta in quel momento dall'applicazione *V_d* la tensione minima che permette di erogare la potenza richiesta e *V_{lim}* la minima fornita dalla batteria in condizioni di funzionamento nominali.

Lo stato di sicurezza (SOS) non può essere introdotto in questo modo: esso fa riferimento a considerazioni strettamente legate alla chimica in esame, in particolare come esempio si può fare riferimento alla trattazione esposta in [6]. In questa sede si vuole proporre un metodo alternativo di stima del rischio di utilizzo di una cella, una funzione di sicurezza che tenga memoria sia del degrado naturale della cella (SOH) che di eventuali abusi che possa aver subito, dove come abusi vengono considerate delle condizioni di funzionamento esterne al range di utilizzo nominale, su questo si tornerà in seguito.

3.2 Test di vita di una cella – approfondimento dei risultati

In [2] sono stati presentati i risultati di un test di vita su celle al litio di tipo EIG da 20 Ah: le celle sono state sottoposte a diverse tipologie di stress (cicli di carica e scarica completi realizzati con correnti continuative e profondità di scarica diverse tra di loro) e dopo un intervallo predefinito (100 o 200 cicli) è stata eseguita su di esse una prova di carica e scarica standard, seguita da un test per la misura della resistenza come quello mostrato in Figura 3.9.

I risultati presentati in [2] sono stati rielaborati in [1] per approfondire il comportamento, al diminuire della capacità effettiva, delle grandezze caratteristiche della cella (resistenza, capacità, tensione) e di alcuni indicatori caratteristici di un ciclo (rendimento Amperometrico ed energetico per esempio).

Come già detto la differenza tra lo studio dell'invecchiamento e la valutazione dello stato di salute e di sicurezza (o pericolo) nell'utilizzo delle batterie è nel fatto che nel primo caso si vuole valutare a priori la durata della batteria per un determinato ciclo di lavoro, informazione fondamentale per il progettista e per uno studio costi/benefici, mentre nel secondo caso si ipotizza di seguire le prestazioni delle singole celle durante il loro esercizio e monitorare per ognuna una serie di parametri che ne restituiscano le condizioni di salute/degrado.

L'idea seguita da Enea è da una parte quella di definire indicatori del degrado di cella che possano essere stimati durante il normale funzionamento del un sistema di accumulo, dall'altra di eseguire semplici test periodici o su consiglio del BMS stesso che permettano di rilevare con precisione le stesse grandezze: le grandezze considerate non sono solo legate ai parametri caratteristici della cella (Capacità, resistenza

interna), ma anche alle sue prestazioni su un ciclo determinato (rendimento, potenza fornita), con questi test si reinizializza il BMS.

3.2.1 Resistenza

In [1] erano state proposte diverse definizioni per la resistenza serie di un modello come quello di Figura 3.2a), si è verificato che i risultati ottenuti erano in tutti i casi poco adatti a definire un parametro che permettesse di anticipare l'invecchiamento della cella, come si vede, per esempio, in Figura 3.13.

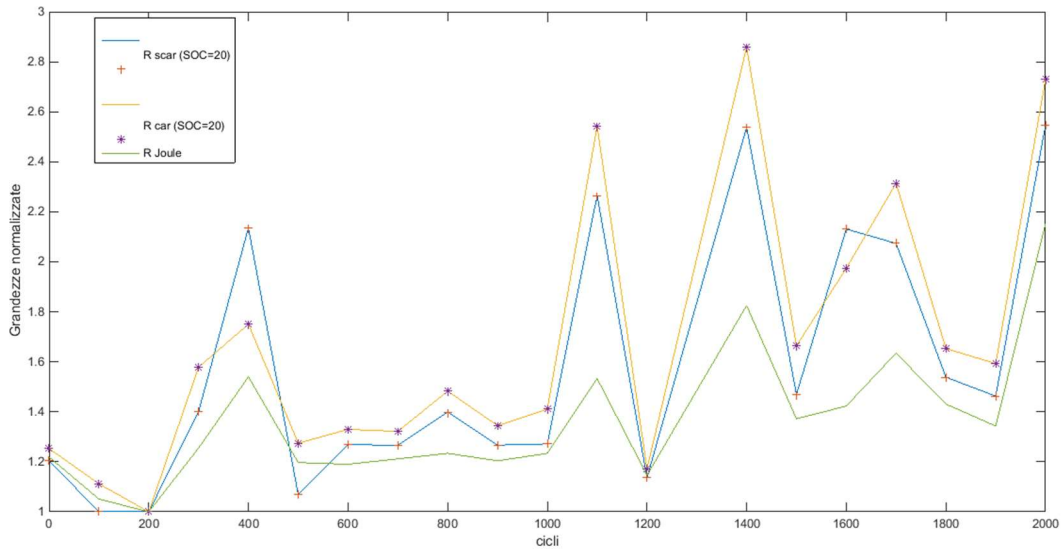


Figura 3.13 Resistenze della cella B1 normalizzate in scarica e carica a SOC=20 e resistenza Joule

Una analisi successiva alla stesura del report delle modalità di prova e di rilievo della resistenza fa pensare che tra una prova e l'altra siano cambiate le condizioni di misura e di conseguenza i risultati ottenuti non siano significativi.

In Figura 3.14 si mostrano gli andamenti della resistenza ohmica in carica e scarica della cella in prova, calcolata come descritto nelle Figure 3.4-3.5-3.6, in questo caso per diversi valori dello stato di carica: la figura permette quindi di apprezzare la precisione della misura ottenuta nelle singole prove, in quanto in esse il valore della R_{Ω} è comunque poco variabile, se ne deduce che occorrerà riconsiderare il problema nelle prossime prove.

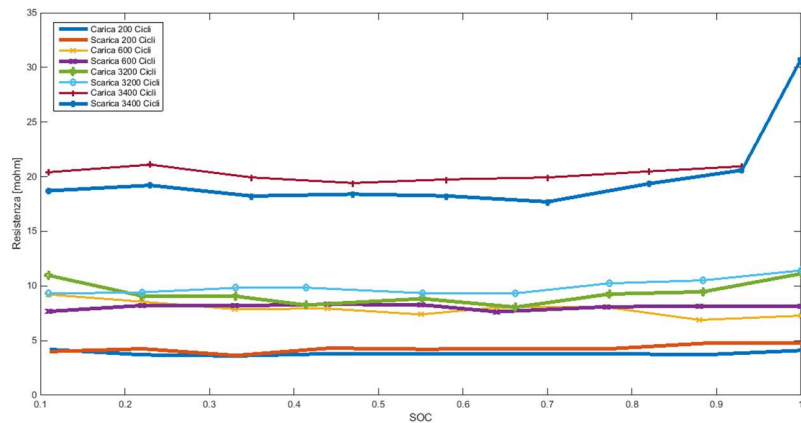


Figura 3.14 Resistenze della cella B1 in carica e scarica a diversi valori del SOC e cicli di lavoro

3.2.2 Tensione

In [1] è stato mostrato come, per la chimica in esame, la tensione misurata ai capi della cella sia un ottimo indicatore dell'invecchiamento della stessa: per farlo è stata ideata una rappresentazione grafica che mostra l'andamento in carica e scarica della tensione durante l'esecuzione di un ciclo standard posto in relazione al SOC effettivo (riferito alla capacità effettiva e non nominale) misurato in quella prova.

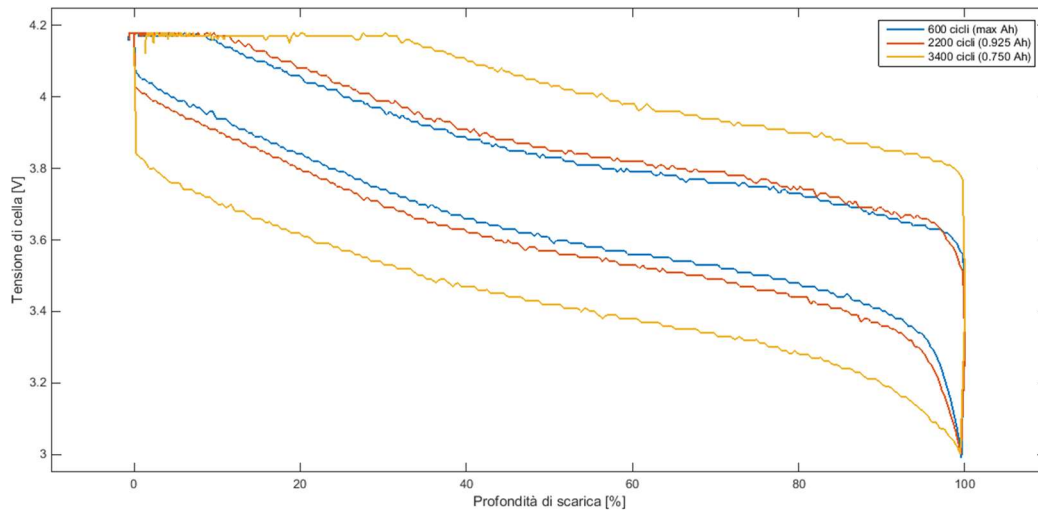


Figura 3.15 Cella B1, tensioni di cella in funzione della profondità di scarica e del numero di cicli

La Figura 3.15 mostra come, con l'invecchiamento della cella, la differenza tra la tensione misurata in carica e quella in scarica tenda ad aumentare, e quindi aumenti l'area occupata dalla curva chiusa.

In [1] è stata eseguita anche una comparazione delle curve di tensione ottenute su due celle distinte, della stessa tipologia, invecchiate in modo diverso ma che presentino capacità residua simile.

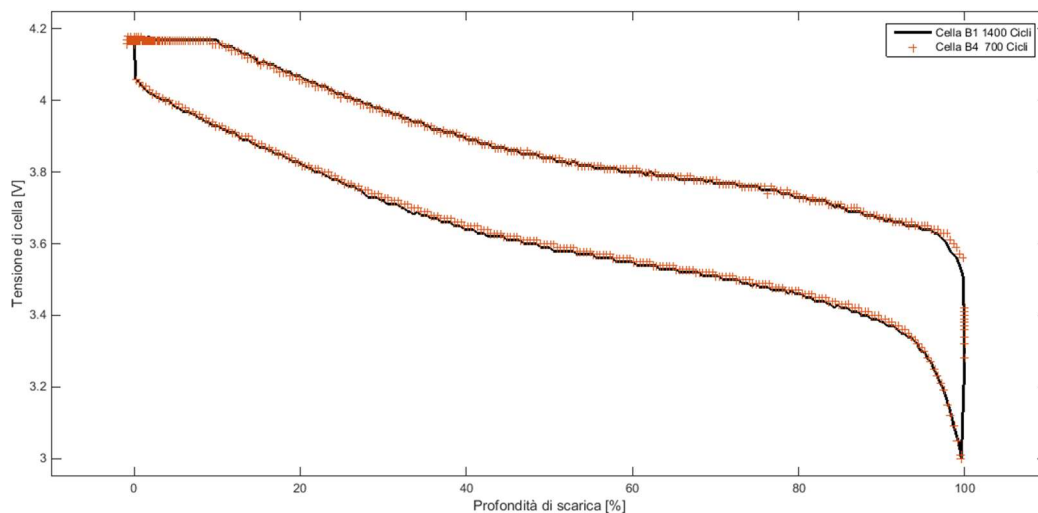


Figura 3.16 Andamento delle tensioni nei test B1=1400 cicli B4=700 Cicli in funzione dello SOC

La Figura 3.16 mostra la comparazione dei risultati per un caso specifico, ma in [1] si vede come anche in altri casi gli andamenti ottenuti siano sovrapponibili.

In Figura 3.9 b) è mostrato il tempo di pausa che segue ai due impulsi utilizzati per misurare le resistenze in carica e scarica: dopo una pausa di 2-3 h la V_{ab} ai capi della cella è stabile e coincide con la E_0 a vuoto del

modello circuitale equivalente, l'andamento per la cella B1 in funzione del numero di cicli di invecchiamento è riportato di seguito

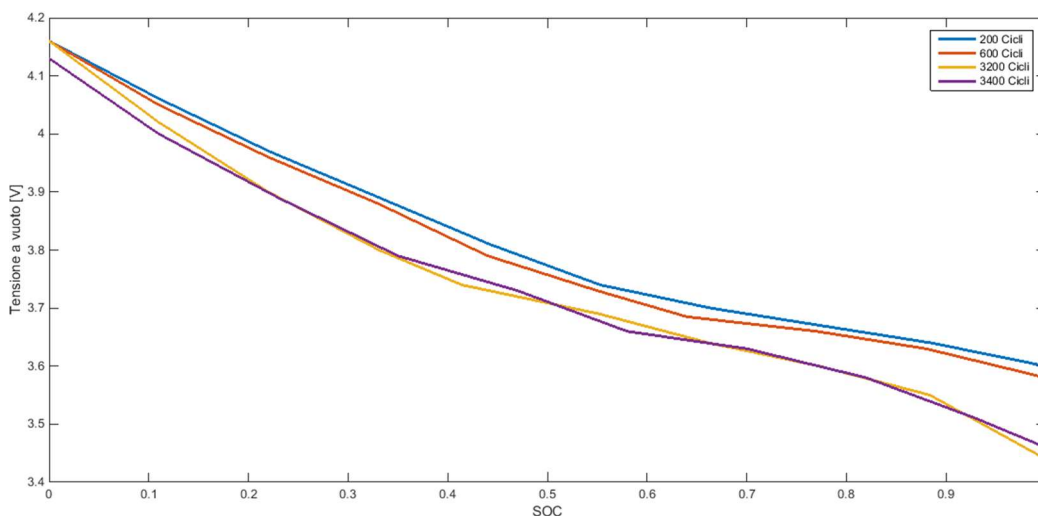


Figura 3.17 Andamento della tensione a vuoto della cella B1 in funzione del SOC e del numero di cicli

La figura conferma come la tensione ai capi della cella sia un ottimo indicatore del suo stato di salute o invecchiamento: a completamento di questa osservazione in Figura 3.18 viene presentato il valore della capacità residua della cella B1 relazionata al valore di E_0 calcolato a SOC=0.5 .

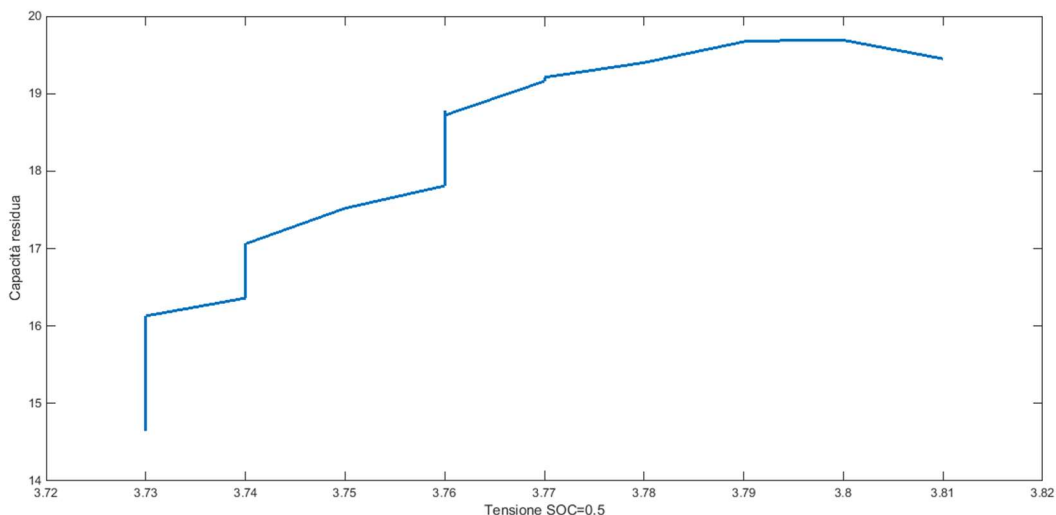


Figura 3.18 Capacità residua della cella B1 in funzione della tensione a vuoto a SOC=0.5

3.2.3 Potenza

La Figura 3.19 mostra come, applicando il teorema dell'adattamento alle rappresentazioni circuitali di Figura 3.2 sia possibile calcolare la massima potenza erogabile da una cella/batteria: all'istante $t=0$ in cui viene chiuso l'interruttore T l'unica resistenza incontrata dalla corrente è R_2 (la resistenza ohmica della cella) perché i rami RC parallelo sono in cortocircuito, di conseguenza chiudendo il circuito esterno su una resistenza pari ad R_2 si ottiene il massimo trasferimento possibile di potenza.

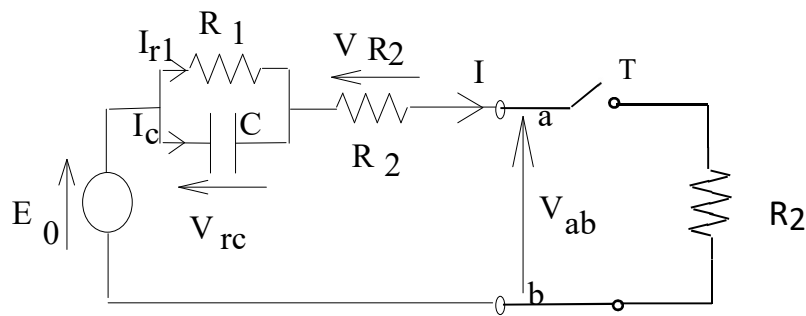


Figura 3.19 Massima potenza trasmissibile dalla cella

Con la rappresentazione di Figura 3.19 il valore della potenza è facilmente calcolabile:

$$(3.11) \quad P_{max} = \frac{E_0^2}{2 * R_2}$$

La Figura 3.20 mostra l'andamento della massima potenza erogabile dalla cella in funzione del SOC e del numero di cicli di invecchiamento.

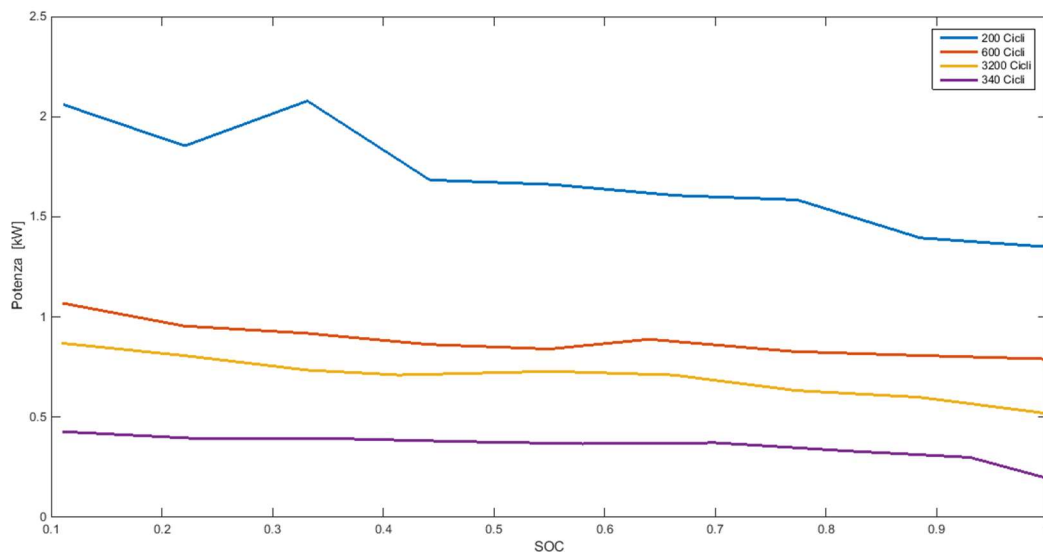


Figura 3.20 Massima potenza erogabile in funzione del SOC e del numero di cicli

Nonostante i limiti sulla misura della resistenza di cui si è parlato precedentemente si osserva come la potenza massima erogabile possa costituire un indice affidabile dell'invecchiamento della cella e delle prestazioni da attendersi su di un ciclo di lavoro.

3.2.4 Grandezze riferite al ciclo di prova - rendimenti

Le grandezze finora trattate sono caratteristiche della cella, è possibile però considerare come indicatori anche grandezze riferite ad un particolare ciclo di test dell'accumulo, per esempio quello standard: due di esse sono i rendimenti Amperometrici ed energetici. In [1] si è mostrato come essi siano indicatori affidabili dello stato della cella e di una possibile situazione di pericolo nell'utilizzo della stessa.

In Figura 3.21 si vede come, nonostante l'invecchiamento della cella, il rendimento Amperometrico tende a rimanere unitario.

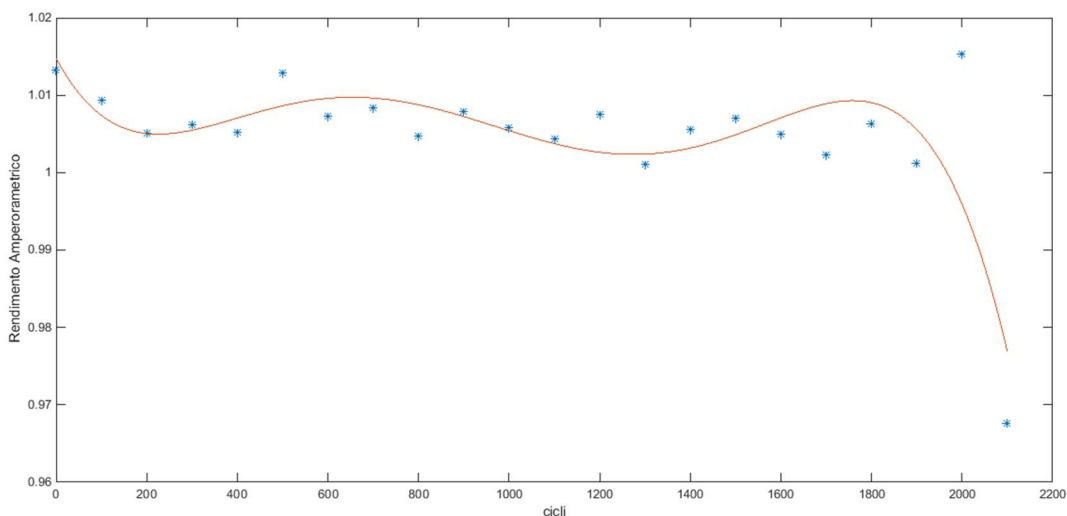


Figura 3.21 Rendimento Amperometrico per la cella B1

Se, durante il normale funzionamento o in un test specifico, il BMS dovesse rilevare che il valore del rendimento Amperometrico di una cella scende sotto una soglia predefinita (es. 0.85) questo sarebbe un segnale di pericolo e la cella andrebbe ritirata dal pacco.

La Figura 3.22 mostra invece come il rendimento energetico sia un buon indicatore della perdita di capacità della cella, in essa i dati sono interpolati tramite polinomi ai minimi quadrati.

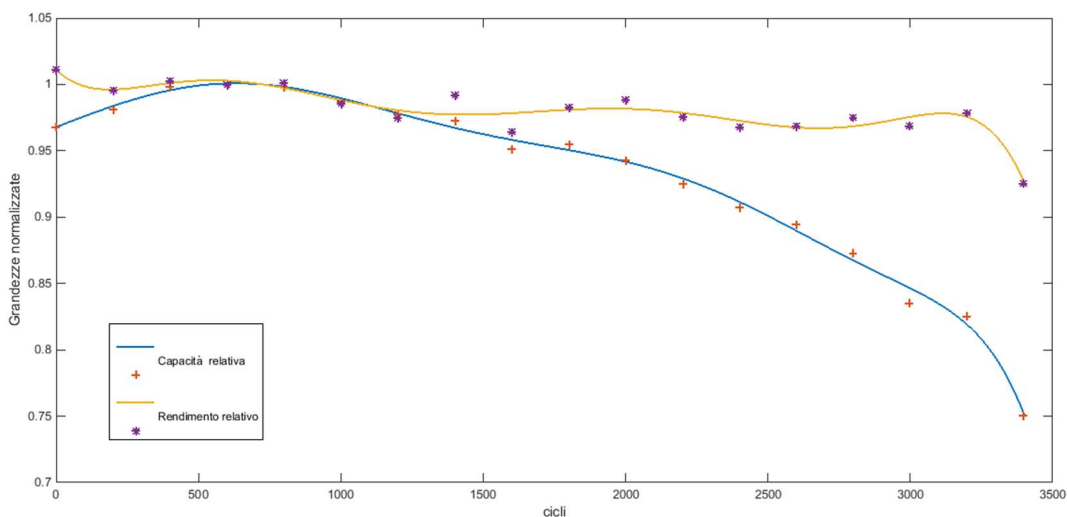


Figura 3.22 Andamento normalizzato delle capacità e dei rendimenti

3.3 Gestione di un pacco batterie

Con le informazioni raccolte finora è possibile ipotizzare una strategia per la definizione di funzioni che permettano al BMS di un pacco batterie formato da celle nuove, di individuare quali di esse non siano più adatte alla loro funzione iniziale, ma siano adatte comunque a lavorare in una seconda applicazione, e quali invece possano presentare eventuali futuri problemi di sicurezza e vadano quindi scartate dal pacco batterie ed inviate al riciclo. Per la seconda applicazione si ipotizza che il BMS utilizzato sia gemello di quello della prima, e possa ricevere la 'storia' della cella, ed applicare gli stessi criteri di stima della vita residua o

della necessità di inviare le celle a fine vita. Le funzioni di cui si parla andrebbero preferibilmente definite come indici variabili tra 1 e 0, in modo che la loro lettura da parte del BMS o di un operatore sia immediata. L'idea che ci si propone nella analisi del comportamento delle batterie è di lavorare a due livelli: uno relativo alla singola cella ed uno al comportamento della stessa cella rispetto all'insieme del pacco batterie, comportamento inteso come deviazione delle grandezze misurabili o calcolabili rispetto alla media di quelle analoghe misurate per le altre celle.

Il pacco batterie viene assemblato come mostrato in Figura 3.1 con celle idealmente identiche tra di loro, nella realtà il costruttore fornisce le tolleranze di lavorazione accettate su ogni singola cella.

Idealmente nel normale funzionamento del pacco tutte le celle lavorano nelle stesse condizioni di temperatura e corrente, nella realtà, a causa delle tolleranze di lavorazione da una parte e delle caratteristiche geometriche del sistema e fisiche dell'ambiente che lo ospita dall'altra, si avranno degli squilibri di temperatura e tensione tra i vari componenti, inoltre la differenza delle impedenze interne si tradurrà in una differenza di valore delle correnti idealmente identiche che percorrono le celle poste in parallelo. Il BMS registra le tensioni di tutte le celle del pacco, delle temperature campione che indicano la temperatura media di un gruppo di celle e la corrente che percorre i gruppi di celle messe in serie.

La Figura 3.23 è solo indicativa di quello che potrebbe rilevare il BMS misurando le tensioni di ogni cella e ricavando la distribuzione delle stesse (che nella realtà sarebbe un istogramma ndr).

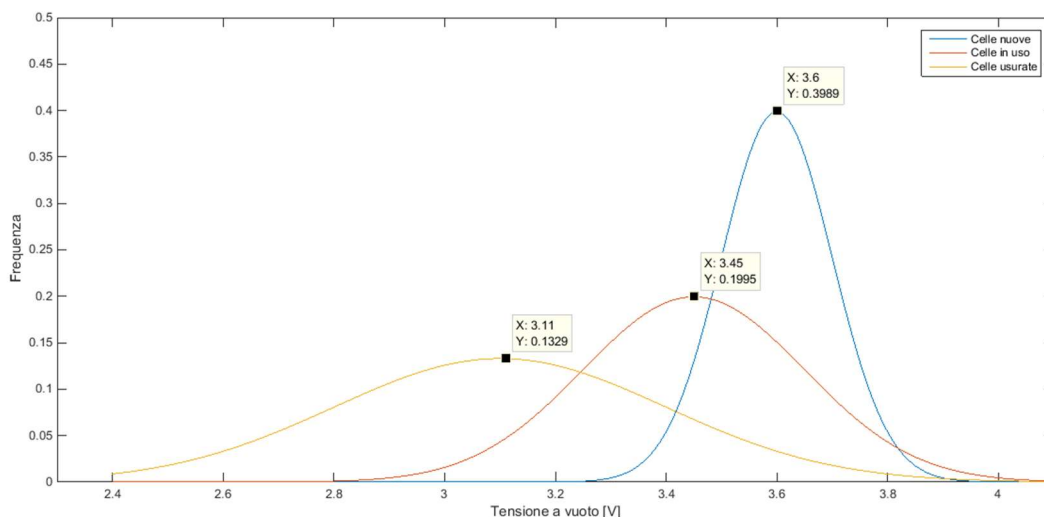


Figura 3.23 Ipotesi di distribuzione di tensione a vari invecchiamenti del pacco batterie

Ipotizzando per esempio di misurare la tensione a riposo ad un SOC definito quello che avverrà con l'usura sarà che, coerentemente con quanto visto precedentemente, il valore medio della tensione scenderà e lo scostamento dei valori, causato dalla perdita di omogeneità delle caratteristiche del pacco, aumenterà.

3.3.1 Parametri caratteristici della cella

Dai test fatti è evidente che per una singola cella si possa definire un indice di invecchiamento legato alla tensione a riposo ed alla temperatura:

$$(3.12) \quad I_v = f(SOC, E_{oc}, T)$$

Ma la stessa cella potrebbe essere messa in relazione con le altre che compongono il pacco considerando quindi anche lo scostamento dalla media delle altre celle:

$$(3.13) \quad I_v = f(SOC, E_{oc}, T, \Delta E_{om})$$

La E_o viene misurata a riposo, ma lo scostamento di tensione, che dipende anche dalla differenza di impedenza di ogni singola cella dalle altre, può essere misurato in ogni istante e relazionato non solo con il valore medio del pacco, ma anche con la differenza di temperatura tra la cella e la media, che potrebbe influenzare il valore rilevato.

$$(3.14) \quad I'_v = f(V_c, \Delta V_m, \Delta T_m)$$

Con riferimento alle Figure 3.15, 3.17 e 3.18 si vede come sia possibile quantificare il degrado della cella in base alla tensione a riposo, e come durante il funzionamento, a parità di corrente, con l'invecchiamento aumenta il ΔV delle tensioni.

Se con la formulazione (3.12) è possibile studiare lo stato di salute della cella, con le (3.13) e (3.14) si dispone di un criterio aggiuntivo che può servire per selezionare le eventuali celle da escludere dal pacco anche per motivi di sicurezza oltre che per un secondo utilizzo.

Come detto ci sono diverse definizioni dello stato di salute di una cella le quali possono essere adottate in funzione dell'utilizzo che si prevede di fare delle batterie: per esempio nel caso di accumulo di energia sarà più importante la (3.6), per la regolazione di frequenza la (3.8) (che quantifica anche la velocità della risposta della batteria) per i picchi di potenza le (3.7) e (3.9), in generale si può anche adottare una media pesata di queste formulazioni:

$$(3.15) \quad SOH = \sum_{i=1}^n a_i SOH_i; \quad \sum_{i=1}^n a_i = 1$$

Laddove si devono introdurre parametri come la resistenza, la potenza o la tensione di fine vita si può fare riferimento alle prestazioni richieste dal primo e dal secondo ciclo per cui si vogliono utilizzare le batterie, definendo, per esempio, la capacità e la potenza di picco richieste dalla seconda applicazione, ed utilizzando quei valori per parametrizzare le funzioni di SOH.

Per poter stimare le grandezze necessarie per caratterizzare lo SOH occorre o eseguire un test standard di carica e scarica o poter determinare, on line, durante il normale funzionamento del sistema, la capacità effettiva delle singole celle ed i parametri del circuito equivalente che si è deciso di adottare, questo secondo approccio verrà approfondito durante i prossimi anni di lavoro.

Per quanto concerne lo stato di funzionamento SOF indicato in (3.5) o la stima della potenza massima erogabile indicata in (3.11) si può procedere considerando la (3.3) e fissando un valore di t_s legato alla dinamica di interesse (per esempio per applicazioni automobilistiche potrebbe essere $0.1 \text{ s} \leq t_s \leq 1 \text{ s}$), a quel punto si fissa anche una variazione minima $\Delta i(t_s)$ minima sopra la quale calcolare la resistenza di cella e la conseguenze potenza di picco erogabile dalla stessa.

Come detto uno dei criteri di ritiro della cella dalla prima alla seconda applicazione può essere proprio quello della potenza di picco richiesta dal ciclo ed effettivamente erogabile, per questo motivo una valutazione continuativa dalle (3.11) costituisce sia un indice del degrado della cella che una utile indicazione per la fine della prima vita.

3.3.2 Prestazioni su ciclo

Considerando il funzionamento generico di un sistema di accumulo si potranno individuare almeno due istanti temporali nei quali il SOC, dopo essere variato, si riporta ad un determinato valore (per esempio un veicolo elettrico che parta la mattina con SOC=1 e venga ricaricato durante una pausa di funzionamento), come mostrato in Figura 3.24.

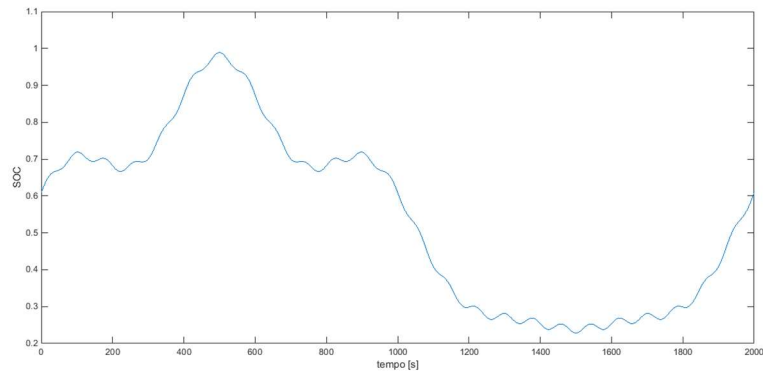


Figura 3.24 Generico ciclo ‘chiuso’ di funzionamento di un sistema di accumulo

L’intervallo temporale tra questi due istanti definisce un ‘ciclo’ nel quale calcolare grandezze quali la potenza di picco, i rendimenti energetici ed Amperometrici e stimare la capacità residua delle celle.

Per quanto riguarda il rendimento energetico, esso può essere utilizzato, in modo simile alla tensione, per definire lo stato delle celle, non in base al suo valore assoluto (che varia in funzione del ciclo di lavoro), ma ponendolo in relazione con il complesso degli altri: questo si può estendere anche al rendimento Amperometrico con la nota aggiuntiva che se le celle dovessero presentare una elevata autoscarica allora sarebbero poco affidabili.

Da quanto detto si evince che il BMS potrà operare durante il normale funzionamento del sistema di accumulo considerando grandezze istantanee, valori medi delle grandezze istantanee e grandezze riferite ad un generico ciclo di lavoro, inoltre esso potrà caratterizzare la singola cella rispetto a se stessa (acquisendo la serie storica dei valori delle tensioni a vuoto, a carico, delle resistenze ohmiche) e rispetto al complesso del sistema di accumulo.

3.3.3 Stato di abuso

In [6] viene introdotta e discussa in modo approfondito una funzione che definisce lo stato di sicurezza di una cella, o al contrario lo “stato di abuso” e ne viene sviluppato un calcolo per un caso specifico.

In questa sede si vuole proporre un metodo alternativo per quantificare l’abuso di una cella, con la conseguente possibile perdita di integrità della stessa.

La Figura 3.25 riporta le cause che portano ad un abuso di una cella o batteria e le possibili conseguenze, tra le quali si distinguono l’esplosione e l’incendio.

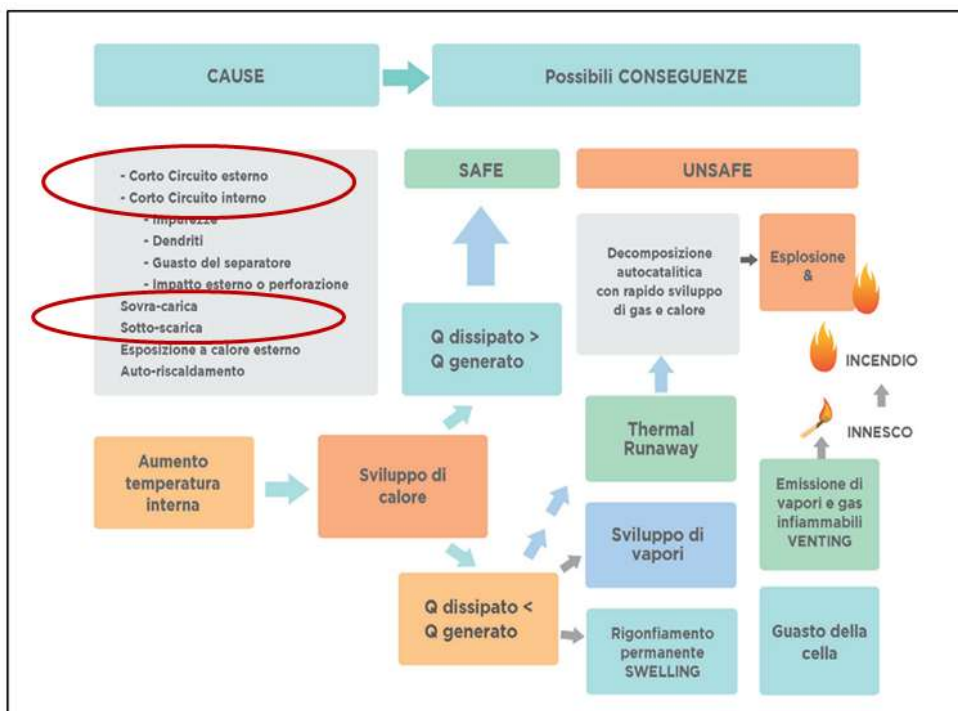


Figura 3.25 Cause di abuso su batterie e possibili conseguenze

In Figura 3.26 sono evidenziate le condizioni di funzionamento raccomandate per una cella EIG da 20 Ah, come quelle analizzate in [1] ed in [2].

Product General Specification		Operating Conditions	
Mechanical Characteristics		Charge Conditions :	
Model	C020	Recommended Charge Method	CC/CV
Length	217,0 ± 1 mm [excluding terminal]	Maximum Charge Voltage	4,15 V
Width	129,0 ± 1 mm	Recommended Charge Current	0,5 C Current
Thickness	7,2 ± 0,2 mm	Discharge Conditions :	
Weight	approx. 428 g	Recommended Voltage Limit for Discharge	3,0 V
Electrical Characteristics		Lower Voltage Limit for Discharge	2,5 V
Nominal Voltage	3,65 V	Maximum Discharge Current (Continuous)	up to 5 C Current
Nominal Capacity	20 Ah	Maximum Discharge Current (Peak < 10 sec)	10 C Current
AC Impedance (1 KHz)	< 3 mΩ	Operating Temperature :	
Specific Energy	174 Wh/Kg	Recommended Charge Temperature	0°C / + 40°C
Energy Density	370 Wh/L	Storage Temperature	-30°C / + 55°C
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 3.26 Condizioni di funzionamento operative di una cella EIG 20 Ah

Le condizioni operative sono relative agli intervalli di temperatura, corrente e tensione, oltre ad esse si può considerare un ‘sovraccarico’ legato all’assorbimento di una quantità di carica superiore alla nominale (che si traduce generalmente in una sovratensione ndr).

La probabilità di un malfunzionamento della cella aumenta con l’aumentare dell’invecchiamento ed a parità di capacità effettiva una cella pienamente carica (SOC=1) presenterà una probabilità maggiore di sviluppare una reazione di runaway di una scarica (SOC=0).

Il BMS si occupa di evitare che la cella lavori in condizioni di abuso, per farlo interviene sia limitando la corrente erogata ed assorbita che azionando appositi sistemi di raffreddamento, in caso estremo può aprire il circuito. Nonostante la presenza del BMS non si può escludere a priori che le celle si trovino in una condizione di abuso, per esempio che escano dall'intervallo ideale di tensione per un breve istante in risposta ad un picco di corrente o che si ritrovino surriscaldate per motivi legati a condizioni esterne di lavoro.

Viene quindi l'idea di definire una funzione che tenga traccia delle possibili condizioni di funzionamento in zona di abuso, anche transitorie, e della aumentata probabilità di guasto in relazione al degrado della cella.

In [6] è stato studiato un caso specifico: in questo lavoro si preferisce una impostazione diversa della scrittura e valutazione della funzione. L'idea di base è di creare una funzione composta da due parti distinte: una relativa al degrado accertato delle batterie, ed una relativa ad una fuoriuscita, anche temporanea, dalle condizioni ottimali di lavoro della cella.

La struttura proposta è la seguente:

$$(3.16) \quad SOS = \int_0^t f_{abuso}(v, i, T) dt + F(SOH(t))$$

Nella quale il termine $F(SOH)$ ha a sua volta una struttura del tipo:

$$(3.17) \quad F(SOH(t)) = a_{soh} * (1 - SOH(t))$$

Questa impostazione considera lo SOH variabile tra 1 e 0, ma in alcune definizioni esso può presentare valori maggiori dell'unità, ed in quel caso occorre adeguare la formulazione.

Per la parte di abuso si vuole costruire una funzione che presenti un valore nullo quando la cella lavora nelle normali condizioni operative per poi aumentare gradualmente di valore quando queste vengano violate.

Per esempio, considerando il caso dei limiti operativi in tensione, si può proporre una funzione del tipo:

$$(3.18) \quad \begin{aligned} f_{av}(t) &= a_{1v}(V_{cmin} - V_c(t))^{n_1} & V_c < V_{cmin} \\ f_{av}(t) &= 0 & V_{cmin} \leq V_c(t) \leq V_{cmax} \\ f_{av}(t) &= a_{2v}(V_c(t) - V_{cmax})^{n_2} & V_c(t) > V_{cmax} \end{aligned}$$

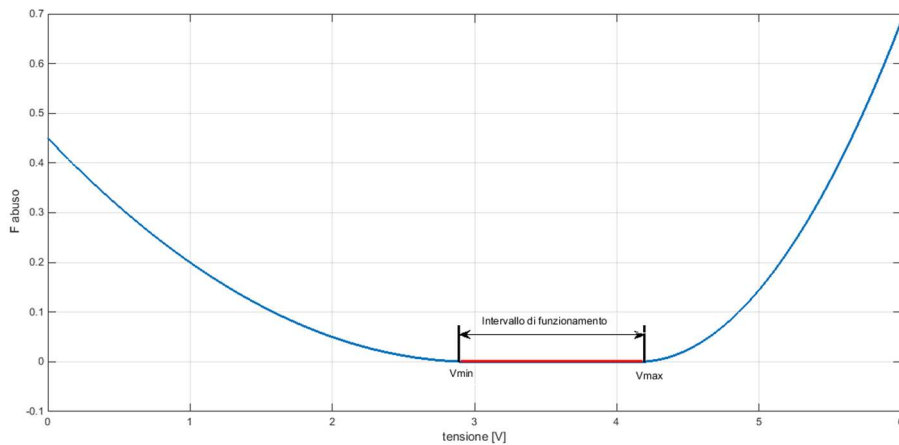


Figura 3.27 Esempio di funzione di abuso della tensione

La Figura 3.27 riporta un andamento di una funzione ‘tipo’ con una struttura come proposto in (3.18), integrandola nel tempo si conserverà ‘memoria’ del fatto che in un determinato istante la tensione è uscita dal range operativo.

Mentre per la temperatura è possibile definire una funzione con una struttura identica alla (3.18) per la corrente la situazione è diversa: infatti una cella può sopportare un valore continuativo massimo di corrente, ma uno ‘impulsivo’ molto maggiore e quindi in generale esisterà una relazione $f(i,t)$ tra il valore della corrente erogata ed il tempo in cui essa può essere sopportata dalla cella.

Per impostare la funzione di abuso l’ideale sarebbe disporre di una relazione corrente/tempo di persistenza ammesso, ma questa non sempre viene fornita dal costruttore: per esempio nel caso delle EIG in Figura 3.26 le specifiche di funzionamento indicano una corrente continuativa massima di 5 C, ed una impulsiva di 10 C per 10 s. Si può costruire una relazione $t_{persistenza}=f(i)$ o $t_{persistenza}=f(i/C)$ partendo dalle due coppie di valori di (i,t) forniti in ogni caso dai datasheet e ragionando in modo conservativo: i motivi per cui la cella non può sopportare una determinata corrente per un certo tempo sono legati a considerazioni sulla sua chimica e alla dispersione del calore prodotto dal passaggio stesso della corrente. Il calore prodotto può essere stimato considerando le perdite per effetto Joule ed il tempo di passaggio della corrente, secondo una generica relazione $Q = k * i(t)^2 t_{passaggio}$, si consideri che all’aumentare del valore della corrente aumenta la quantità di calore da dissipare ma la superficie della cella rimane la stessa e quindi anche la sua possibilità di smaltirlo, di conseguenza all’aumentare del valore della corrente la cella potrà sopportarla solo se diminuiscono i relativi tempi di erogazione.

Per costruire una relazione che leghi i valori della corrente con i tempi di scarica si parte considerando il valore della massima corrente continuativa accettata dalla cella: essa non può scorrere nella cella più del tempo necessario per portarla dalla condizione di SOC=1 a SOC=0, tempo che può essere espresso anche considerando il Crate della corrente. Sebbene nella realtà dal punto di vista termico la corrente potrebbe scorrere per un tempo indeterminato, si fa l’ipotesi che il massimo tempo $t_{scorrimento}$ accettato sia proprio quello legato al Crate e si calcola un valore $k1 = i_{continuativa}^2 t_{scorrimento}$.

In modo analogo a quanto fatto si può calcolare un secondo valore di k legato al massimo valore della corrente accettata dalla cella ed al corrispondente tempo di durata: $k2 = i_{max}^2 t_{picco}$, raccordando i due valori con una retta si può ottenere una funzione $k(i) = m * i + q = i^2 t_i$.

Il ragionamento fatto è conservativo, in quanto la corrente continuativa dal punto di vista termico è in realtà accettata dalla cella per un tempo indefinito, di conseguenza è da aspettarsi che l’approccio suggerito, pur semplificato, sottostimi i tempi di persistenza ammissibili per le varie sovracorrenti.

Applicando l'approccio ora descritto al caso della cella EIG da 20 Ah si ottiene l'andamento mostrato in Figura 3.28.

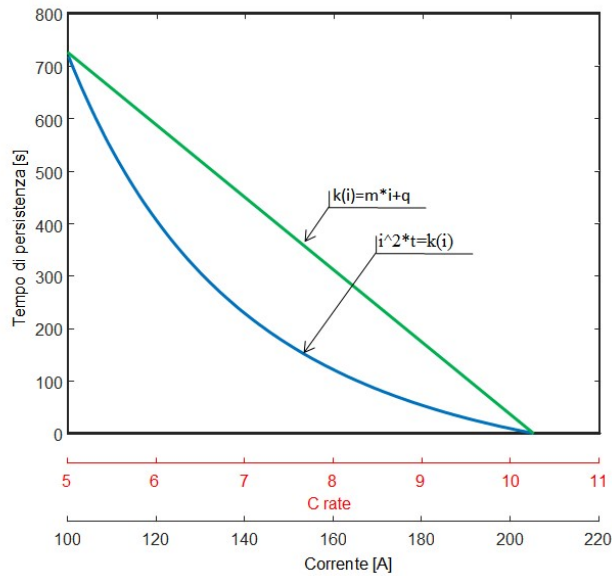


Figura 3.28 Correlazione tra sovracorrente e tempi di persistenza.

Dato che lo stesso valore di corrente può produrre o non produrre un abuso termico in funzione del suo tempo di scorrimento nella cella si ha che in questo caso non è possibile costruire una funzione di abuso con la struttura adottata in (3.18), occorre quindi trovare un modo per quantificare il fatto che la corrente abbia superato il valore continuativo ammesso e la durata temporale della violazione, e questo va fatto considerando una corrente comunque variabile nel tempo. Per impostare il problema si parte dall'osservazione che se all'aumentare della corrente diminuisce il tempo in cui essa può essere applicata alla cella è possibile considerare introdurre la funzione inversa ($i, 1/t_{sicurezza}$) che potrebbe essere utilizzata per definire un indice di 'gravità' dell'abuso, per il caso in esame essa è rappresentata in Figura 3.29.

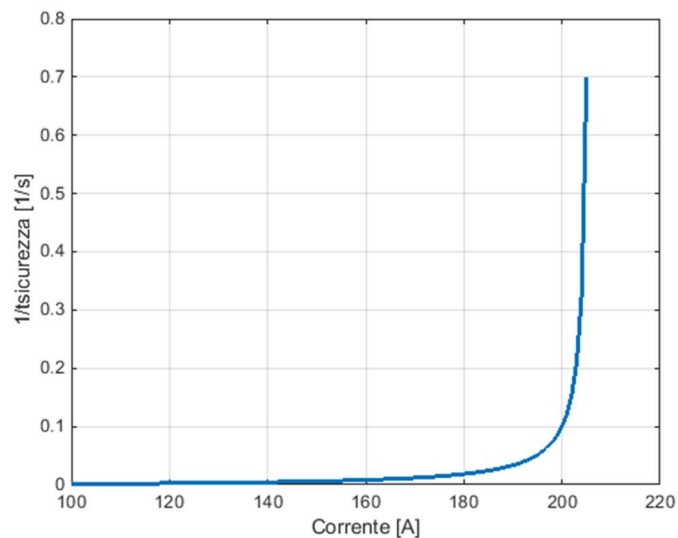


Figura 3.29 Possibile indice di abuso legato alla corrente

La Figura 3.30 mostra, con riferimento alla cella in esame, tre possibili andamenti generici per la corrente in scarica.

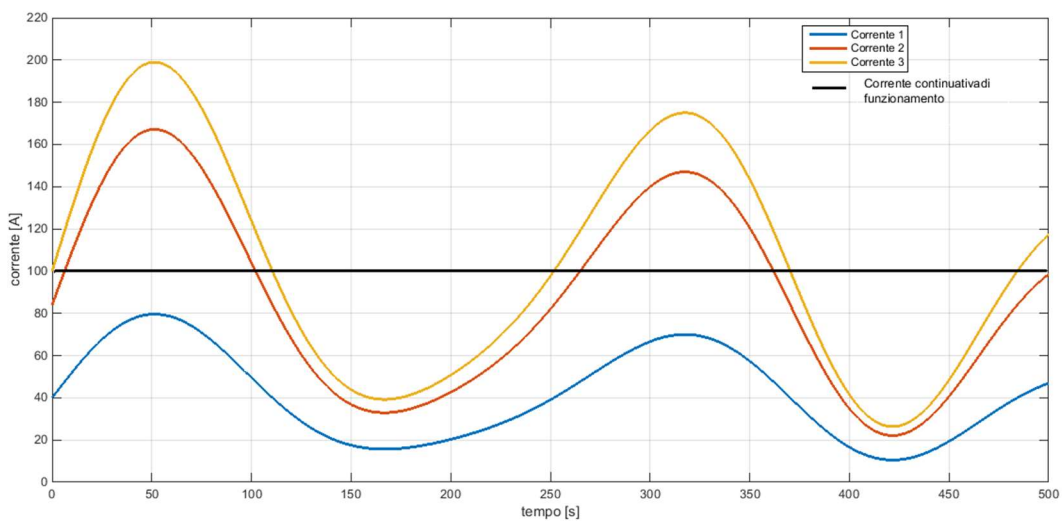


Figura 3.30 Andamenti generici della corrente di cella

Nella figura il primo andamento non viola mai le condizioni continue di funzionamento, il secondo ed il terzo lo fanno in istanti diversi, e con entità crescente nel terzo caso.

La Figura 3.31 associa ad ogni valore istantaneo delle sequenze di corrente mostrate in Figura 3.30 i tempi di permanenza ammissibili per la cella, ricavati secondo l’approccio mostrato in Figura 3.28.

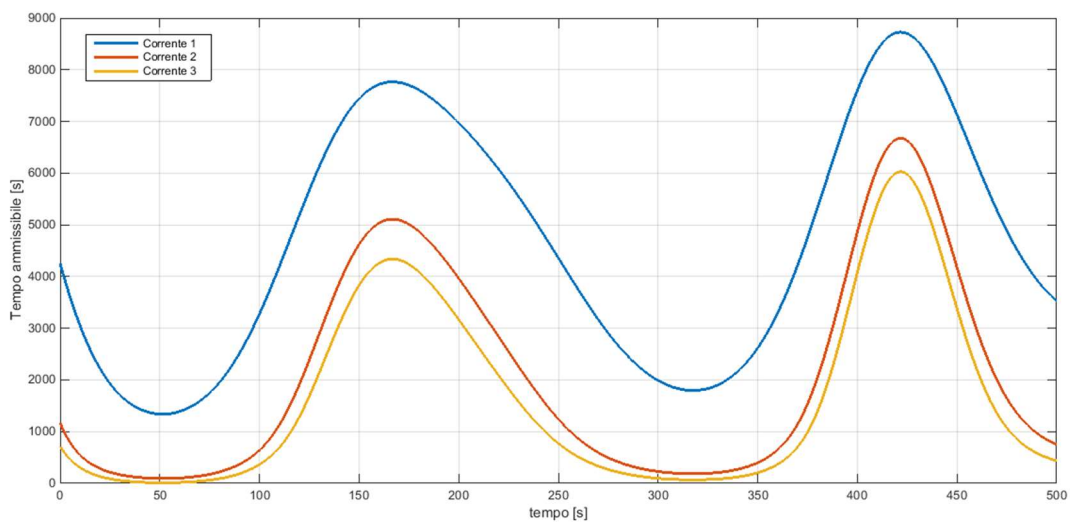


Figura 3.31 Tempi ammissibili di permanenza della serie di correnti

Si consideri per esempio l’istante $t=52$ s, a cui corrispondono i valori di corrente 80, 167, 199 A: i relativi tempi ammissibili di permanenza sono di 1340, 95 e 12 s, secondo una sequenza non lineare.

La Figura 3.32 mostra l’andamento temporale del valore reciproco del tempo ammissibile di persistenza delle correnti:

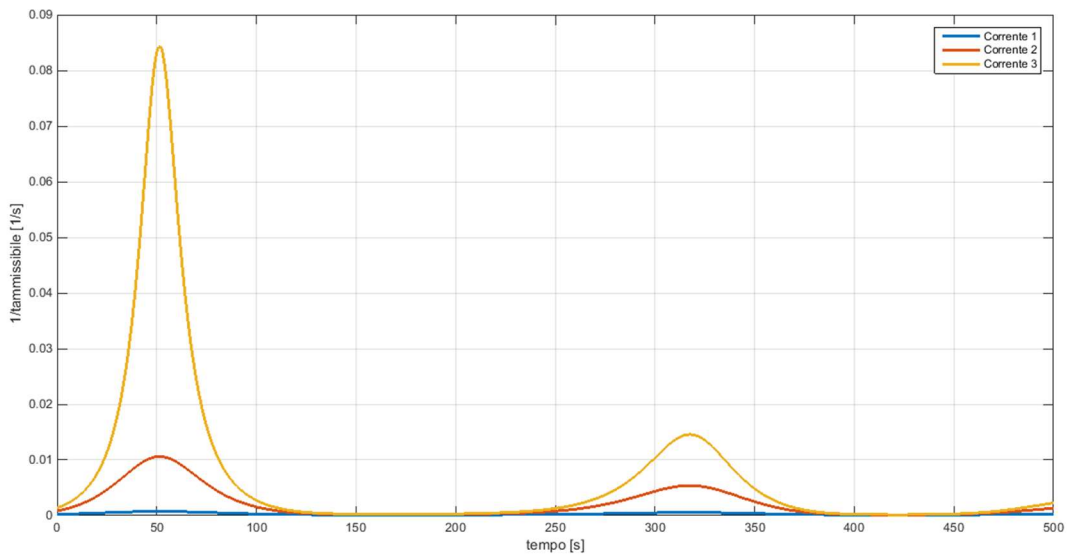


Figura 3.32 Reciproco dei tempi ammissibili di permanenza della serie di correnti

Ci si propone di integrare le curve di Figura 32 in funzione del tempo considerando nulli i contributi forniti da valori di corrente minore o uguale a quella continuativa.

$$(3.19) \quad \int_0^t f_{ai}(t) dt = \int_0^t \frac{a_i}{T_{ammisibile}(i(t))} * (i(t) \geq i_{continuativa}) dt$$

Per il caso in esame, ponendo $a_i=1$ con riferimento ai tre andamenti considerati, si ottengono i risultati mostrati in Figura 3.33.

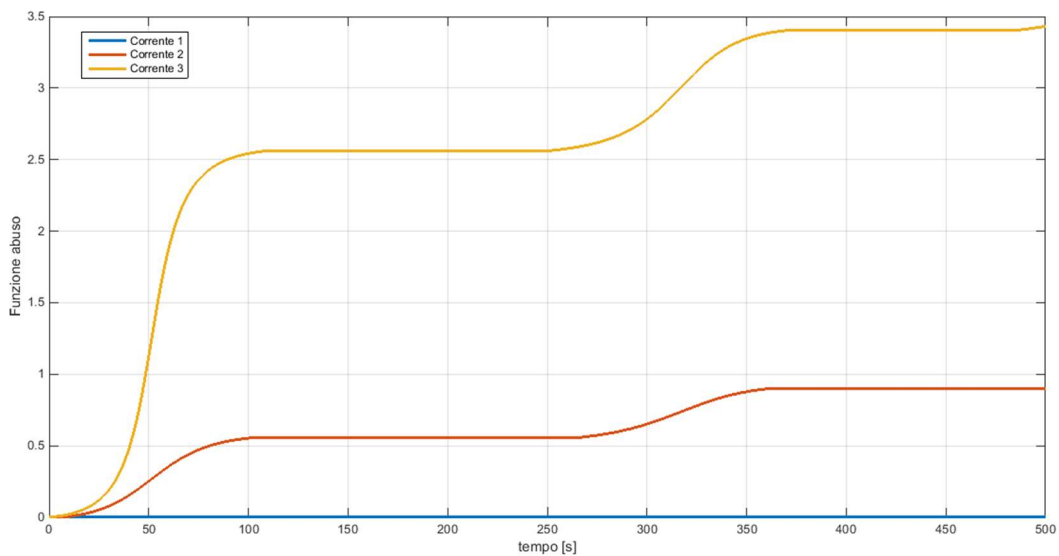


Figura 3.33 Quantificazione dell'abuso di corrente nei tre casi considerati

In questo modo si conserva 'traccia' della violazione delle condizioni di funzionamento e della sua entità.

Considerando i contributi relativi alla tensione e temperatura di cella e la formulazione proposta per la parte relativa alla corrente, la funzione finale di abuso proposta avrà quindi la seguente struttura:

$$(3.20) \quad F_{abuso}(t) = \int_0^t [f_{av}(v(t)) + f_{at}(T(t)) + f_{ai}(i(t))] dt + F(SOH(t))$$

3.3.4 Criteri di esclusione di una cella

La Funzione di abuso introdotta in (3.20) o una sua formulazione alternativa costituisce un modo per ‘memorizzare’ eventuali sollecitazioni che abbiano portato la cella ad uscire temporaneamente fuori dal range nominale di condizioni di lavoro.

La cella però potrebbe non essere più affidabile anche senza aver subito abusi esterni, ma a causa della formazione interna di dendridi che la possono portare ad un cortocircuito (Figura 3.25) o di sovratemperature locali non monitorate dal BMS o ancora per altre motivazioni generiche (sollecitazioni meccaniche, perforazioni parziali, perdita di isolamento dei contatti ecc.).

Le spie di problemi interni alla cella possono essere un suo veloce degrado rispetto alle altre che compongono il pacco batterie, una autoscarica ed un rendimento rispettivamente maggiore e minore delle altre celle, occorre però saper ‘leggere’ i comportamenti anomali.

La Figura 3.23, che rappresenta un generico esempio di distribuzione delle tensioni di cella in un pacco batterie, non indica necessariamente che tutte le celle che abbiano valori di tensione esterni allo scostamento da quello medio siano degradate perché, per esempio, a parità di SOC una cella integra presenterà una tensione a vuoto più alta di una degradata, quindi se il pacco ha un degrado ‘medio’ di un certo tipo quella cella sarà una eccezione nella misura delle tensioni.

Quindi l’algoritmo del BMS che analizza le celle deve essere più sofisticato di un sistema che si limiti a dare un valor medio di una certa grandezza (tensione, temperatura, resistenza) e stabilisca che chi è fuori dall’intervallo di confidenza sia degradato.

Il lavoro ha approfondito lo studio delle grandezze che indicano l’invecchiamento della cella ed un suo degrado, permettendo per esempio di quantificare lo stato di salute, la potenza massima erogabile, l’autoscarica, il rendimento su ciclo e la possibile usura legata a funzionamenti non previsti.

Come si è detto un indice di possibile pericolo nell’utilizzo della cella potrebbe essere una tendenza all’autoscarica, che in genere nel Litio è molto contenuta: quindi considerando il rendimento Amperometrico si può introdurre un indice legato allo scostamento di quello di una determinata cella c rispetto agli altri del pacco.

$$(3.21) \quad i_{\eta A}(C) = \eta_A(c) - \overline{\eta_A}$$

Se la cella ha un rendimento migliore delle altre il valore sarà positivo, se lo ha inferiore sarà negativo. Un ragionamento simile si può fare per il rendimento energetico:

$$(3.22) \quad i_{\eta}(C) = \eta(c) - \overline{\eta}$$

In base a quanto detto è possibile introdurre una funzione di ‘rischio’ legata allo stato di salute della cella, all’abuso ed ad indici come quelli considerati

$$(3.23) \quad F_{rischio} = F(Abuso, SOH, i_{\eta A}, i_{\eta}, \dots)$$

Oltre alla funzione stessa anche la sua variazione rispetto al tempo o ai cicli di lavoro costituisce un indice di pericolo: in particolare si potrebbe considerare l’evoluzione del valore della singola *Frischio* rispetto al valor

medio delle celle del pacco: una evoluzione troppo veloce rispetto alle altre celle potrebbe portare alla esclusione preventiva dal pacco batterie.

3.4 Riferimenti bibliografici Capitolo 3

- 1 M. Pasquali, F. Vellucci "Validazione sperimentale delle procedure per la valutazione dello stato di salute delle batterie", Report RdS/PAR2017
- 2 N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci "Modelli di invecchiamento applicati alle celle litio-ione", Report RDS/Par 2016
- 3 Jiuchun Jianga, Zhisong Lina, Qun Juc, Zeyu Maa, Caihui Zhengd, Zhanguo Wang, "Electrochemical impedance spectra for lithium-ion battery ageing considering the rate of discharge ability", The 8th International Conference on Applied Energy – ICAE2016
- 4 Progetto 3Believe <https://www.ait.ac.at/themen/battery-technologies/projects/3believe/>
- 5 Xiaosong Hua, Fei Fenga, Kailong Liub, Lei Zhangc, Jiale Xied, Bo Liue, "State estimation for advanced battery management: Key challenges and future trends", Renewable and Sustainable Energy Reviews 114 (2019) 109334
- 6 Eliud Cabrera-Castillo, Florian Niedermeier, Andreas Jossen, "Calculation of the state of safety (SOS) for lithium ion batteries", Journal of Power Sources 324 (2016)
- 7 M. Pasquali, F. Vellucci "Second Life, definizione dei criteri di ritiro delle celle dalla prima applicazione", Report RdS/PAR2015/195

4 Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati analizzati i casi d'uso della ricarica elettrica rapida presenti in letteratura. Data la grande varietà dei comportamenti di ricarica nella mobilità privata, nonché la preferenza per la ricarica lenta, ci si è orientati verso il trasporto pubblico locale con lo scopo di creare dei cicli sintetici da riprodurre in laboratorio per verificare l'incidenza della ricarica rapida sulla durata di vita delle batterie. Sono state selezionate alcune chimiche per l'automotive da sottoporre ai test: in particolare ci siamo focalizzati su due tipologie di celle a polimeri di litio (LiPo): una con grafite all'anodo e nichel-manganese-cobalto al catodo e una con grafite all'anodo e ossido di cobalto al catodo; inoltre abbiamo preso in considerazione una tipologia di celle agli ioni di litio (Li-ion), con titanato di litio all'anodo e ossido di cobalto al catodo. Queste celle saranno sottoposte a cicli che mimano le diverse architetture di ricarica utilizzate nel trasporto pubblico locale, ovvero: ricarica lenta al deposito, ricarica ai capolinea, ricarica alle fermate. I risultati dei test serviranno ad evidenziare gli impatti di queste architetture e l'attitudine delle chimiche selezionate alla ricarica rapida.

Inoltre, sono state definite le modalità di esecuzione dei test di abuso elettrico, che saranno realizzati nelle successive annualità. E' stata eseguita un'accurata analisi di bibliografia sui test di sovraccarica e sovrascarica di batterie agli ioni litio focalizzando l'attenzione sulle procedure adottate e sulle conseguenze di tali abusi. Sono stati studiati gli standard europei ed internazionali al fine di identificare le modalità con le quali eseguire test di abuso elettrico su singole celle, rimanendo in linea con la normativa vigente. Sono state selezionate due tipologie di celle: una con anodo in grafite e catodo LiNiMnCoO₂ (NMC) e una con anodo Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) e catodo LiNiMnCoO₂ (NMC). Le batterie Litio Titanato sono considerate una tecnologia sicura, ma in letteratura non vi sono dati riferiti a test di sovraccarica e/o sovrascarica, che si rendono, invece, necessari per verificarne l'effettiva resistenza agli abusi elettrici. I test sperimentali di sovraccarica e sovrascarica saranno eseguiti in due fasi: una I fase prevederà test presso un campo prove sperimentale antincendio (impianto FARO), la II fase prevederà, invece, prove in una camera climatica per test di abuso al fine di lavorare in condizioni ambiente controllate. Sono state definite nel dettaglio le modalità di esecuzione dei test:

- per i test di sovraccarica sono stati definiti il numero di test da eseguire, la corrente di sovraccarica, il SOC% e la temperatura ambiente;

- per i test di sovra-scarica sono stati definiti il numero di test da eseguire, la corrente di sovrascarica, il DOD%, le modalità di ricarica e la temperatura ambiente.

E' stata, inoltre, progettata e dimensionata la scatola di contenimento da disporre all'interno della camera climatica per eseguire i test di abuso previsti nella fase II. Tale contenitore consentirà di monitorare la fuoriuscita dei gas (che potranno essere successivamente analizzati) e consentirà di contenere le parti meccaniche nel caso ci dovesse essere un'esplosione della cella. Infine, è stato predisposto il sistema di acquisizione dati necessario per garantire un adeguato monitoraggio durante entrambe le fasi sperimentali. Il presente lavoro ha infine ripreso ed approfondito il tema della costruzione di indicatori che permettano di quantificare le prestazioni e lo stato di salute delle celle elementari che compongono un pacco batterie.

Uno degli scopi dell'introduzione di questi indicatori è quello di permettere di selezionare, da un pacco batterie composto inizialmente da celle nuove ma che abbia lavorato per un certo tempo, le celle non più adatte al compito per il quale il pacco è stato dimensionato, ma comunque adatte ad una determinata seconda applicazione, un secondo scopo è permettere di identificare quelle celle che, per motivi di affidabilità, vanno escluse dal pacco batterie.

Gli indicatori proposti conservano la loro validità sia nella prima applicazione che nella seconda, in generale la loro formulazione o i parametri adottati per la loro quantificazione potrebbe variare in funzione dell'applicazione considerata.

Nel lavoro vengono introdotte una funzione di abuso ed una di rischio che hanno una concezione diversa da quelle presenti in letteratura: tali funzioni permettono di tenere 'memoria' delle sollecitazioni che hanno portato la cella fuori dal range operativo e della loro entità, e di quantificare la probabilità che ha una cella di andare incontro ad un eventuale malfunzionamento.