



Ricerca di Sistema elettrico

Test di sovra-scarica su batterie di ultima generazione

C. Menale, V. Sglavo, S. Constà, F. D'Annibale

TEST DI SOVRA-SCARICA SU BATTERIE DI ULTIMA GENERAZIONE

C. Menale, V. Sglavo, S. Constà (TERIN-PSU-STMS), F.D'Annibale (TERIN-PSU-IPSE)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

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

Work package: Mobilità

Linea di attività: *Accumuli automotive: conclusione test di abuso elettrico e invecchiamento e applicazione sistema controllo termico bifase su veicolo sperimentale.*

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Si ringrazia la Dott.ssa Livia Della Seta (TERIN-PSU-ABI) per le analisi al SEM

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROCEDURA DI TEST.....	5
3 SET-UP SPERIMENTALE E SISTEMA DI ACQUISIZIONE.....	8
3.1 CONTENITORE STRUMENTATO PER TEST DI ABUSO.....	12
4 RISULTATI DEI TEST DI SOVRASCARICA SU CELLE CON ANODO IN GRAFITE.....	15
4.1 TEST HPPC.....	17
4.2 SOVRA-SCARICA CON DOD% = 110%.....	17
4.3 SOVRA-SCARICA CON DOD% = 125%.....	21
4.4 SOVRASCARICA DOD% = 140%.....	23
4.5 SOVRA-SCARICA INTERROTTA IN CORRISPONDENZA DELL'INVERSIONE DELL'ANDAMENTO DELLA TEMPERATURA.....	27
4.6 ANALISI AL SEM DI CELLE ABUSATE.....	29
5 RISULTATI DEI TEST DI SOVRASCARICA SU CELLE CON ANODO LTO.....	48
5.1 SOVRA-SCARICA CON DOD% = 110%.....	51
5.2 SOVRA-SCARICA CON DOD% = 120%.....	58
5.3 SOVRA-SCARICA CON DOD% = 140%.....	63
6 CONCLUSIONI.....	68
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	70

Sommario

L'attività in oggetto è finalizzata ad un approfondimento dell'abuso elettrico di sovrascarica su celle agli ioni di litio con due differenti chimiche anodiche: celle con anodo in grafite e celle con anodo in Litio Titanato Ossido (LTO). Le batterie LTO utilizzano nanocristalli di titanato di litio sulla superficie dell'anodo piuttosto che materiali a base di carbonio: questo rende possibile una ricarica rapida con alte correnti, quando necessario. Nello specifico l'attività ha previsto l'esecuzione di test a differenti DOD % (Depth of Discharge) per analizzare il danno che subiscono le batterie al variare di tale parametro. Il fine è l'individuazione dei valori critici di profondità di scarica su batterie commerciali e la valutazione dell'effetto della DOD% sulle performance delle batterie e sull'utilizzo in sicurezza delle stesse nei successivi cicli di funzionamento.

Nelle celle con anodo in grafite per valori di DOD% superiori al 110% non è stato possibile ripristinare il funzionamento della cella. Il fenomeno che sembra determinare l'inutilizzabilità della cella, con la conseguente impossibilità di procedere a ciclaggi successivi, è l'inversione dell'andamento della tensione ai capi della batteria sovra-scaricata, fenomeno che si verifica ad una DOD% che oscilla tra il 110 e il 113%. In corrispondenza del valore minimo di tensione nei diversi test, si è registrato un aumento significativo di temperatura con picchi di 48°C.

Le analisi al SEM (Microscopio Elettronico a Scansione) delle celle con anodo in grafite abusate, hanno messo in evidenza che i cicli successivi all'abuso di sovrascarica portano ad un evidente danno del catodo e a depositi di elettrolita all'anodo. Inoltre, la presenza di rame all'anodo nelle celle abusate è indice della parziale dissoluzione del collettore di corrente durante la sovrascarica.

Contrariamente a quanto avvenuto per le celle con anodo in grafite, è stato sempre possibile ripristinare il funzionamento delle celle con anodo LTO sovrascaricate. Per elevate profondità di scarica (DOD=140%) si è rilevata una notevole variazione di capacità e si è avuto un innalzamento significativo (di 42.5°C) di temperatura in sovrascarica.

In nessun caso si è avuto venting o thermal runaway delle celle abusate.

1 Introduzione

Nel presente documento sono descritte le attività di ricerca svolte nell'ambito dell'Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, riguardanti i test di abuso elettrico su batterie. Il corretto funzionamento di una batteria composta da n celle richiede il monitoraggio e controllo di queste ultime singolarmente, compito svolto da una scheda elettronica meglio conosciuta come BMS (Battery Management System). Nell'ipotesi di un eventuale guasto del BMS si potrebbero avere varie situazioni di malfunzionamento della batteria. In questo lavoro l'attività si è focalizzata sulla incapacità, per guasto del BMS, di gestire la scarica della batteria; condizione riprodotta in laboratorio simulando un abuso elettrico di sovrascarica. Tale abuso può portare alla formazione di cortocircuiti interni e/o accelerare bruscamente l'invecchiamento: ciò comporta rischi seri di sicurezza.

In caso di sovrascarica (o scarica forzata) si può avere, difatti, l'ossidazione del collettore di corrente dell'anodo (Rame) e successivo plating al catodo. La sovrascarica non porta ad un thermal runaway così facilmente come la sovraccarica: tuttavia può avere un'influenza significativa sulla vita di una batteria e causare una notevole riduzione della capacità della stessa.

La letteratura non è molto ricca di lavori sull'abuso elettrico di batterie al litio con test di sovrascarica [1-4]: l'analisi delle conseguenze di una sovrascarica rimane, quindi, un campo che necessita di ulteriori approfondimenti soprattutto per quanto concerne le nuove chimiche in commercio.

Nella presente attività sono state selezionate due tipologie di celle agli ioni di litio con differente chimica anodica: celle con anodo in grafite e celle con anodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Queste batterie sono state sottoposte a sovrascarica per valutare gli effetti della profondità di scarica (DOD %) sulla vita e le performance di una cella. I test sono stati eseguiti in una camera climatica per test di abuso al fine di lavorare in condizioni ambiente controllate.

2 Procedura di test

La procedura dei test di sovrascarica prevede il susseguirsi delle fasi qui elencate e di seguito descritte nel dettaglio:

1. test per la misura dell'OCV (Open Circuit Voltage);

2. test di capacità iniziale;
3. sovrascarica;
4. misura del voltage recovery;
5. ricarica della cella;
6. verifica dell'auto-scarica;
7. test di capacità finale.

1. Test per la misura dell'OCV

Viene condotto un Hybrid Pulse Power Characterization (HPPC) test. Questo test viene eseguito su una singola cella al fine di determinare il potenziale a circuito aperto (OCV). Vengono forniti una serie di impulsi di potenza alla cella carica: la cella viene scaricata fino al 97,5 % a 1/3 C e fatta riposare per 3 ore. Si procede in questo modo fino al 90% di SOC%. Sotto il 90% la cella viene scaricata con step pari al 10% di SOC% e poi fatta riposare. Il test viene eseguito in condizioni ambiente controllate ad una temperatura ambiente di 20°C.

Il ciclo eseguito è riportato di seguito:

- Cella carica al 100%;
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 97,5% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 95% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 92.5% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 90% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 80% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 70% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 60% a 1/3 C

- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 50% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 40% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 30% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 20% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 10% a 1/3 C
- Pausa di 3 h
- Scarica fino a 0% a 1/3 C
- Pausa di 3 h

2. Test di capacità iniziale

La cella viene posizionata in camera climatica per 3 h a temperatura ambiente controllata; viene, poi, eseguito il seguente ciclo ripetuto per 3 volte consecutive:

- Scarica ad 1/3 C fino a: $V = 2.5$ V per celle con anodo in grafite, $V = 1.6$ V per celle con anodo LTO;
- Pausa di 1 h;
- Carica della cella con metodo CC-CV.

3. Sovrascarica

Durante la sovrascarica vengono utilizzate due/tre o quattro celle in serie in base alla profondità di scarica che è necessario ottenere: una/due o tre celle cariche al 100% e l'altra (da sottoporre al test di sovrascarica) completamente scarica (SOC =0%, pari a $V = 2.5$ V per celle con anodo in grafite, pari a $V = 1.6$ V per celle con anodo LTO). La cella completamente scarica può essere sovrascaricata a diverse profondità di scarica e diverse temperature.

La tensione delle singole celle viene monitorata con un sistema di acquisizione in LabVIEW.

4. Misura del voltage recovery

Le celle vengono fatte riposare per 72 h, monitorando il voltaggio con un sistema di acquisizione in LabVIEW, al fine di quantificare il voltage recovery delle singole celle sovra-scaricate a differenti DOD% ed eventualmente differenti temperature ambiente.

5. Ricarica della cella

Le celle sovrascaricate vengono, poi, ricaricate fino al voltaggio massimo usando un metodo CC-CV, ove possibile.

6. Verifica dell'auto-scarica (ove possibile)

Le celle vengono fatte riposare per 72 h, monitorando il voltaggio al fine di valutare l'auto-scarica della cella.

7. Test di capacità finale (ove possibile)

Viene ripetuto il test di capacità eseguito nella fase iniziale, prima della sovrascarica.

La cella viene posizionata in camera climatica per 3 h a temperatura ambiente controllata; viene, poi, ripetuto il seguente ciclo per 3 volte consecutive:

- Scarica ad $1/3$ C fino ad un SOC dello 0%: $V= 2.5$ V per celle con anodo in grafite, $V=1.6$ V per celle con anodo LTO;
- Pausa di 1 h;
- Carica della cella con metodo CC-CV.

I risultati vengono messi a confronto con quelli ottenuti nel test di capacità iniziale al fine di verificare l'usura della cella dovuta all'abuso di sovrascarica.

3 Set-up sperimentale e sistema di acquisizione

I test di sovrascarica sono stati realizzati all'interno di una **camera climatica** (descritta in dettaglio nel report della prima annualità "Attività preliminari per la realizzazione dei test di laboratorio su accumuli elettrochimici per autotrazione e definizione di indicatori dello SoH delle singole celle")

[5]) appositamente realizzata per eseguire test di abuso su batterie. 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 selezionate per le ottime caratteristiche di resistenza agli agenti atmosferici e all'abrasione. L'isolamento termico è realizzato utilizzando pannelli poliuretani e lana di vetro in pannelli trattati con uno speciale legante a base di resine termoindurenti. Il vano di trattamento della camera, dove è posizionato il set up sperimentale, è costruito in lamiera di AISI 304 completamente saldato a tenuta di vapore.

La cella sottoposta ad abuso è disposta all'interno di un **contenitore strumentato** (descritto più dettagliatamente nel paragrafo 3.1) per monitorare i parametri necessari e per evitare la dispersione di parti meccaniche in seguito ad un'eventuale esplosione. Per il monitoraggio dei parametri è stato utilizzato un **sistema di acquisizione dati** (descritto nel report [5]) la cui strumentazione digitale ha il compito di acquisire i valori delle varie grandezze, misurati in maniera discreta in istanti e ad intervalli opportuni. Tali misure vengono, in tempo reale, memorizzate, elaborate, visualizzate in grafici (Figura 1) e convertite in unità ingegneristiche.

I componenti hardware del sistema di acquisizione dati sono:

- Un computer portatile
- Schede d'acquisizione dati della National Instruments.



Figura 1 Sistema di acquisizione LabVIEW con monitoraggio in tempo reale dei parametri.

I test sulle celle con anodo in grafite sono eseguiti ciclando le batterie con un **alimentatore bidirezionale**, modello IT6005C-80-120 5 KW con il software di gestione ITS5300 (Figura 2).

Le principali *caratteristiche dell'alimentatore* sono elencate di seguito:

- Potenza: 5 kW;
- Voltaggio: 0-80 V;
- Corrente: -120 a 120 A;
- Risoluzione dei valori di setup:
 - Voltaggio: 0.001V;
 - Corrente: 0.01A;
 - Potenza: 0.001kW;
 - Resistenza: 0.001mΩ.
- Tempo di risposta dinamica: ≤ 2 ms;
- Protezioni: OVP, OCP, OPP, OTP;
- Interfacce di comunicazione: Built-in USB, CAN, LAN, RS232;
- Temperatura di lavoro: 0-50°C.

Il *software di gestione* consente di settare il voltaggio, la corrente, la potenza, la capacità, il tempo di lavoro e la frequenza di acquisizione.

Si impostano: condizioni di lavoro, settaggi base, condizioni di cut-off, allarmi e protezioni.

Il SW consente, nello specifico, di far eseguire alla macchina le seguenti funzioni sia in carica che in scarica:

- Corrente costante CC;
- Tensione costante CV;
- Potenza costante CP;
- Rampa di corrente.

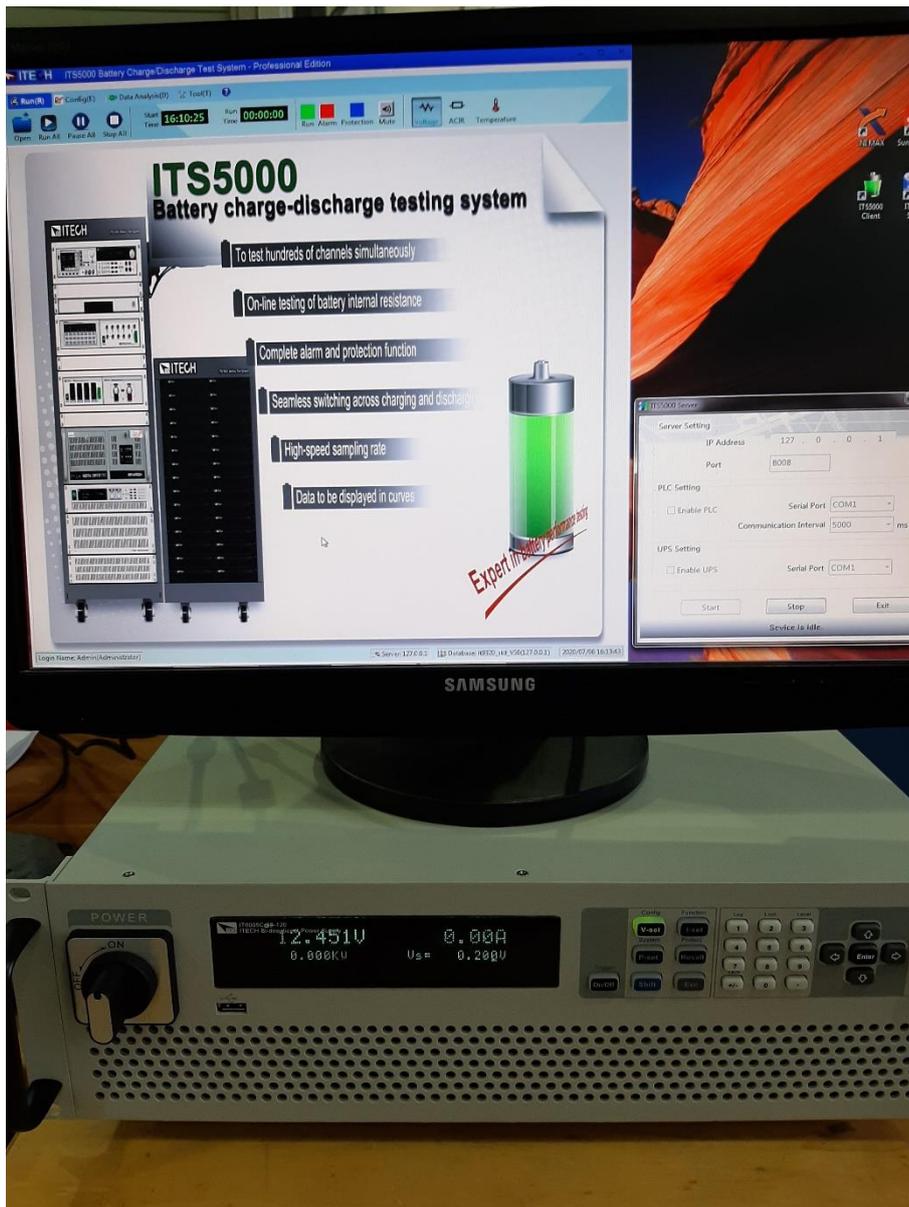


Figura 2 Alimentatore bidirezionale e software di gestione.

I test sulle celle con anodo in Litio Titanato Ossido (LTO) sono eseguiti, invece, ciclando le batterie con un ciclatore portatile: modello Eltra E-8325 (voltage 0 ÷ 18V, corrente massima in carica 80A e corrente massima in scarica 150A).

Sulle superficie delle celle, sottoposte ad abuso, sono posizionate tre termocoppie di tipo K (precisione $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) in tre diversi punti:

- nella parte alta (T_p)
- al centro (T_c)
- nella parte bassa (T_n)

In tutti i grafici successivi, verrà riportata la nomenclatura sopra descritta.

Per le celle con anodo in grafite la parte alta corrisponde con il polo positivo e la parte bassa corrisponde con il polo negativo (Figura 3 a). Nel caso della cella LTO i collettori di corrente sono entrambi posizionati nella parte alta (Figura 3 b).

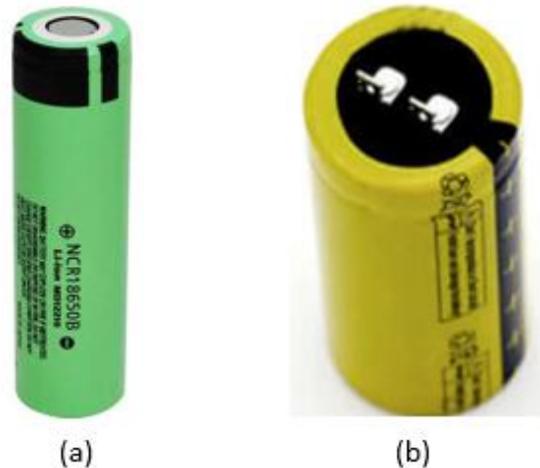


Figura 3 Celle commerciali testate: a) cella con anodo in grafite, b) cella con anodo LTO

3.1 Contenitore strumentato per test di abuso

A valle dei test di sovraccarica eseguiti nella precedente annualità, si è resa necessaria la riprogettazione e realizzazione di un nuovo contenitore strumentato per test di abuso di sovraccarica, da utilizzare in camera climatica.

Il contenitore, realizzato nel secondo anno di attività, ha difatti subito danni irreparabili: l'ultima delle celle LTO sottoposta a sovraccarica in camera climatica, a causa di un malfunzionamento del ciclatore, è esplosa. Durante il thermal runaway si sono avute fughe di gas e si è avuta dispersione dei residui più leggeri della combustione, trascinati dal gas stesso, all'interno della camera climatica. Il passaggio dei gas caldi ha comportato un danno all'O-ring che si è fuso ed ha lasciato, quindi, libero il passaggio ai gas e alle polveri.

Si è resa, quindi, necessaria una riprogettazione del contenitore al fine di evitare una dispersione di gas e polveri in caso di thermal runaway durante i test di sovraccarica. Il disegno tecnico del set-up sperimentale è riportato in Figura 4, mentre in Figura 5 sono riportate le foto del contenitore da tre diverse prospettive.

Rispetto al primo contenitore, questo set-up sperimentale è stato realizzato con un sistema che garantisce una maggiore tenuta. Uno dei due fondi è incollato, mentre l'altro, su cui sono presenti

gli attacchi, è posizionato internamente al tubo di policarbonato. Il fondo con gli attacchi è stato incollato ad un anello di alluminio, che ha un diametro esterno di soli 2 mm inferiore rispetto al diametro interno del tubo in policarbonato (il diametro esterno del tubo in alluminio è di 148 mm, quello interno di policarbonato è di 150 mm). A fare tenuta provvedono due O-ring posizionati tra il tubo in policarbonato e il tubo interno di alluminio alto 3 cm.

Il contenitore è dotato di un misuratore di pressione al fine di monitorare in tempo reale un eventuale incremento di pressione nel recipiente: l'aumento di tale parametro sta ad indicare che la cella ha rilasciato gas ed ha, quindi, subito venting oppure è andata incontro a rottura e/o esplosione. Il set up sperimentale è, inoltre, dotato di un rubinetto al fine di poter spillare gli eventuali gas di venting e di una valvola di sfiato che interviene nel caso in cui si superi la massima pressione ammissibile per il misuratore di pressione.

Nel dettaglio, i componenti utilizzati per il set up sperimentale sono:

- Tubo estruso di policarbonato trasparente PCT160/150: diametro esterno ed interno rispettivamente di 160 mm e 150 mm, lunghezza di 320 mm;
- Tubo di alluminio: diametro esterno 148 mm, lunghezza 30 mm;
- Lastre di policarbonato utilizzate per i fondi del contenitore: spessore di 8 mm;
- Termocoppie di tipo K (precisione $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$);
- Valvola di Sicurezza SS-RL3S4: range di pressione 0.7-15 bar;
- Misuratore di pressione PTX 610-I: range 0-10 barg, corrente di output: 4-20 mA dc nom., tensione di alimentazione compresa tra 9 e 30 Vdc. La legge di conversione per il sistema di acquisizione è: $P=V*2.5-2.5$.

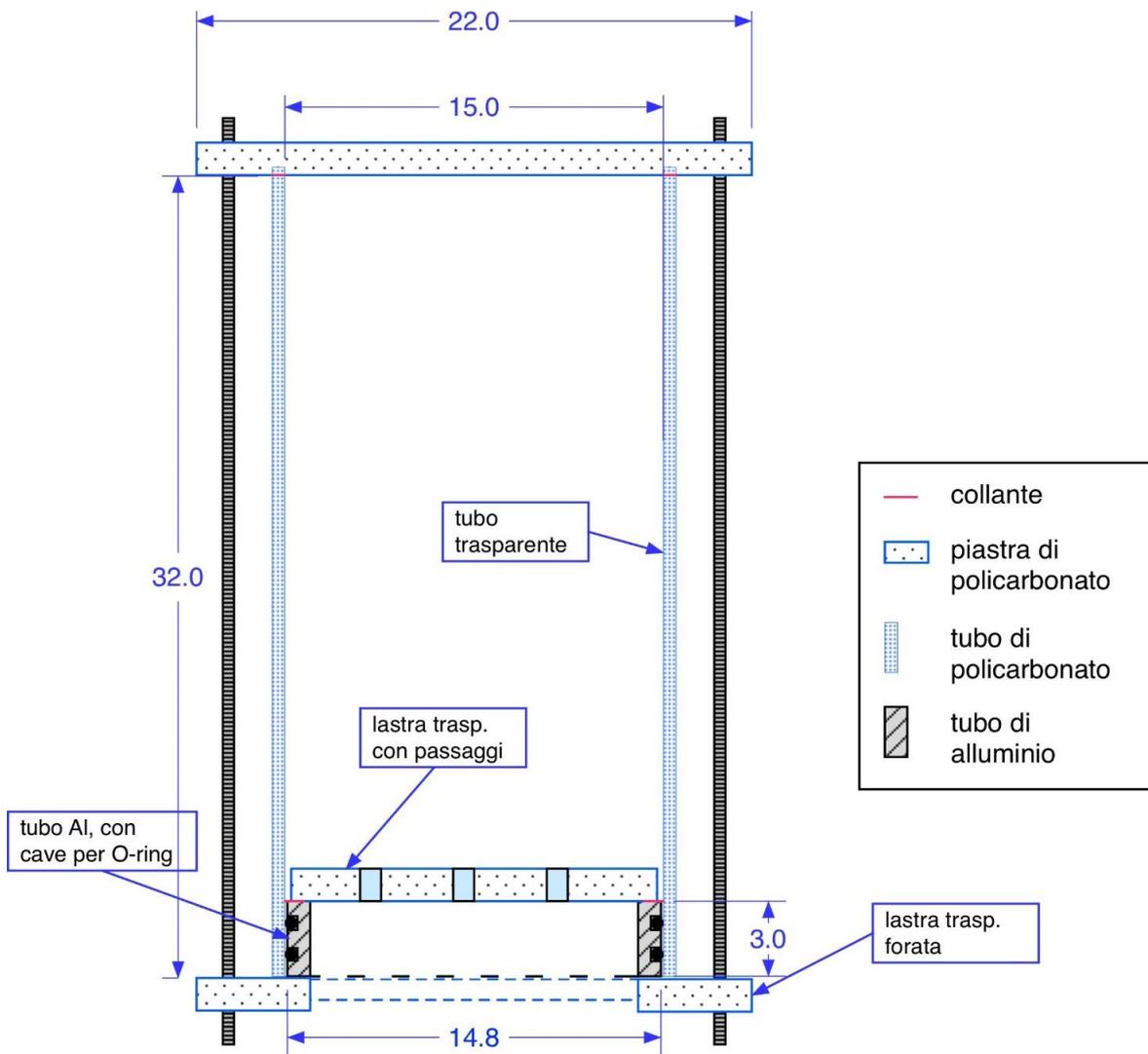


Figura 4 Progetto v.2 del contenitore per test di abuso.

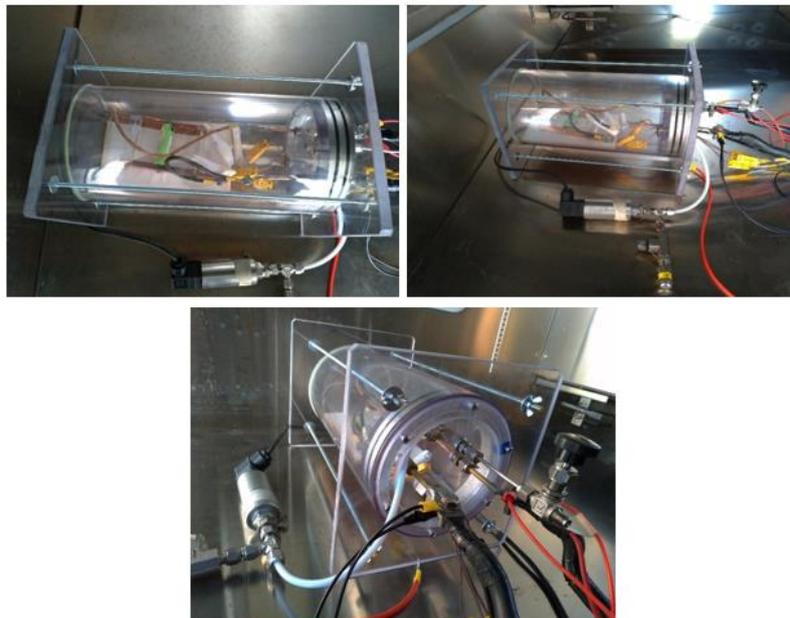


Figura 5 Foto del contenitore da tre diverse prospettive.

4 Risultati dei test di sovrascarica su celle con anodo in grafite

Sono state testate in sovrascarica 4 celle 18650 con anodo in grafite, le cui specifiche tecniche sono riportate in Tabella 1. Nello specifico i test eseguiti hanno previsto di sovrascaricare le celle a DOD% differenti, in particolare: 110%, 125% e 140% ed un ulteriore test è stato eseguito interrompendo la sovrascarica quando si è verificata nel corso del test un'inversione dell'andamento della temperatura. L'esecuzione di quest'ultimo test è stata utile per individuare quale è il fenomeno che determina l'inutilizzabilità di una cella sovrascaricata.

Tabella 1 Specifiche della cella NCR18650B

Items		Specifications	Notes
Rated Capacity (Minimum)		3200mAh	0.65A discharge at 20°C
Nominal Capacity (Minimum)		3250 mAh	0.65A discharge at 25°C
Nominal Capacity (Typical)		3350mAh	Reference only
Nominal Voltage		3.6 V	0.65A discharge
Discharging End Voltage		2.5V	
Charging Current (Std.)		1.62A	
Charging Voltage		4.20 ± 0.03V	
Charging Time (Std.)		4.0 hours	
Continuous Discharging Current (Max.)		4.87A	0 ~ +40 °C
Internal Resistance		less than 100mΩ	AC Impedance 1 kHz
Weight		less than 48.5g	
Operating Temperature	Charge	0 ~ +40°C	
	Discharge	-20 ~ +60°C	
Storing Conditions	less than 1 month	-20 ~ +50°C	Percentage of recoverable capacity 80%
	less than 3 months	-20 ~ +45°C	
	less than 1 year	-20 ~ +20°C	

Per consentire di sovra-scaricare le celle a diverse profondità di scarica è necessario collegare la cella sottoposta ad abuso ad 1 o 2 celle in serie (cariche al 100%), in base alla DOD% che si vuole raggiungere.

Le foto delle due configurazioni con due o tre celle in serie sono riportate rispettivamente in Figura 6 e Figura 7.

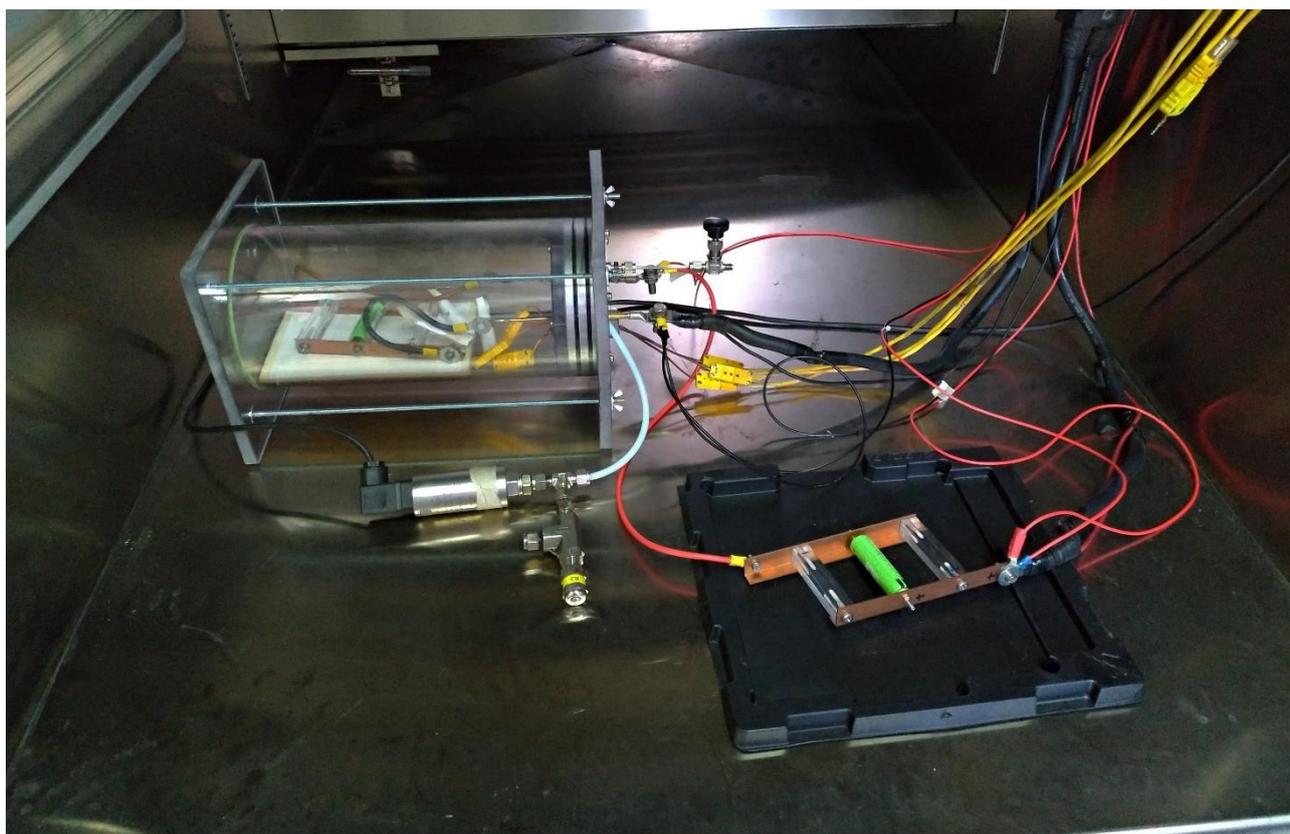


Figura 6 Configurazione con due celle in serie.

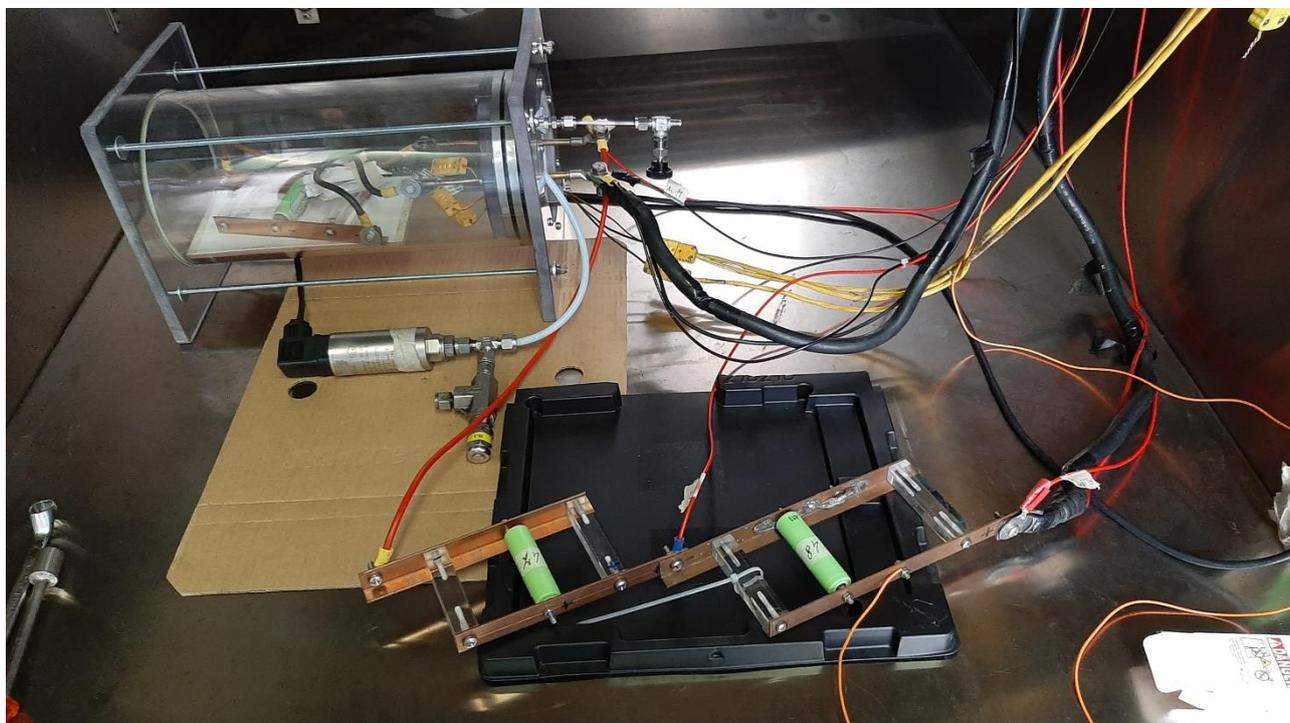


Figura 7 Configurazione con tre celle in serie.

4.1 Test HPPC

È stato condotto un Hybrid Pulse Power Characterization (HPPC) test su una cella con anodo in grafite al fine di ottenere l'andamento dell'OCV al variare dello stato di carica (SOC %), secondo la procedura di test descritta nel paragrafo 2.

Il trend, ottenuto dal monitoraggio dei parametri, è riportato in Figura 8.

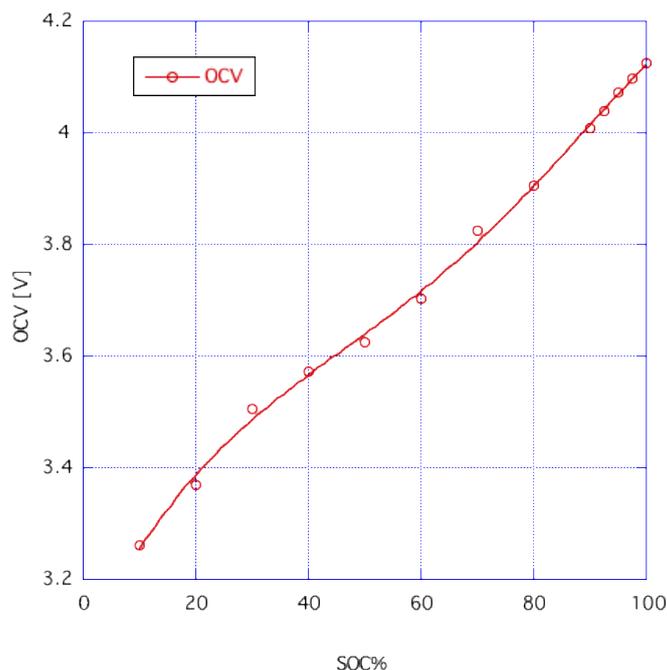


Figura 8 Andamento del potenziale a circuito aperto (SOC %) in funzione dello stato di carica della cella.

4.2 Sovra-scarica con DOD% = 110%

Al fine di raggiungere una percentuale di sovrascarica del 110% è stato necessario disporre 2 celle in serie (Figura 6):

- La cella sottoposta ad abuso, scarica al 100% (tensione minima raggiunta di 2.5 V);
- La cella ausiliaria, carica al 100% (tensione massima raggiunta di 4.2 V).

Questa configurazione, con due celle in serie, consente al ciclatore di scaricare la cella sottoposta ad abuso anche al di sotto della tensione minima di funzionamento dello strumento:

l'alimentatore bidirezionale legge, difatti, il voltaggio complessivo, mentre con un sistema di acquisizione in LabVIEW è possibile monitorare le singole tensioni delle due celle.

Durante la sovra-scarica (Figura 9 e Figura 10) la cella sottoposta ad abuso raggiunge una tensione minima di -1.38 V. Nel corso del test si registra un graduale aumento di temperatura, che

raggiunge il suo picco massimo (circa 47°C) in corrispondenza della minima tensione. Si ha un aumento complessivo di temperatura di circa 27°C in 1400 s.

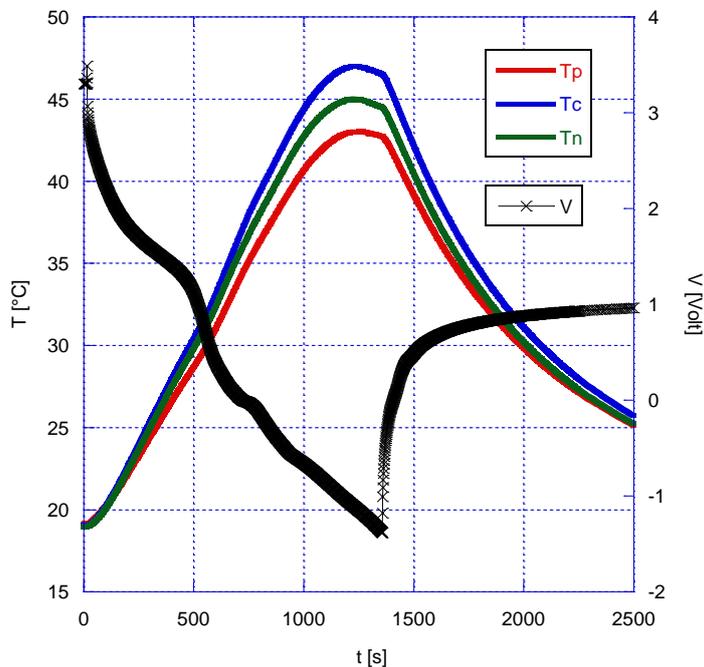


Figura 9 Test di sovra-scarica, DOD%=110%: andamento delle temperature e della tensione della cella.

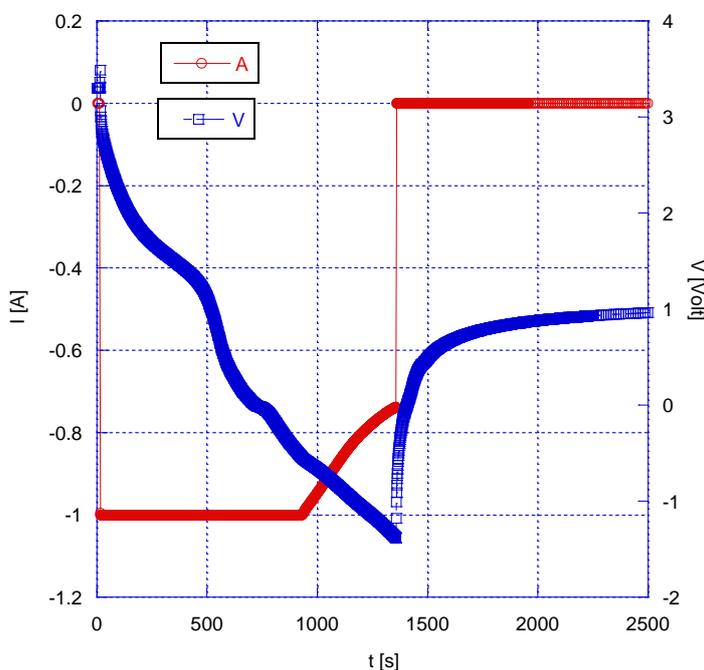


Figura 10 Test di sovrascarica, DOD%=110%: andamento della corrente e della tensione della cella.

Voltage recovery: la tensione dopo la sovrascarica, passati circa 1000 secondi, arriva ad un valore di 1 V dopo aver raggiunto un picco di -1.38 V. Dopodiché inizia una graduale discesa, stabilizzandosi ad un valore di 0 V.

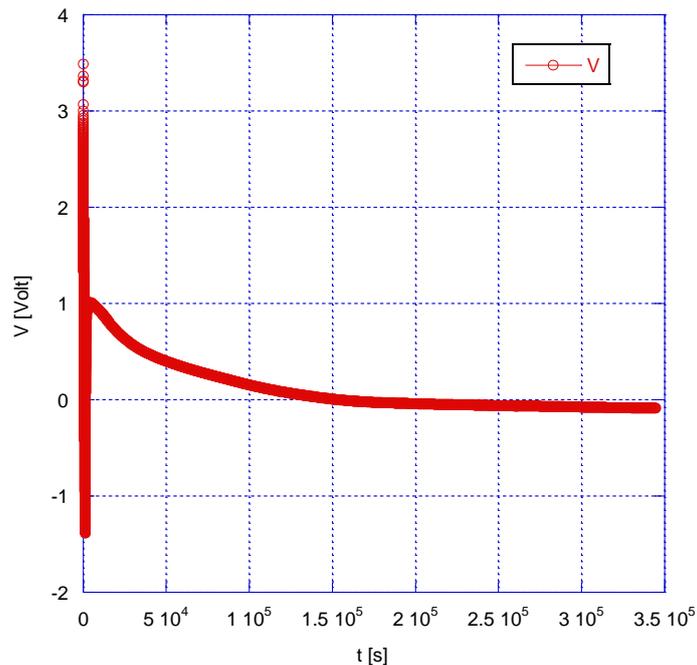


Figura 11 Monitoraggio della tensione della cella dopo la sovra-scarica.

Trascorse 72 h dalla sovrascarica, la cella è stata ricaricata (Figura 12). Sono stati avviati ripetuti cicli di ricarica (8 cicli) perché la cella inizialmente non riusciva ad assorbire corrente. Successivamente, al nono ciclo di ricarica, la cella ha iniziato ad assorbire corrente ed è riuscita a ricaricarsi completamente.

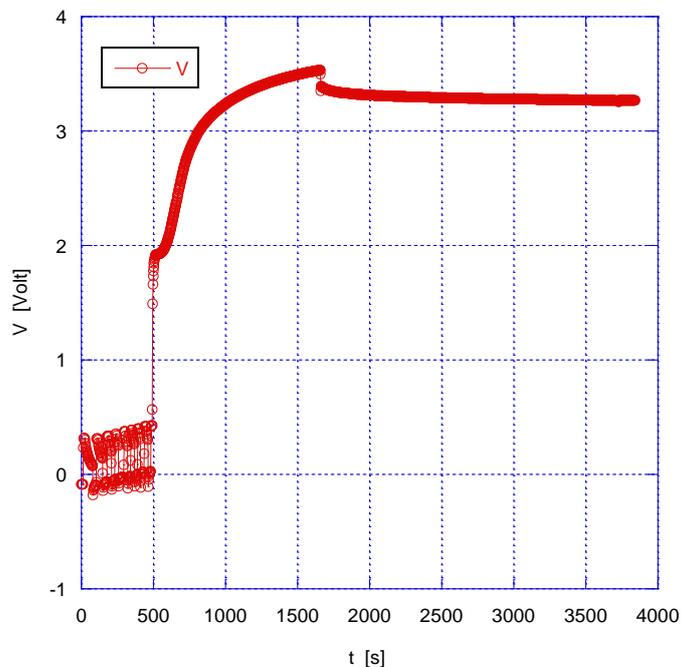


Figura 12 Ricarica della cella dopo la sovra-scarica.

I dati acquisiti hanno consentito di monitorare il voltaggio dopo la ricarica: in 2000 secondi la tensione è scesa a 3.25 V circa, ma successivamente il valore è risalito a 3.58 V. Non si è, quindi

registrata un'auto-scarica della cella, che ha, invece, subito nel tempo un innalzamento della tensione.

In Figura 13 è riportato un confronto tra la capacità iniziale e finale della cella; in Figura 14 è, invece, riportato l'andamento della temperatura durante i due test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica.

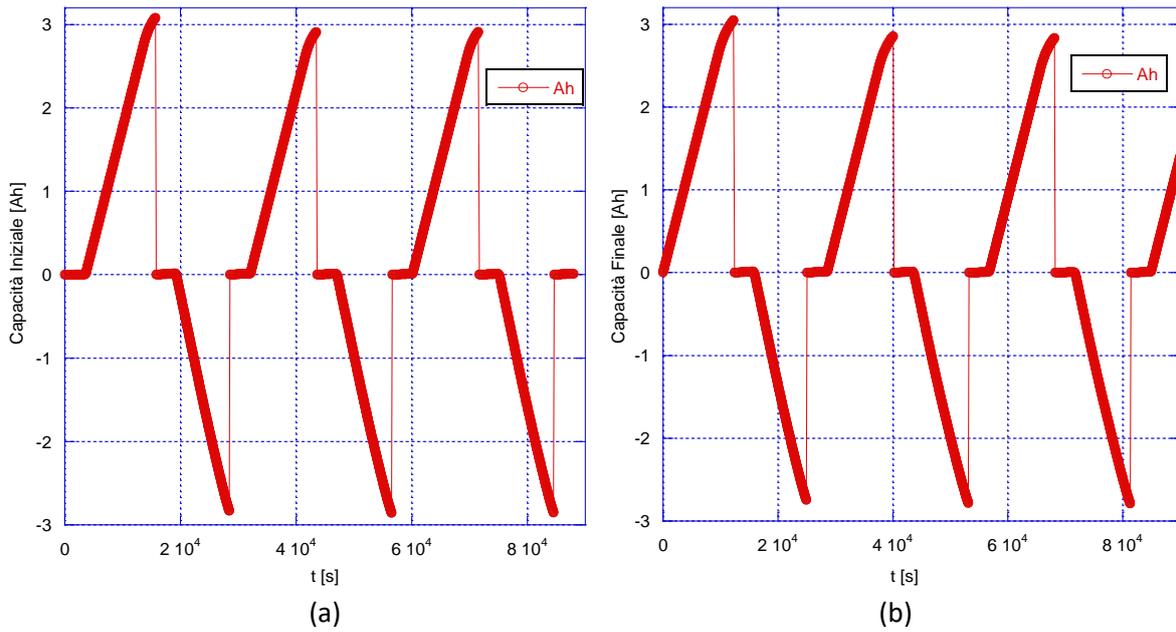


Figura 13 Andamento della capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica.

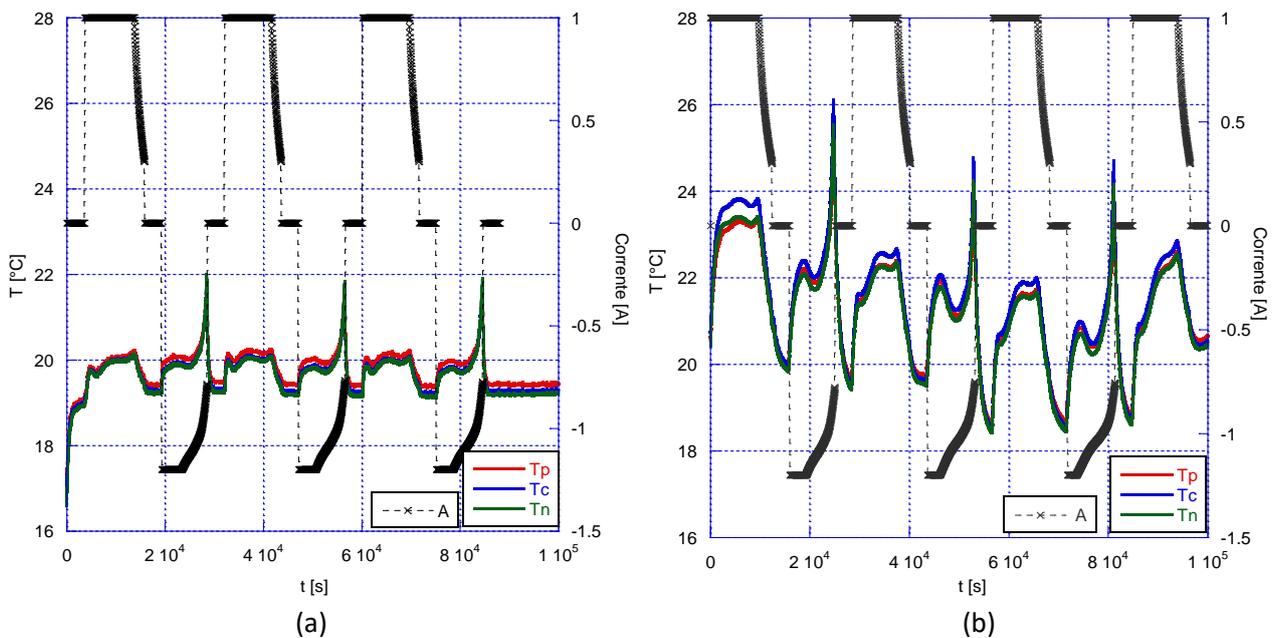


Figura 14 Andamento della temperatura durante il test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica.

Tabella 2 Calcolo della variazione di capacità della cella in carica e in scarica dopo l'abuso di sovra-scarica.

carica/scarica	capacità iniziale (Ah)	capacità finale (Ah)	cap.finale/cap.iniziale
carica 1	3.08	3.05	
carica 2	2.91	2.85	
carica 3	2.91	2.83	
Media	2.97	2.91	0.98
scarica 1	-2.83	-2.75	
scarica 2	-2.86	-2.78	
scarica 3	-2.85	-2.79	
Media	-2.85	-2.77	0.97

La capacità della cella ha subito una riduzione di circa il 2% in carica e di circa il 3% in scarica (vedi Figura 13 e Tabella 2).

La temperatura nel test di capacità dopo l'abuso tende ad aumentare sia durante la carica che durante la scarica (vedi Figura 14). La differenza di temperatura in carica e in scarica tra la cella non abusata e la cella che ha subito l'abuso di sovra-scarica è di circa 3-4 °C, nello specifico:

- in scarica la cella non abusata raggiunge i 22°C, mentre la cella abusata raggiunge i 25-26°C;
- in carica la cella non abusata raggiunge i 20°C, mentre la cella abusata raggiunge i 23-24°C.

4.3 Sovra-scarica con DOD% = 125%

E' stato eseguito un test preliminare di capacità al fine di valutare le prestazioni della cella (Figura 15).

In questo caso la cella 31 non abusata, rispetto alla cella 29 ha mostrato un innalzamento di temperatura maggiore sia in carica che in scarica, raggiungendo rispettivamente temperature massime di 22°C e 25 °C (Figura 15 b). Con la cella numero 29 la cella nel test iniziale di capacità ha raggiunto rispettivamente in carica e scarica le temperature di 20.5 e 22°C (Figura 13 a).

Figura 15 Test preliminare di capacità: a) capacità in funzione del tempo e b) andamento delle temperature in funzione del tempo.

A causa di un malfunzionamento del sistema di acquisizione in LabVIEW, non è stato possibile acquisire i dati relativi a temperatura e tensione della cella abusata durante la sovra-scarica. Gli unici dati a disposizione sono quelli dell'alimentatore bi-direzionale, che ha consentito di acquisire i valori complessivi di tensione, corrente, capacità, ecc.. delle 3 celle in serie.

Con l'utilizzo di questi dati è stato possibile, comunque, studiare il comportamento della batteria durante la sovra-scarica.

Nel corso del test si è registrata un'inversione dell'andamento della tensione (vedi Figura 16): il voltaggio raggiunge un valore minimo dopo 1201 s in corrispondenza di una DOD% pari a circa il 110.2 % (corrispondente ad un valore di capacità di 0.3257 Ah). Si ha, quindi, una capacità scaricata complessiva di 3.5257 Ah.

Gli operatori presenti hanno visualizzato, durante il monitoraggio della prova, un innalzamento di temperatura fino al raggiungimento del picco minimo di tensione; la temperatura ha, poi, iniziato a diminuire gradualmente.

In questo caso dopo la sovra-scarica è stato impossibile ricaricare la cella. La condizione di guasto, che rende la cella inutilizzabile, sembrerebbe verificarsi quando si registra l'inversione di tensione a cui fa seguito un'inversione dell'andamento della temperatura. Nel primo test, sulla cella 29, questo fenomeno non è avvenuto, la cella si è ricaricata ed è stato possibile ripristinare il normale funzionamento della batteria.

Una tale profondità di scarica può considerarsi una condizione irreversibile per la cella, che non può più essere utilizzata.

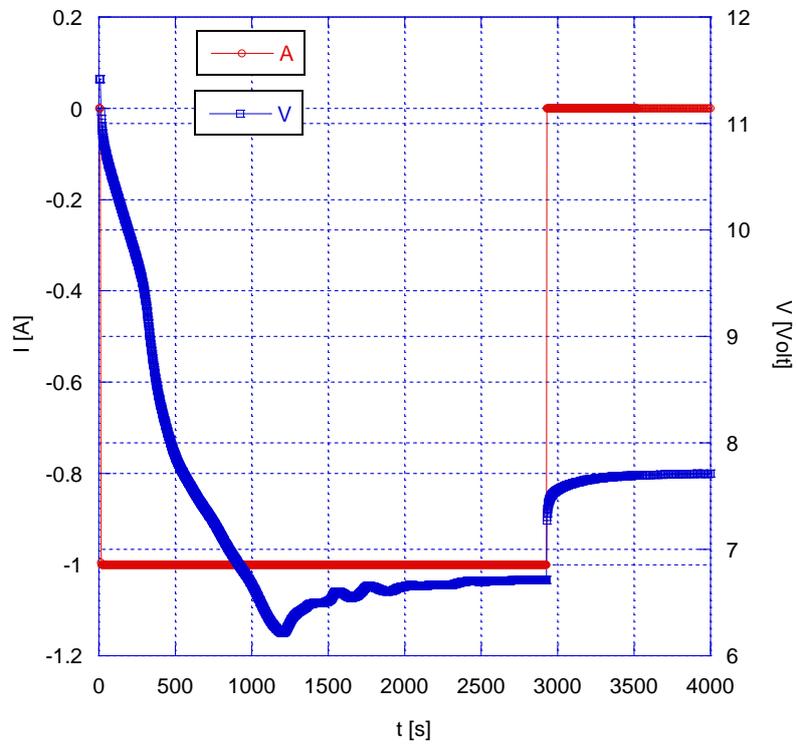
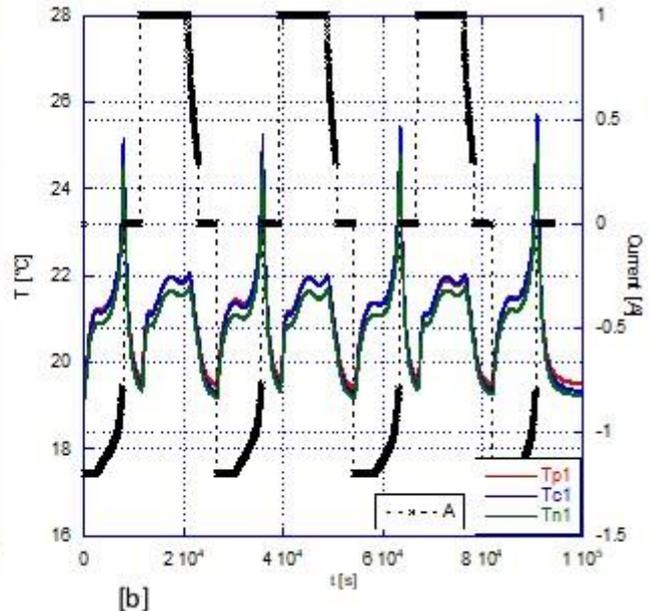
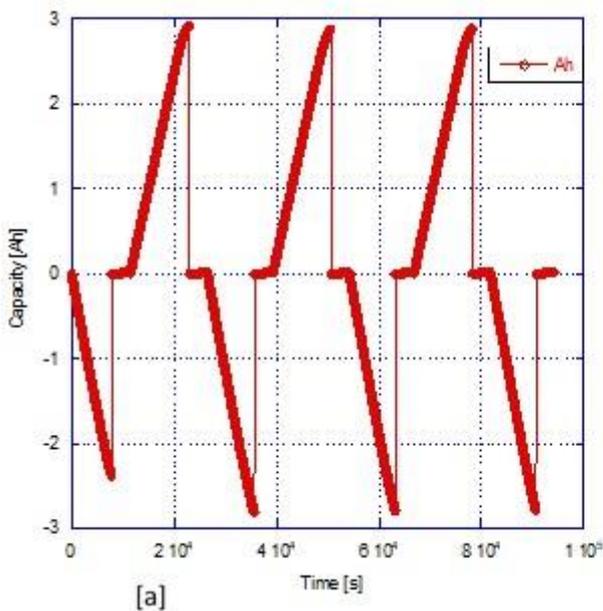


Figura 16 Test di sovrascarica, DOD%=125%: andamento della corrente e della tensione delle tre celle in serie.

4.4 Sovrascarica DOD% = 140%

Anche in questo caso, sulla cella 30, è stato eseguito un test preliminare di capacità al fine di valutare le prestazioni della cella



(

Figura 17). In questo caso, la cella n. 30 non abusata, sottoposta al test di capacità, ha mostrato un comportamento pressoché equivalente a quello della cella 31, raggiungendo rispettivamente temperature massime di 22°C in carica e 25 °C in scarica

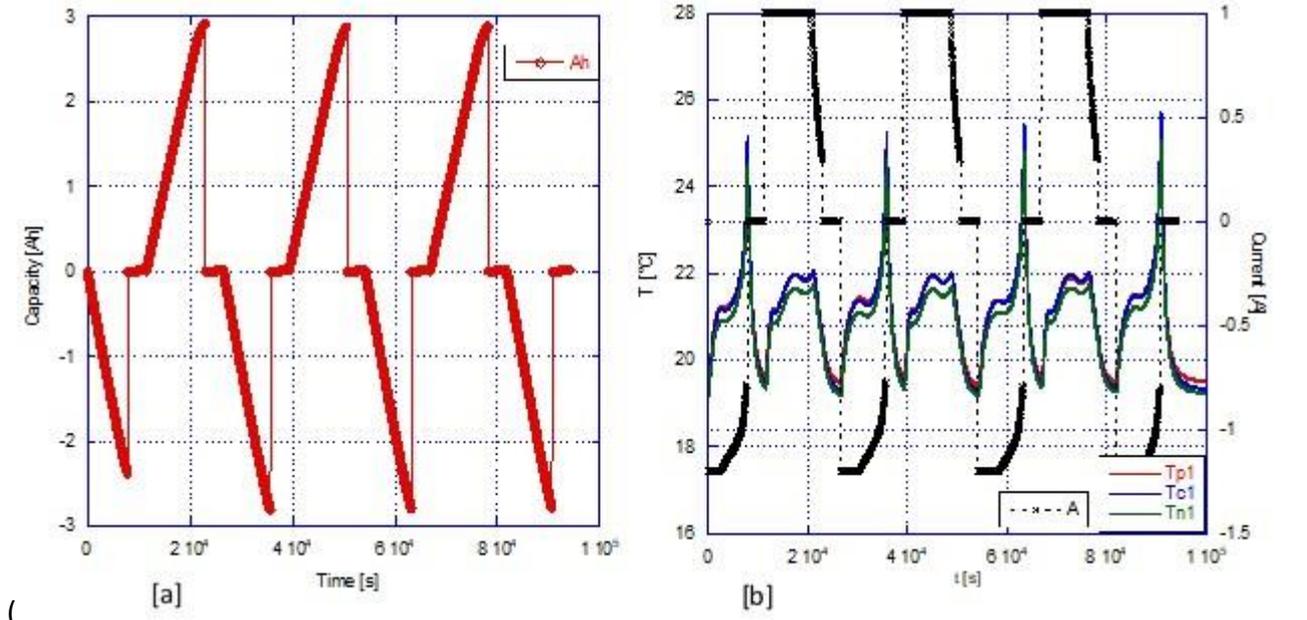


Figura 17 b).

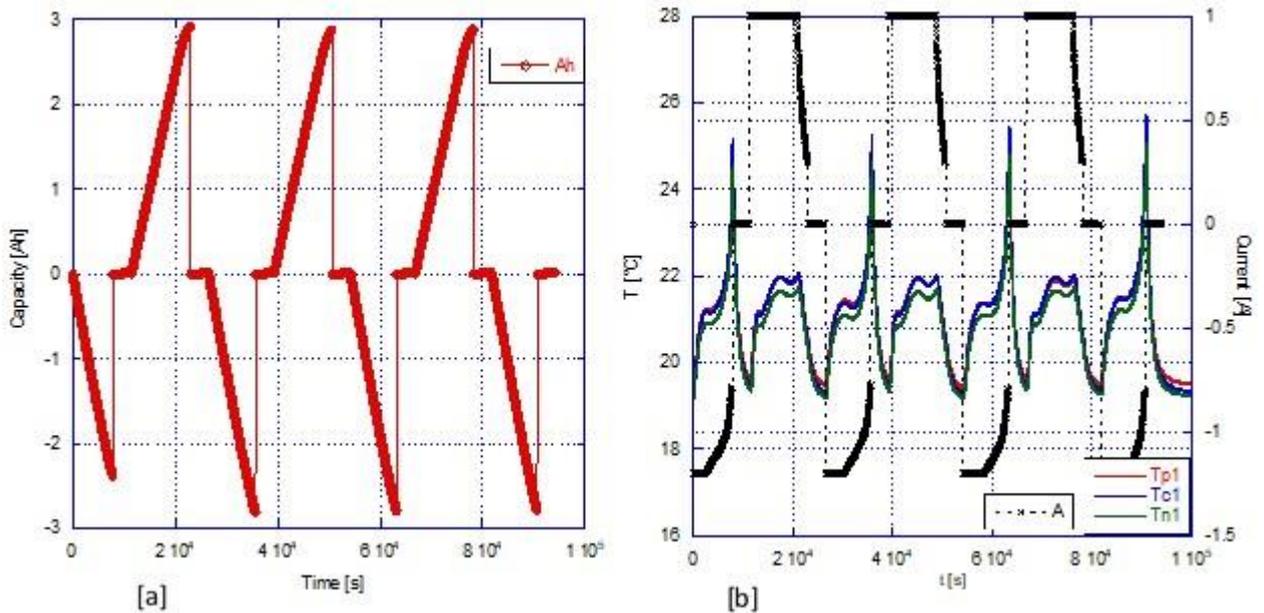


Figura 17 Test preliminare di capacità: a) capacità in funzione del tempo e b) andamento delle temperature in funzione del tempo.

Al fine di raggiungere una percentuale di sovrascarica del 140% è stato necessario disporre 3 celle in serie (Figura 7):

- La cella sottoposta ad abuso, scarica al 100% (tensione minima raggiunta di 2.5 V);

- Due celle ausiliarie, cariche al 100% (tensione massima complessiva raggiunta di 8.4 V).

Come per la cella 31 (DOD% = 140%) durante la sovra-scarica (Figura 18 e Figura 19) la batteria n.30 raggiunge una tensione minima, in questo caso di circa -1.53 V. Nel corso del test si registra un graduale aumento di temperatura, che raggiunge il suo picco massimo (circa 47.5°C) in corrispondenza della minima tensione. Si ha un aumento complessivo di temperatura di circa 27.5°C in 1550 s. Dopo aver raggiunto il picco minimo di tensione e il picco massimo di temperatura, la tensione inizia nuovamente a salire fino ad un valore di circa -0.5 V (nonostante l'alimentatore bidirezionale continui ad assorbire corrente ad un valore costante di -1 A) e la temperatura inizia gradualmente a diminuire fino a riportarsi ad un valore di circa 29°C a fine abuso.

Questa inversione avviene in corrispondenza di una DOD % pari a circa il 113%. Si è, quindi, verificato esattamente lo stesso fenomeno occorso durante il test sulla cella 30, ma l'inversione di tensione si è verificata ad una DOD% maggiore (113% invece di 110.2%, vedi paragrafo 4.3).

Ciò dimostra che l'inversione di tensione, a parità di temperatura, non avviene ad una DOD% fissa, ma la stesso varia in base alla cella e alle sue performance.

Terminato il test di sovra-scarica (raggiunta una DOD%=140%), la cella si porta rapidamente ad un valore di tensione di 0 V (Figura 18 e Figura 19).

Dopo la sovra-scarica è stato impossibile ricaricare la cella, che non è più in grado di assorbire corrente dopo l'abuso elettrico. In Figura 20 sono riportati i risultati di due tentativi consecutivi di ricarica della cella: la tensione si porta ad un valore di 0.7 V massimo e poi inizia gradualmente a diminuire. Quando l'alimentatore viene staccato la tensione si riporta rapidamente a 0 V.

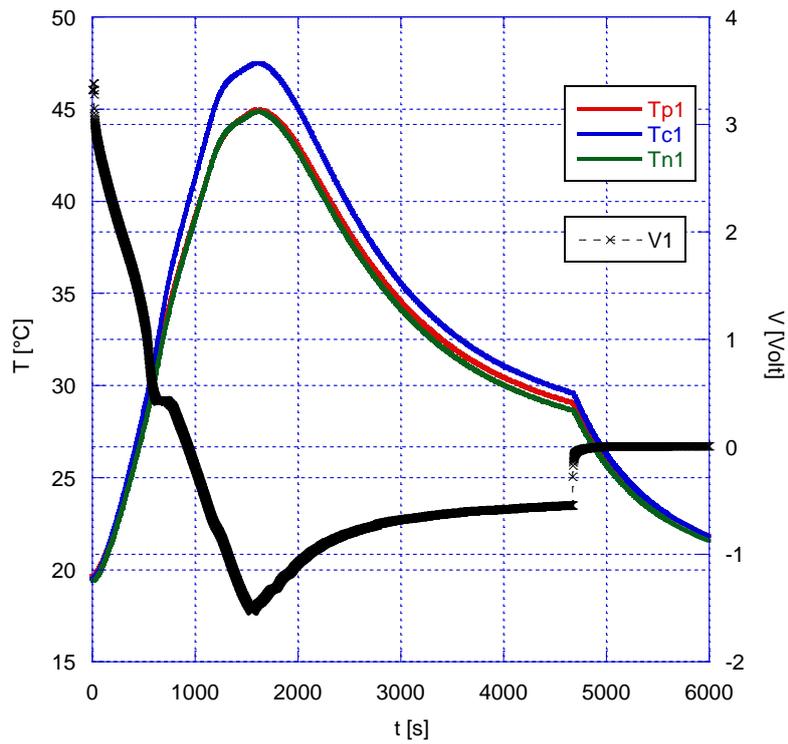


Figura 18 Test di sovraccarica, DOD%=140%: andamento delle temperature e della tensione della cella.

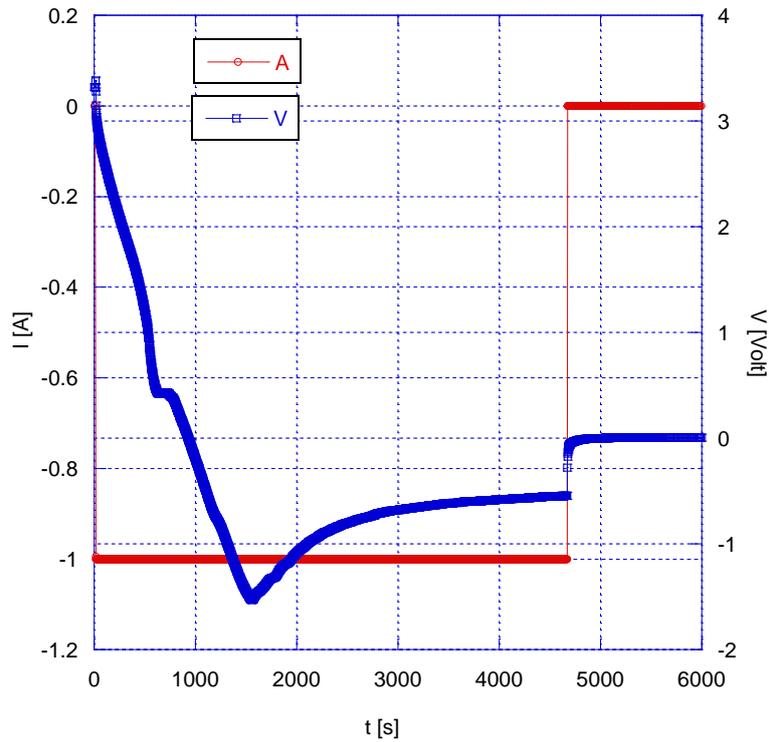


Figura 19 Test di sovra-scarica, DOD%=140%: andamento della corrente e della tensione della cella.

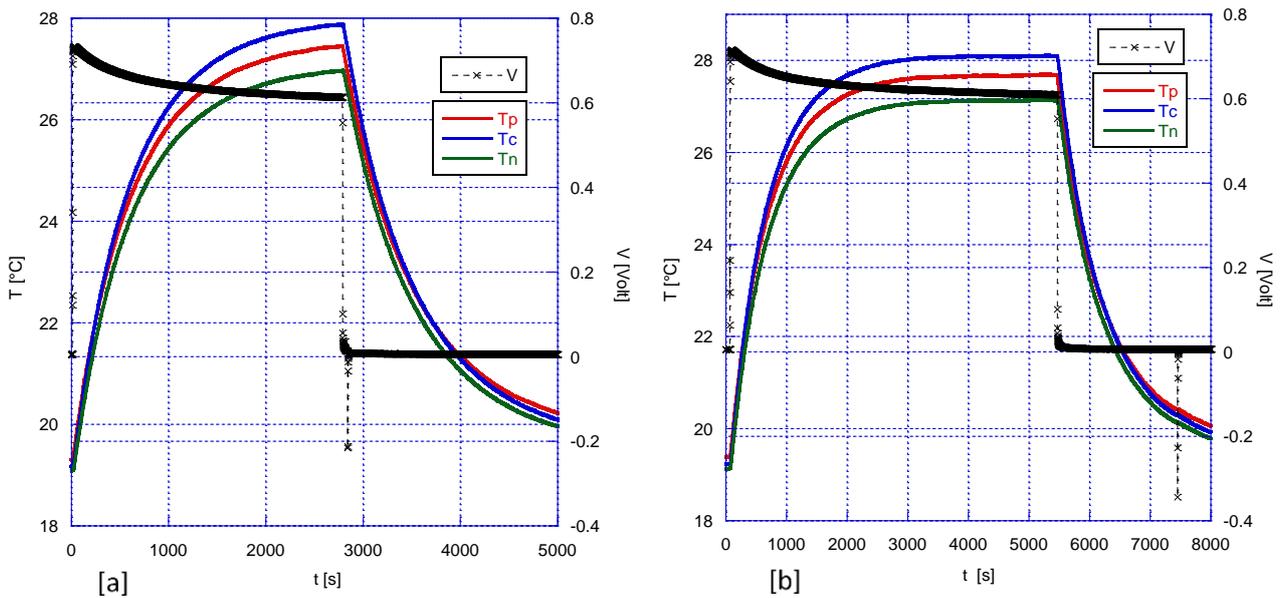


Figura 20 Ricarica della cella dopo abuso di sovra-scarica: a) 1° tentativo, b) 2° tentativo.

4.5 Sovra-scarica interrotta in corrispondenza dell'inversione dell'andamento della temperatura.

Anche in questo caso, sulla cella 32, è stato eseguito un test preliminare di capacità al fine di valutare le prestazioni della cella (Figura 21).

La cella n. 32 non abusata, ha mostrato un comportamento pressoché equivalente a quello delle celle 30 e 31, raggiungendo rispettivamente temperature massime di circa 22°C in carica e 25 °C in scarica (Figura 21 b).

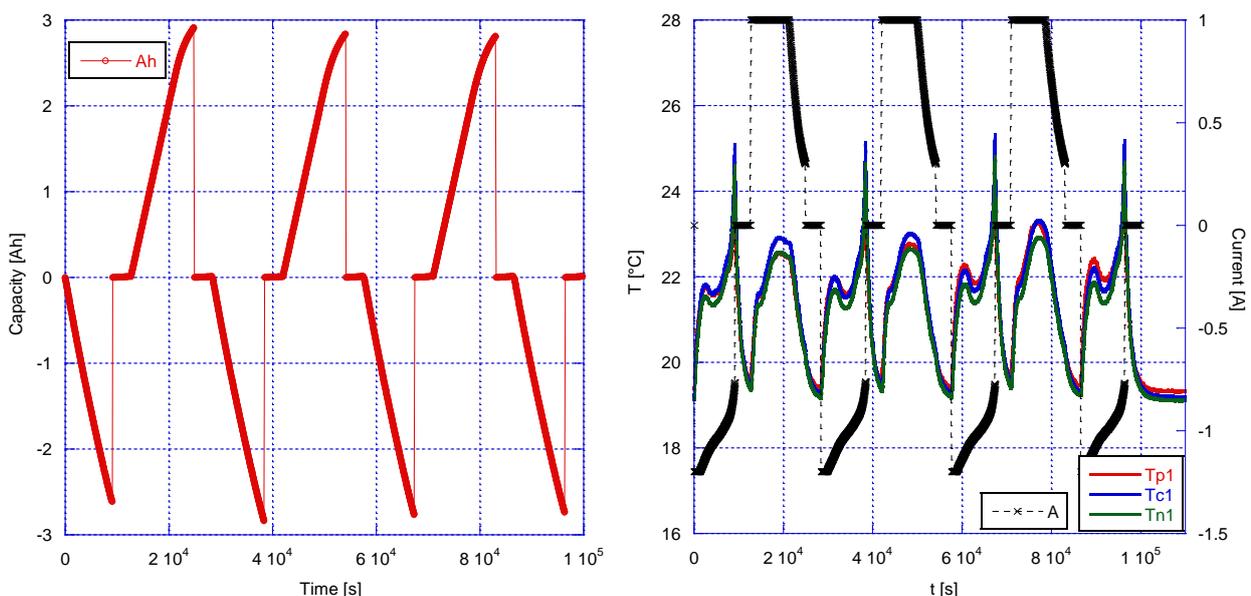


Figura 21 Test preliminare di capacità: a) capacità in funzione del tempo e b) andamento delle temperature in funzione del tempo.

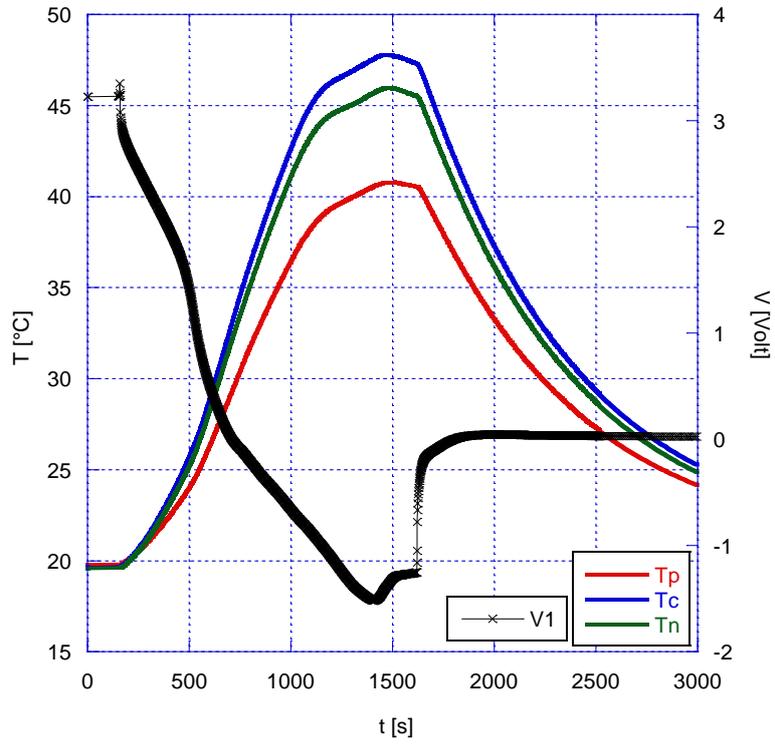


Figura 22 Test di sovrascarica fino ad inversione del trend della temperatura: andamento delle temperature e della tensione della cella.

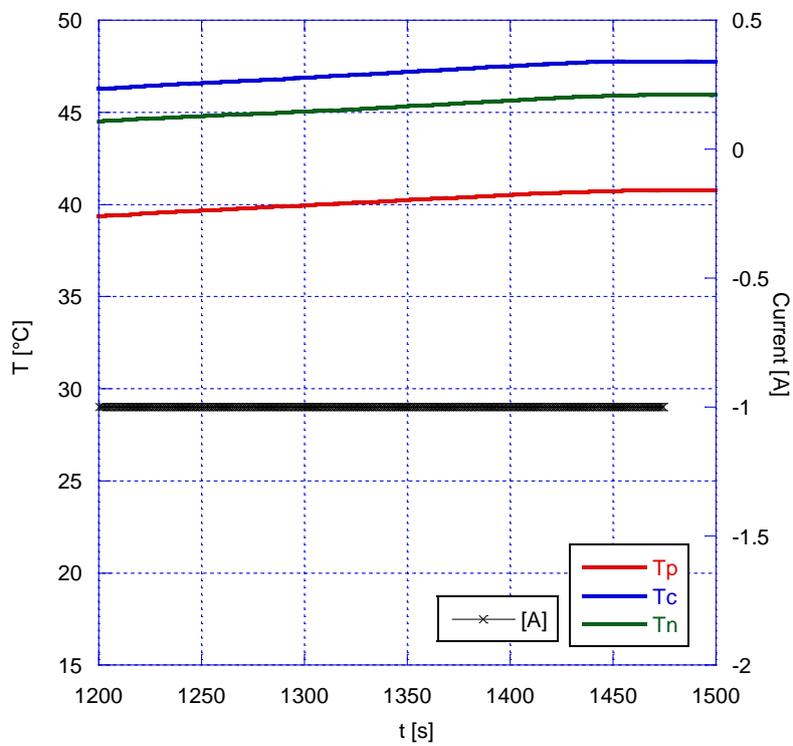


Figura 23 Punto di inversione dell'andamento di temperatura registrato a seguito dell'inversione della tensione.

La prova è stata interrotta quando si è avuta l'inversione dell'andamento della temperatura, che si è registrata subito dopo l'inversione dell'andamento della tensione (Figura 22).

Si vede in corrispondenza di un tempo pari a 1450 s un cambiamento dell'andamento della temperatura: si ha un appiattimento della temperatura stessa, che non aumenta più gradualmente come nel tratto precedente (Figura 23).

A 1408 s si ha, invece, l'inversione dell'andamento della tensione in corrispondenza ad una capacità di 0.38 Ah che equivale ad una DOD% pari al 112% (Figura 22). Nello specifico, in corrispondenza di 1408 secondi si ha un picco minimo di -1.52 V, dopodiché la tensione ricomincia ad aumentare.

La tensione della cella, dopo l'interruzione della prova, si riporta nell'immediato a 0 V: non si ha evidenza di un recovery del voltaggio, trascorse le 72 h dal termine della prova (Figura 24).

Anche in questo caso la cella risulta inutilizzabile dopo la sovra-scarica: non è stato possibile effettuare la ricarica della batteria, nonostante i diversi tentativi di alimentare la corrente ai capi della stessa.

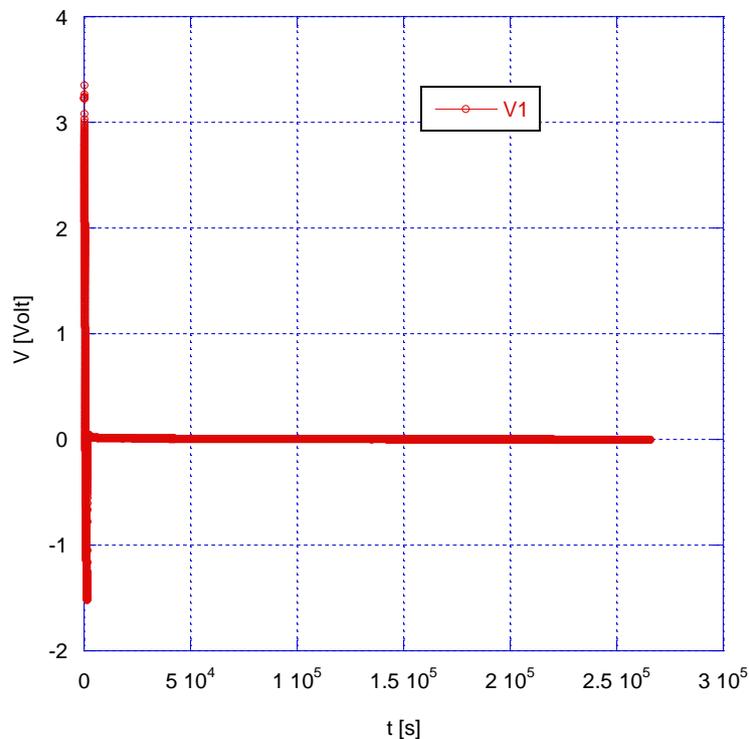


Figura 24 Monitoraggio della tensione della cella dopo la sovra-scarica.

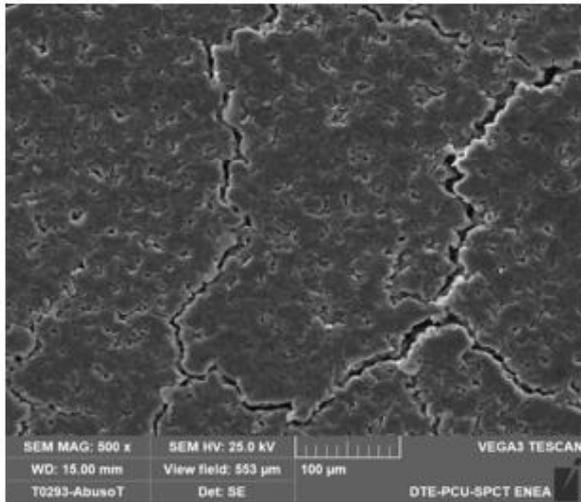
4.6 Analisi al SEM di celle abusate

Sono state eseguite delle analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) su celle abusate in sovrascarica. Il SEM, attraverso una tecnica non distruttiva, consente di eseguire indagini morfologiche delle superfici; inoltre, individuando gli elementi chimici presenti sulla superficie di un materiale, è possibile fornire molteplici indicazioni riguardanti le variazioni subite dal materiale stesso. È stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione, modello JEOL JSM-5510LV.

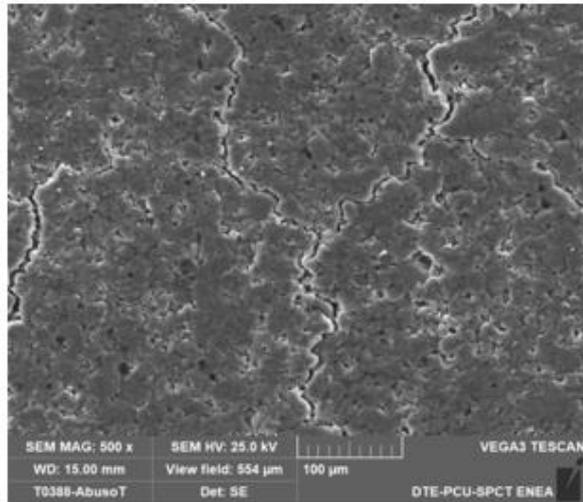
Sono state messe a confronto 3 celle con anodo in grafite: una cella vergine e due celle che hanno subito un abuso di sovrascarica. Nello specifico sono state selezionate le celle n.29 e n.30 sovrascaricate con una DOD% rispettivamente del 110% (cella n.29) e del 140% (cella n.30). La cella n.29 dopo aver subito l'abuso di sovrascarica è stata ricaricata e ciclata nuovamente con cicli standard (paragrafo 4.2), mentre la cella n.30 non è stata più in grado di assorbire corrente dopo l'abuso elettrico ed è stato, quindi, impossibile ricaricare la cella e procedere con ciclaggi successivi (paragrafo 4.4).

Le celle sono state aperte, seguendo la procedura descritta nel report [5] per poter eseguire le analisi al SEM sui singoli componenti: anodo e catodo.

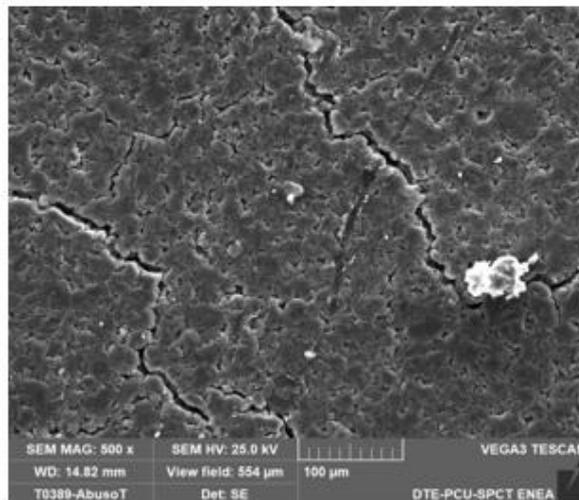
Di seguito sono riportate le immagini del microscopio elettronico a scansione dell'anodo



(a)



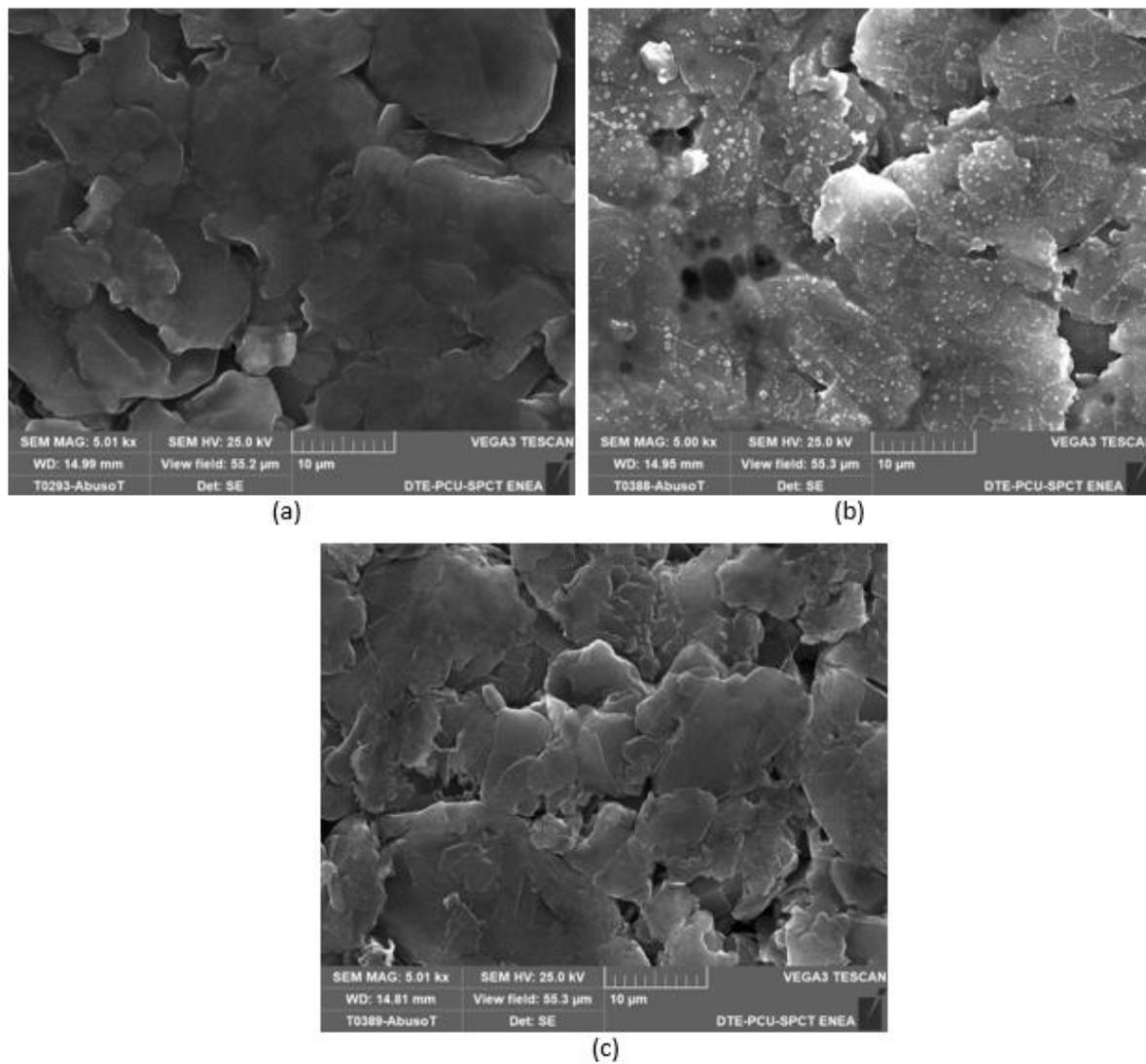
(b)



(c)

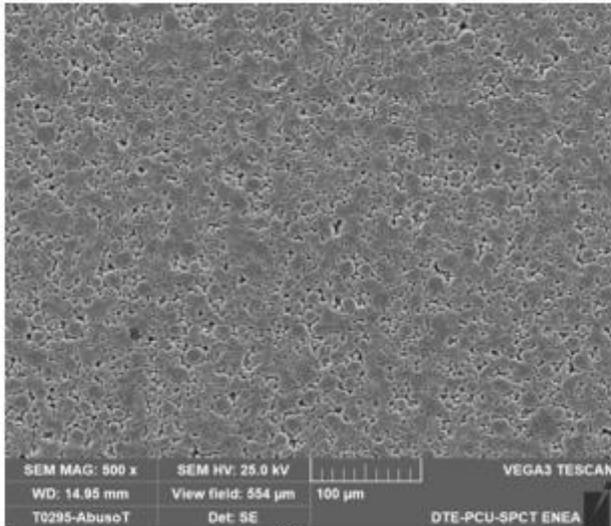
(

Figura 25 e

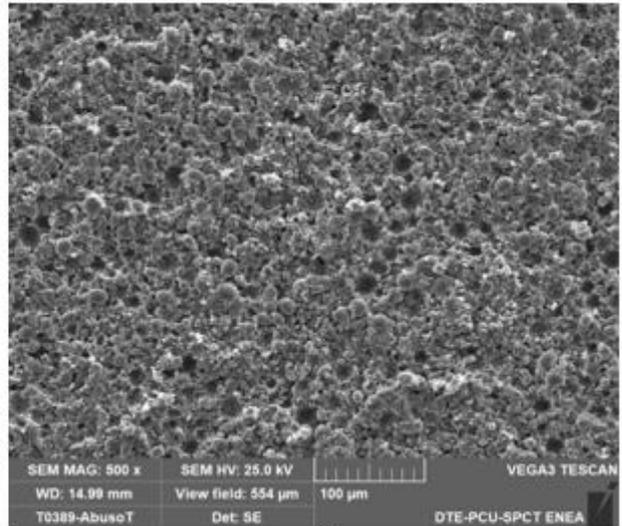


Figura

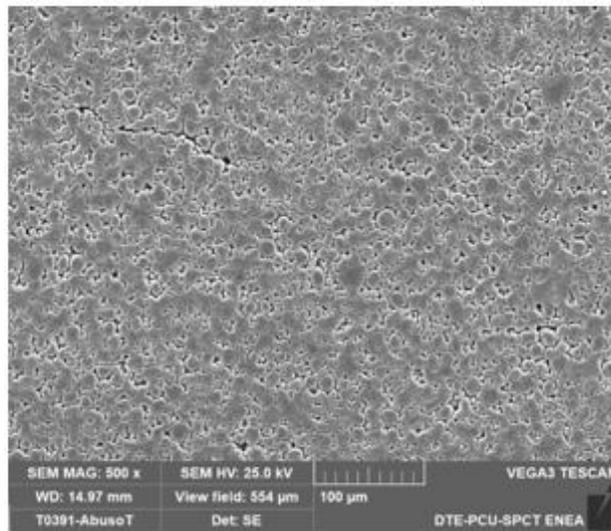
26) e del catodo



(a)



(b)



(c)

(

Figura 28 e

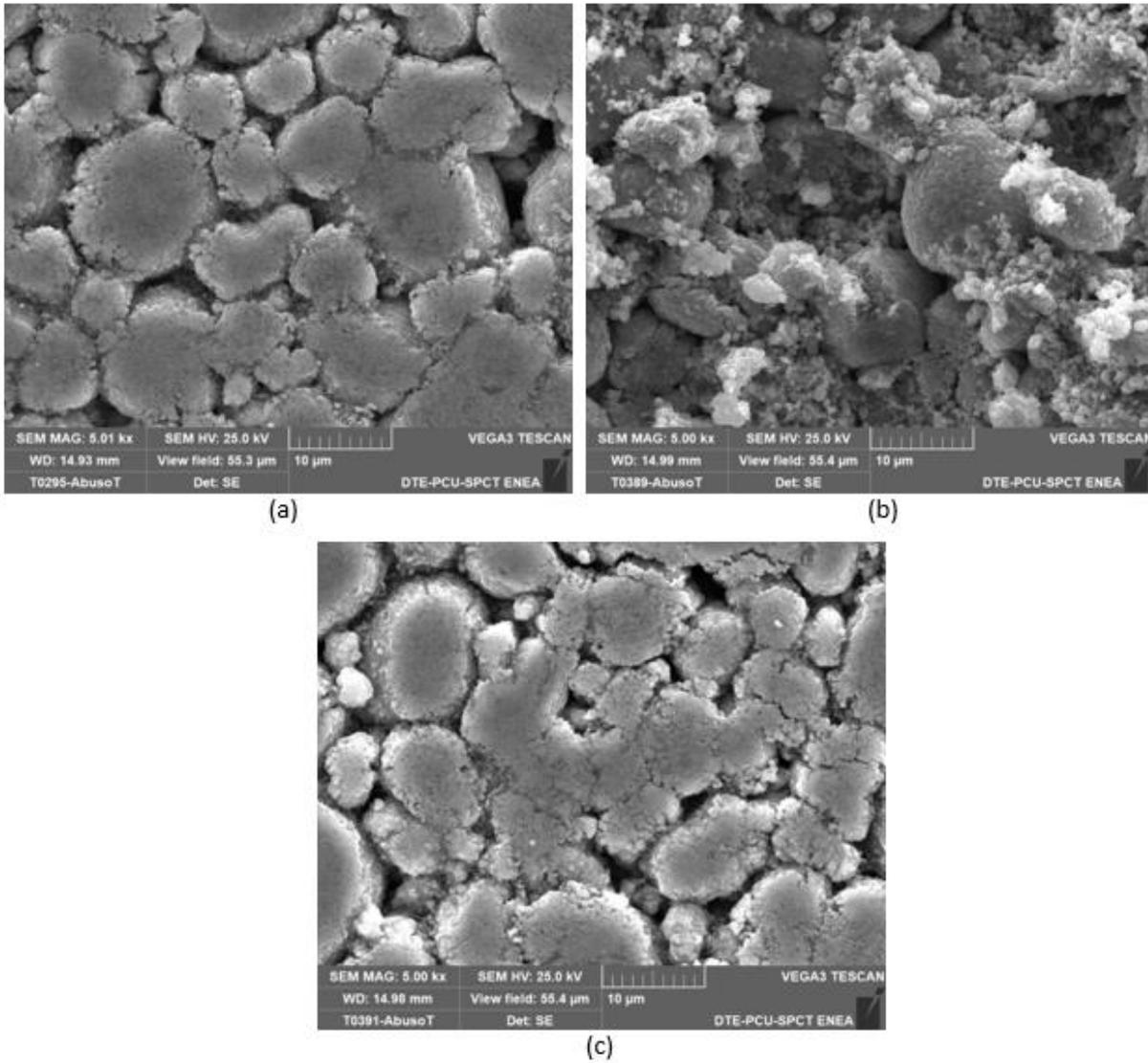
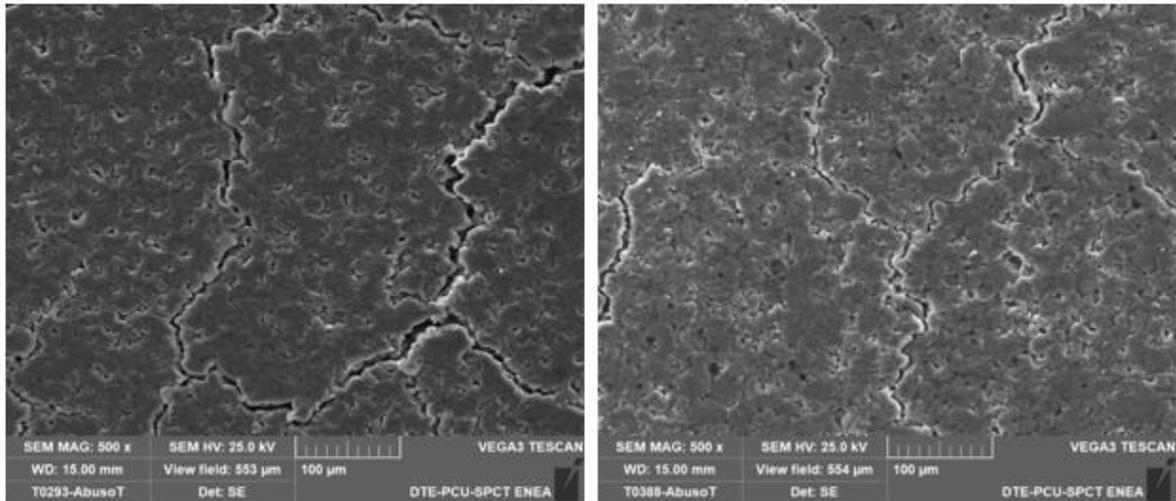
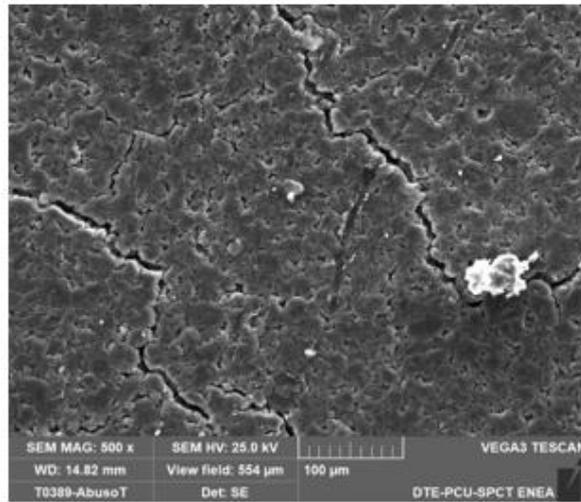


Figura 29) delle celle abusate messe a confronto con le immagini dell'anodo e del catodo della cella vergine.



(a)

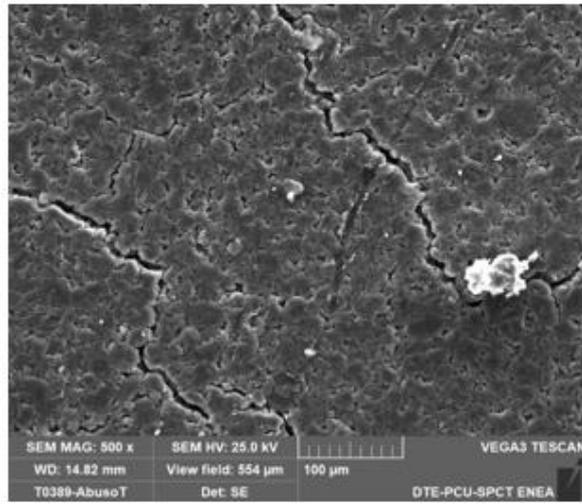
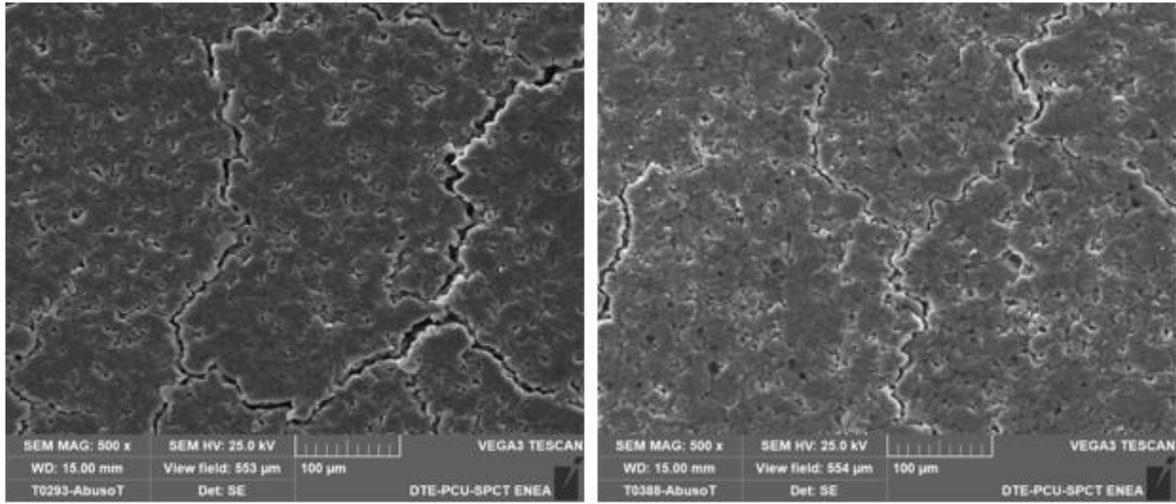
(b)



(c)

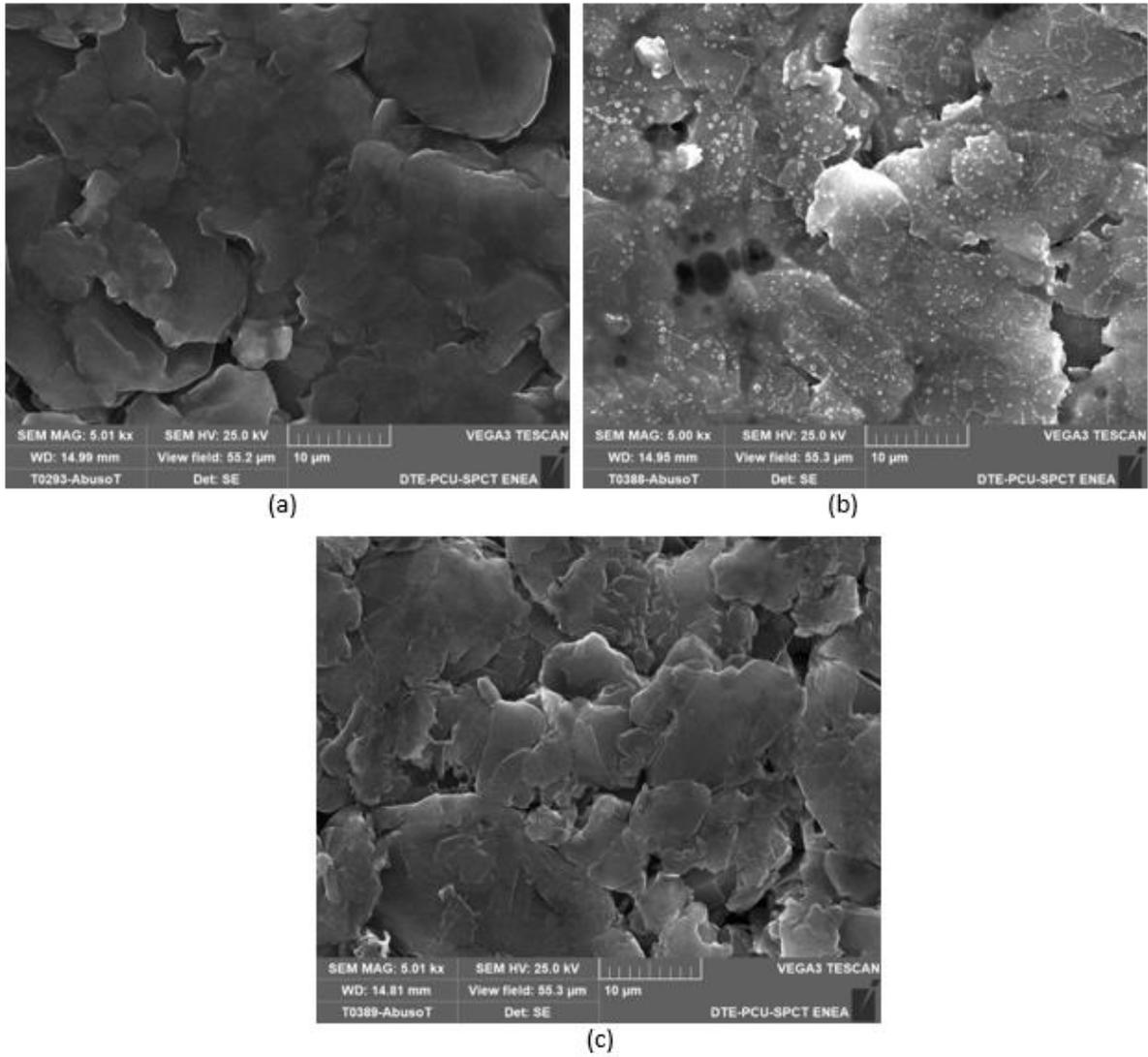
Figura 25 Analisi al SEM con ingrandimento 500X dell'anodo della: (a) cella vergine (b) cella n.29 (c) cella n.30

All'anodo delle celle abusate con un ingrandimento 500X non si evidenzia una variazione morfologica significativa



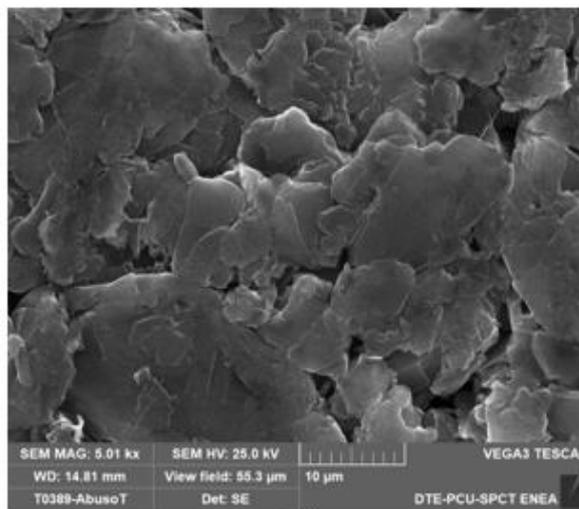
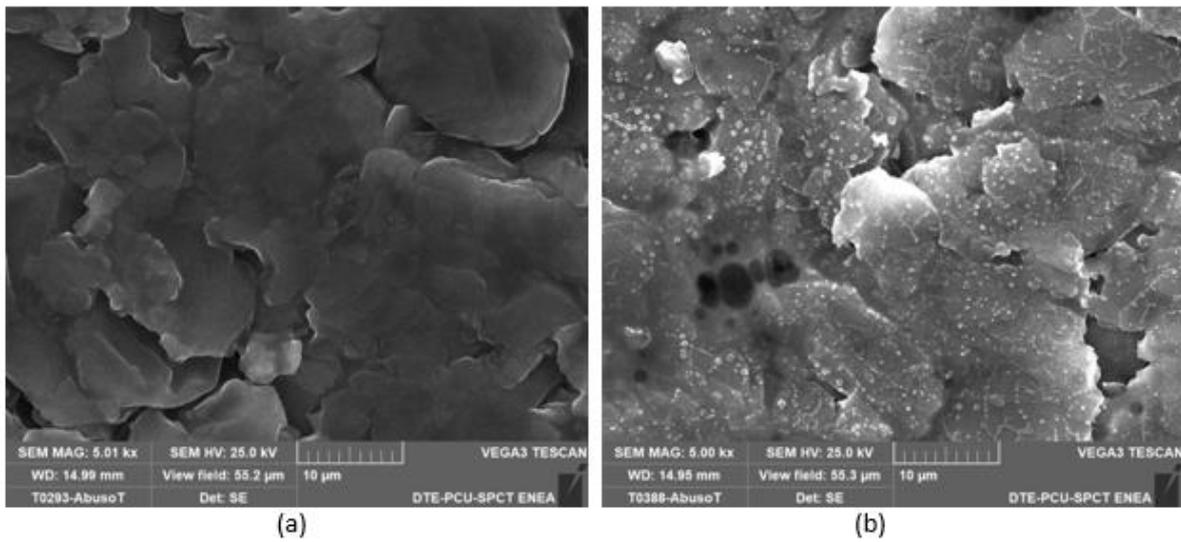
(

Figura 25), quello che emerge con ingrandimenti maggiori (5kX,



Figura

26) è, invece, la presenza di residui elettrolitici sulla cella n.29



(
Figura 26 b): il deposito di elettrolita all'anodo è avvenuto con molta probabilità nei ciclaggi successivi alla sovrascarica, a causa di un danneggiamento della struttura della cella con l'abuso.

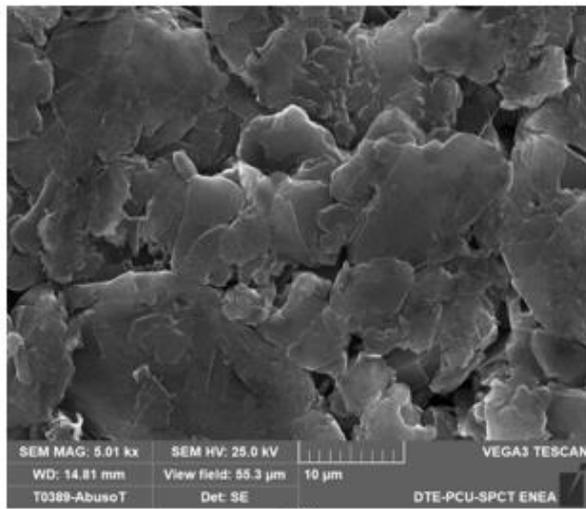
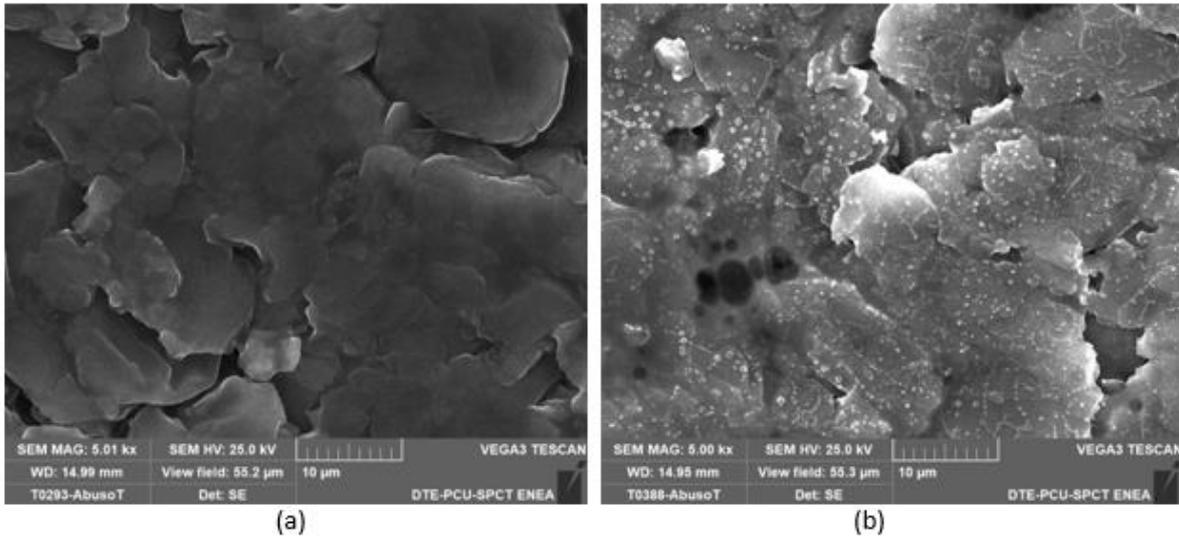


Figura 26 Analisi al SEM con ingrandimento 5kX dell'anodo della: (a) cella vergine (b) cella n.29 (c) cella n.30.

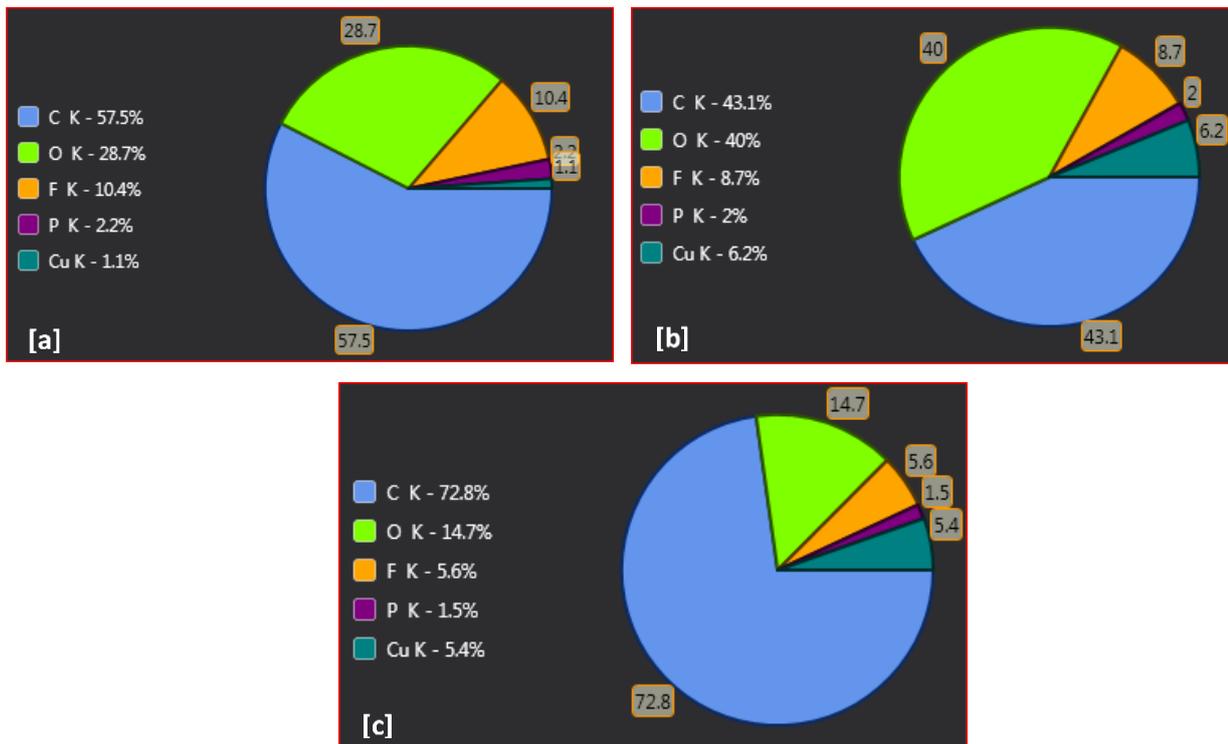


Figura 27 Composizione % dell’anodo della: (a) cella vergine (b) cella n.29 (c) cella n.30

La composizione anodica delle due celle abusate, rispetto alla cella vergine, differisce in maniera significativa (Figura 27): nella cella C29 si evidenzia una riduzione del quantitativo di carbonio e un aumento del quantitativo di ossigeno (Figura 27 b). Al contrario, nella cella C30 aumenta in modo netto la percentuale di carbonio presente e si dimezza l’ossigeno (Figura 27 c). In entrambe le celle si ha un aumento del quantitativo di rame presente sull’anodo: si tratta, con molta probabilità del collettore di corrente in parte dissolto nell’elettrodo, durante l’abuso di sovrascarica.

Nel catodo si ha evidenza di significative variazioni morfologiche anche con ingrandimenti ridotti (500 x,

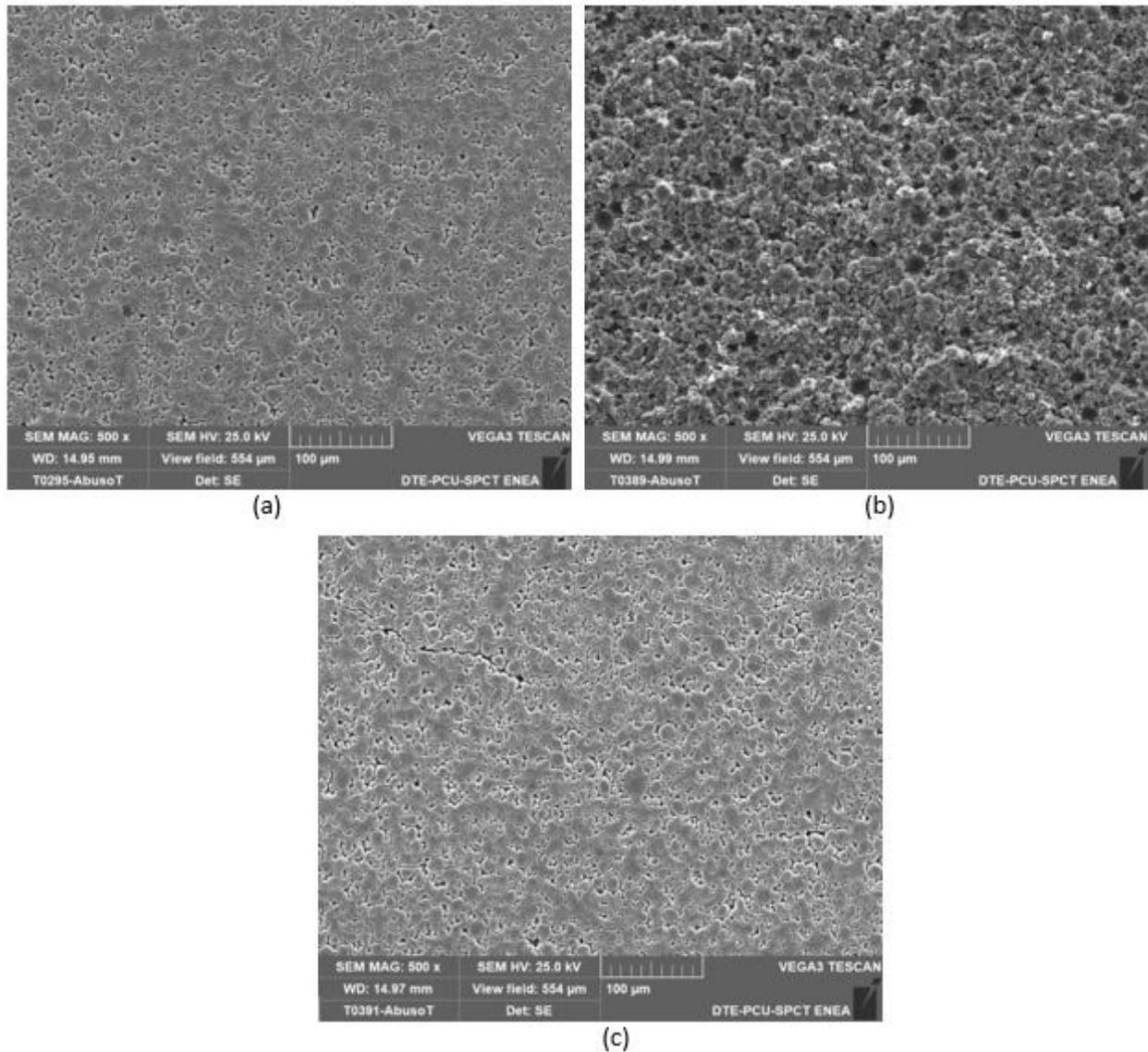


Figura 28): sul catodo della cella n.29 le analisi al SEM hanno evidenziato veri e propri "buchi", nella stesa del catodo, che scoprono il substrato, la cella n.30 mantiene, invece, una struttura molto simile a quella della cella vergine. Il danneggiamento al catodo si manifesta, quindi, nei cicli successivi alla sovrascarica. L'aumento della % di ossigeno all'anodo della cella 29 (Figura 27 b) potrebbe essere dovuto ai danni che il catodo della cella subisce, con una conseguente parziale migrazione dei suoi costituenti all'anodo; all'anodo della cella 29 sono state trovate anche impurezze di Alluminio.

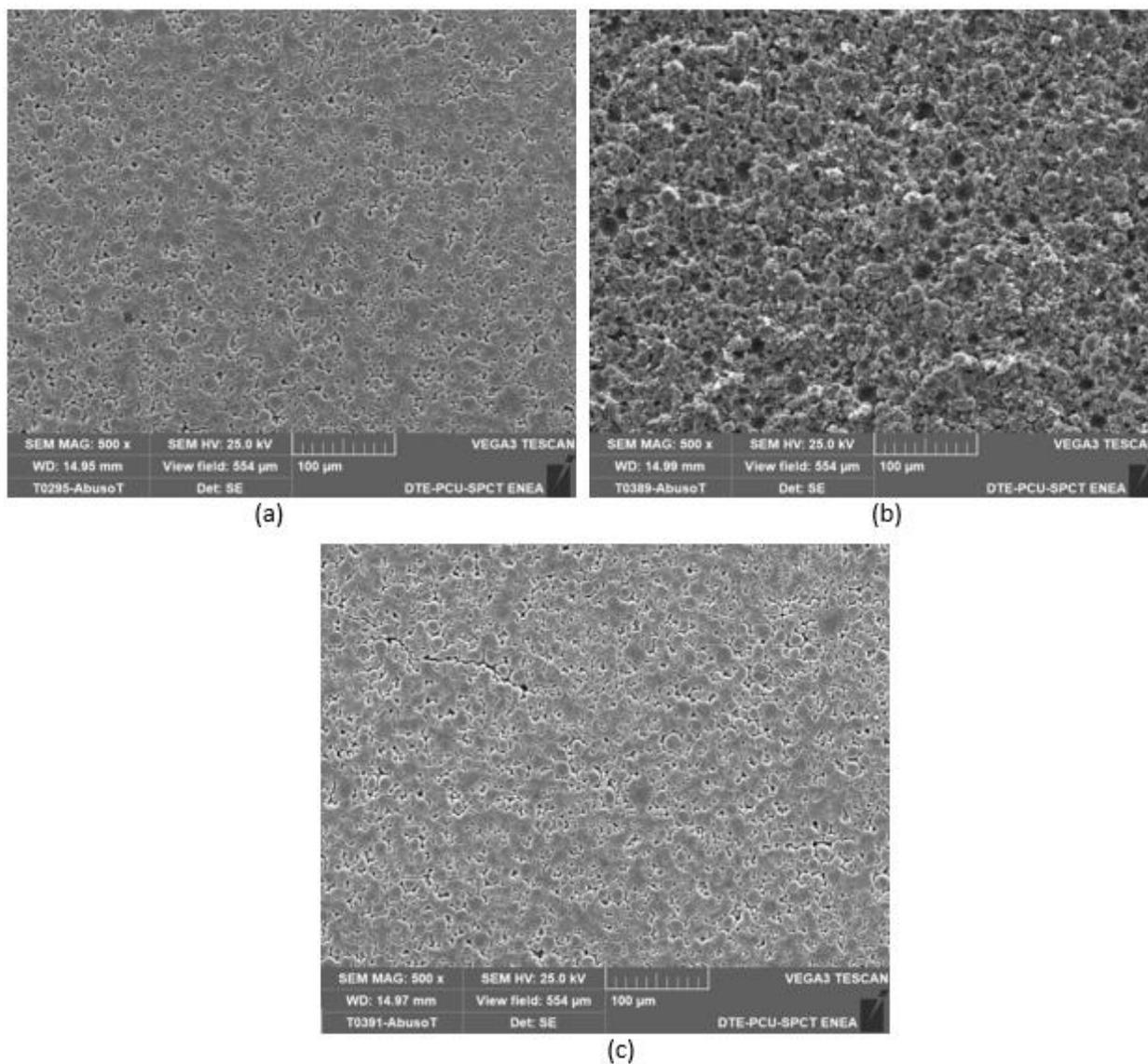


Figura 28 Analisi al SEM con ingrandimento 500X del catodo della: (a) cella vergine (b) cella n.29 (c) cella n.30.

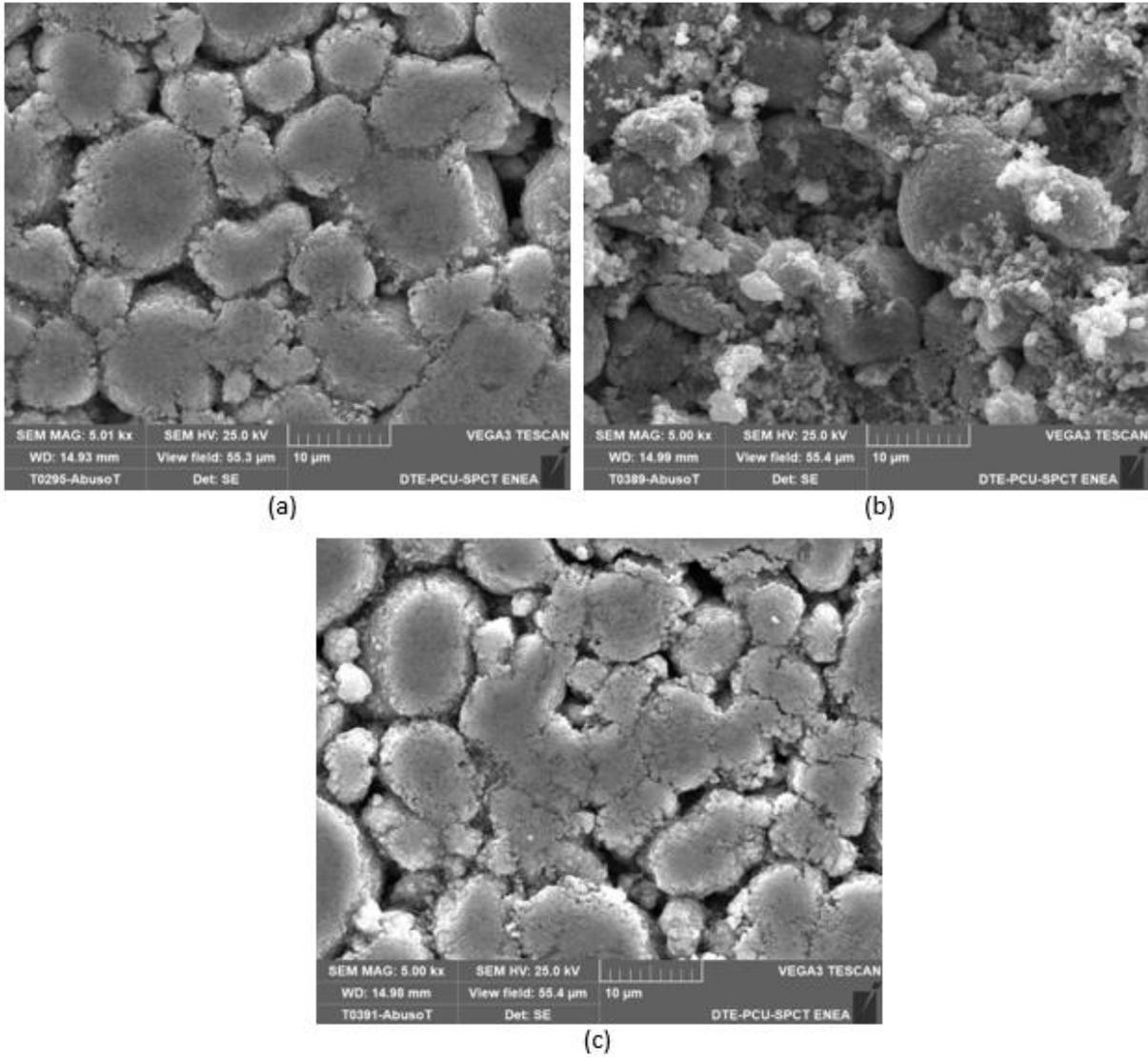


Figura 29 Analisi al SEM con ingrandimento 5kX del catodo della: (a) cella vergine (b) cella n.29 (c) cella n.30.

La composizione del catodo della cella n.29 differisce rispetto a quella della cella vergine, per la percentuale nettamente superiore di Alluminio e per la percentuale ridotta di Fluoro

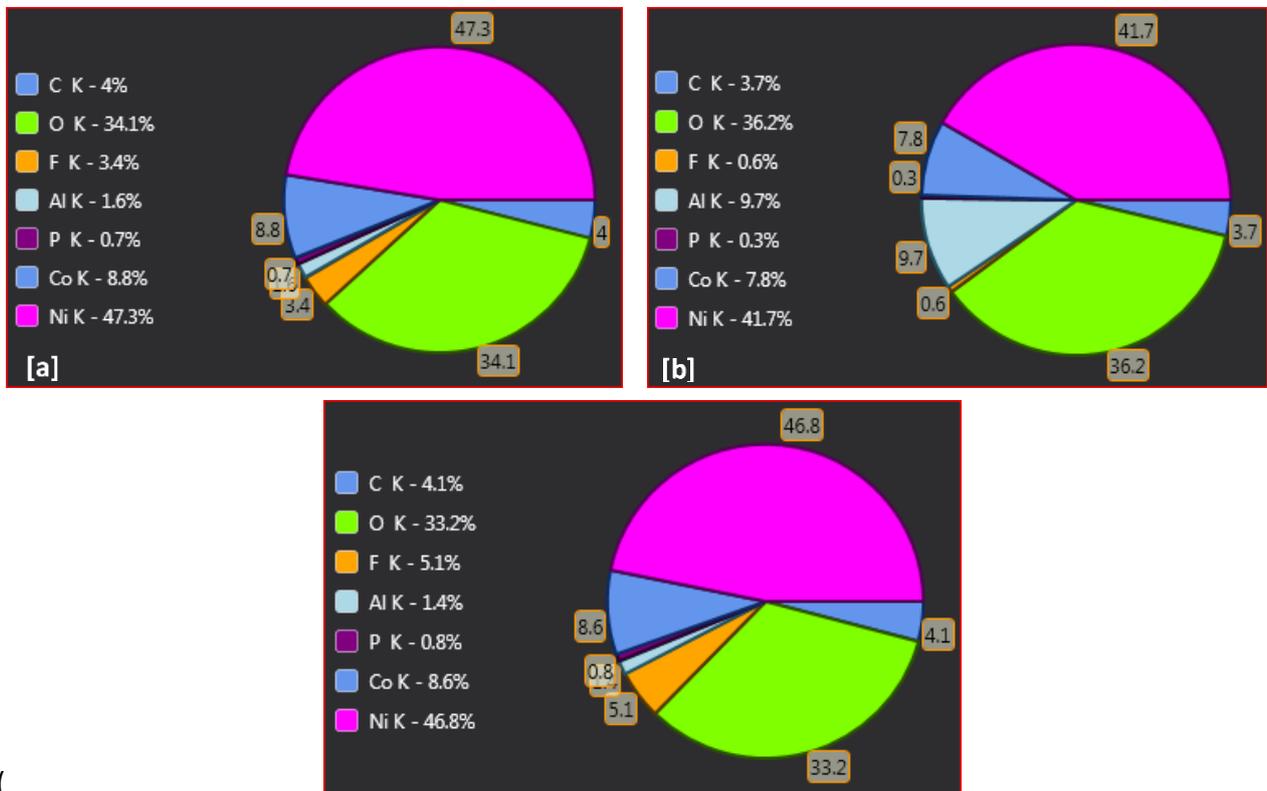


Figura 30). L'alluminio passa dal 1.6% nella cella vergine

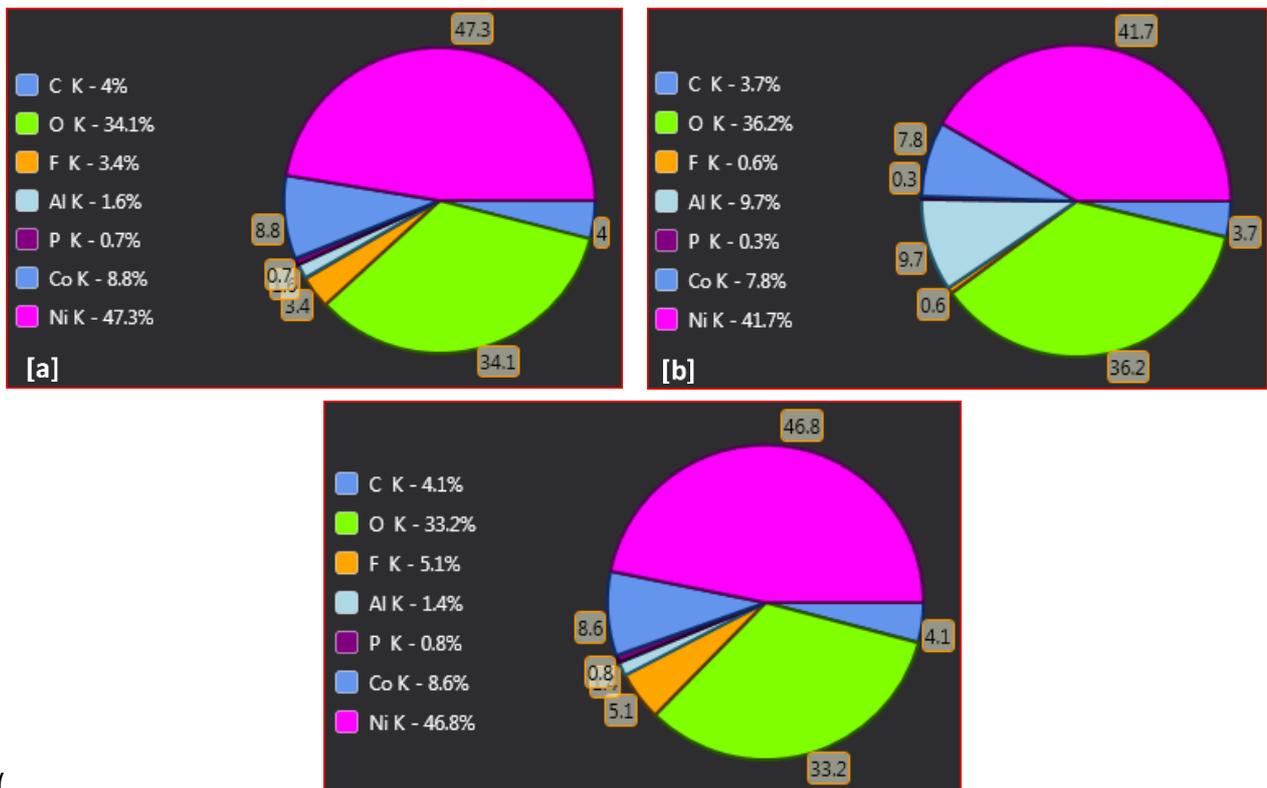


Figura 30 a) al 9.7% nella cella abusata

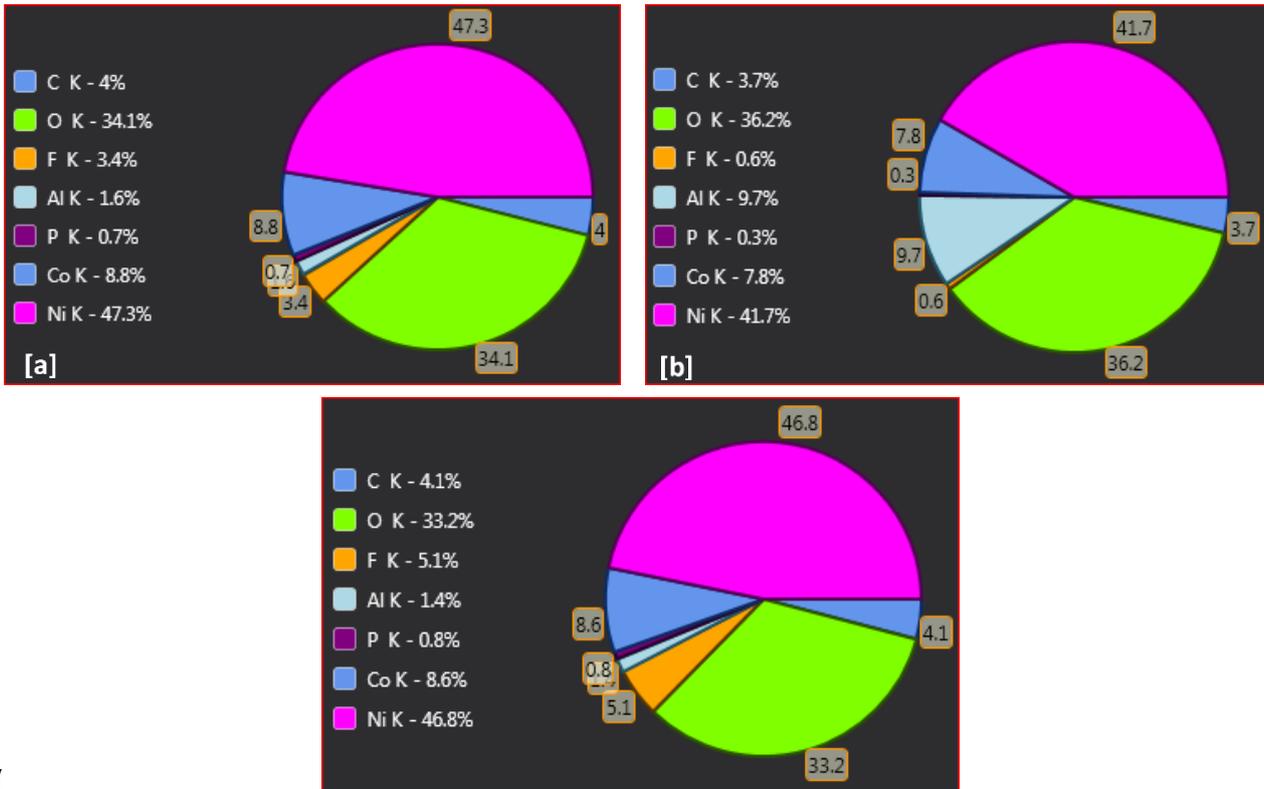


Figura 30 b), mentre il Fluoro passa dal 3.4% nella cella vergine

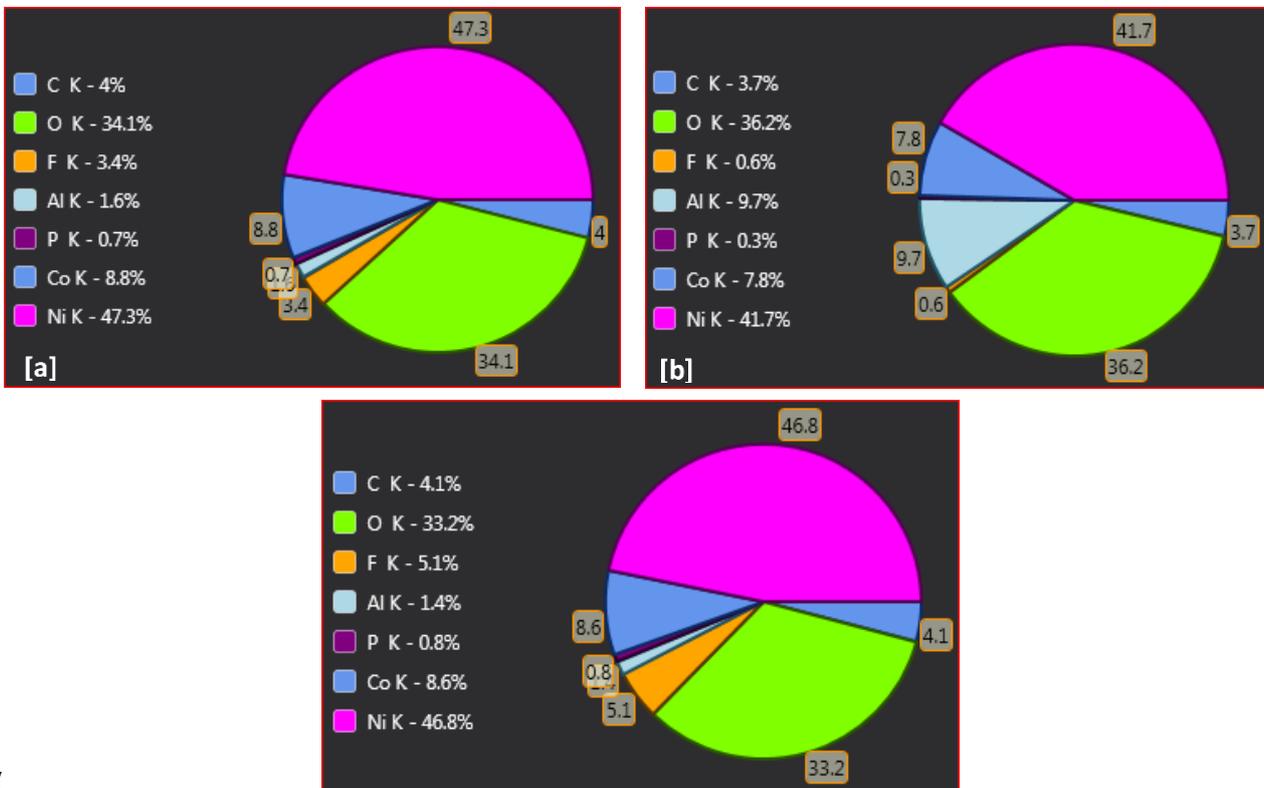
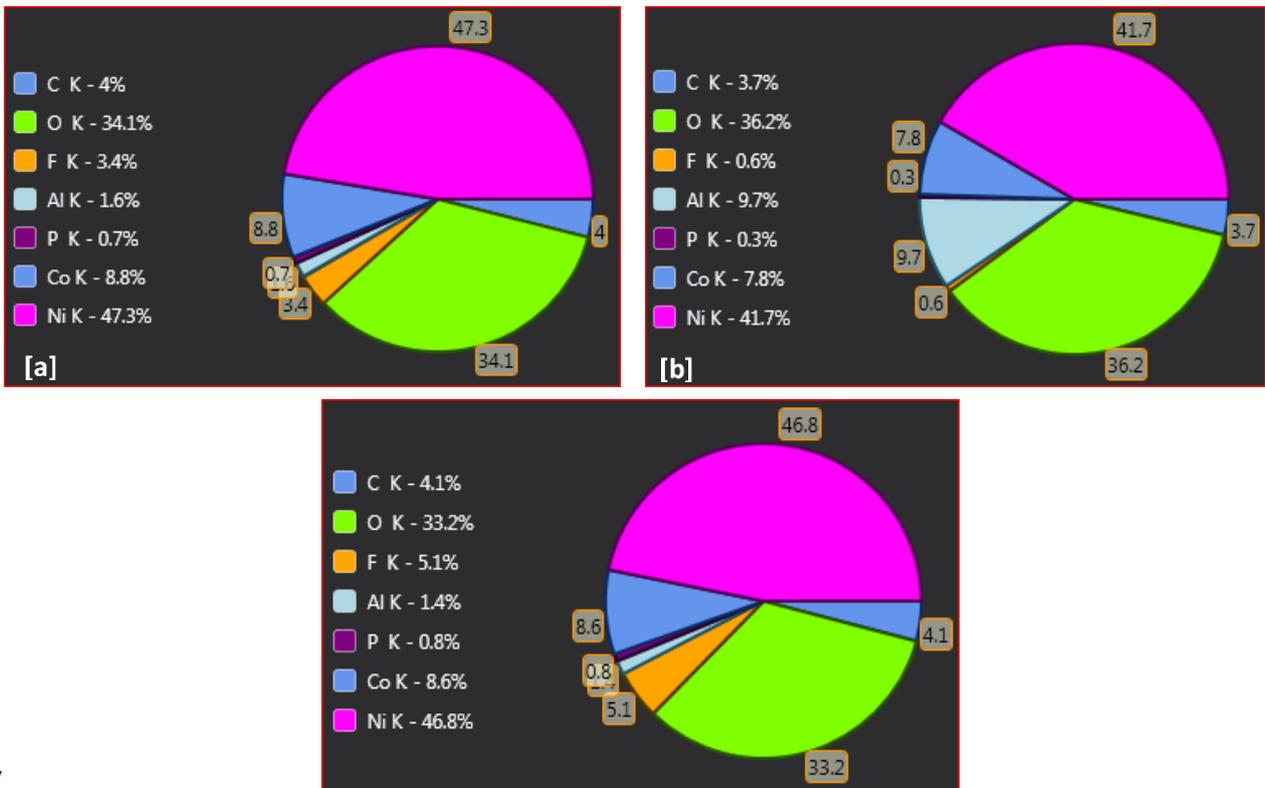


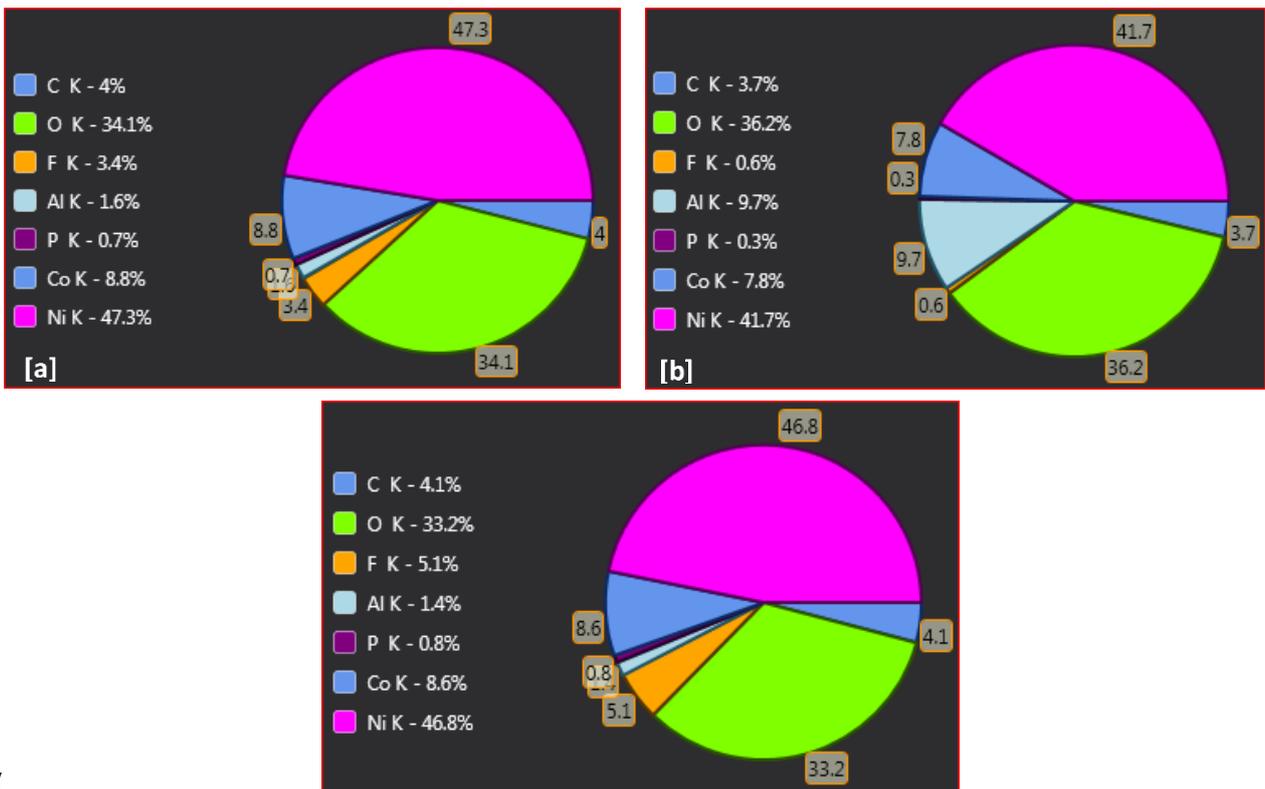
Figura 30 a) allo 0.6% nella cella n.29



(

Figura 30 b).

La composizione della cella n.30 rimane, invece, pressoché invariata rispetto alla cella vergine



(

Figura 30 a e

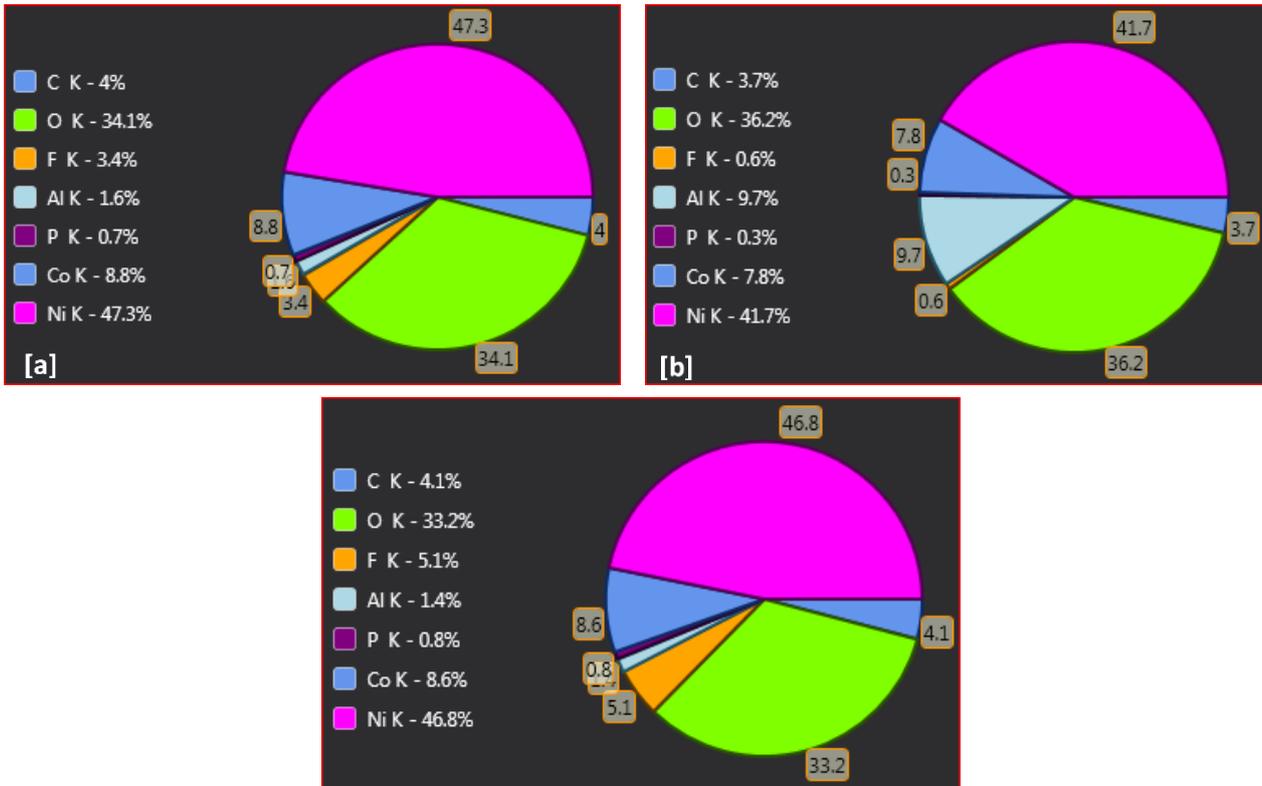


Figura 30 c).

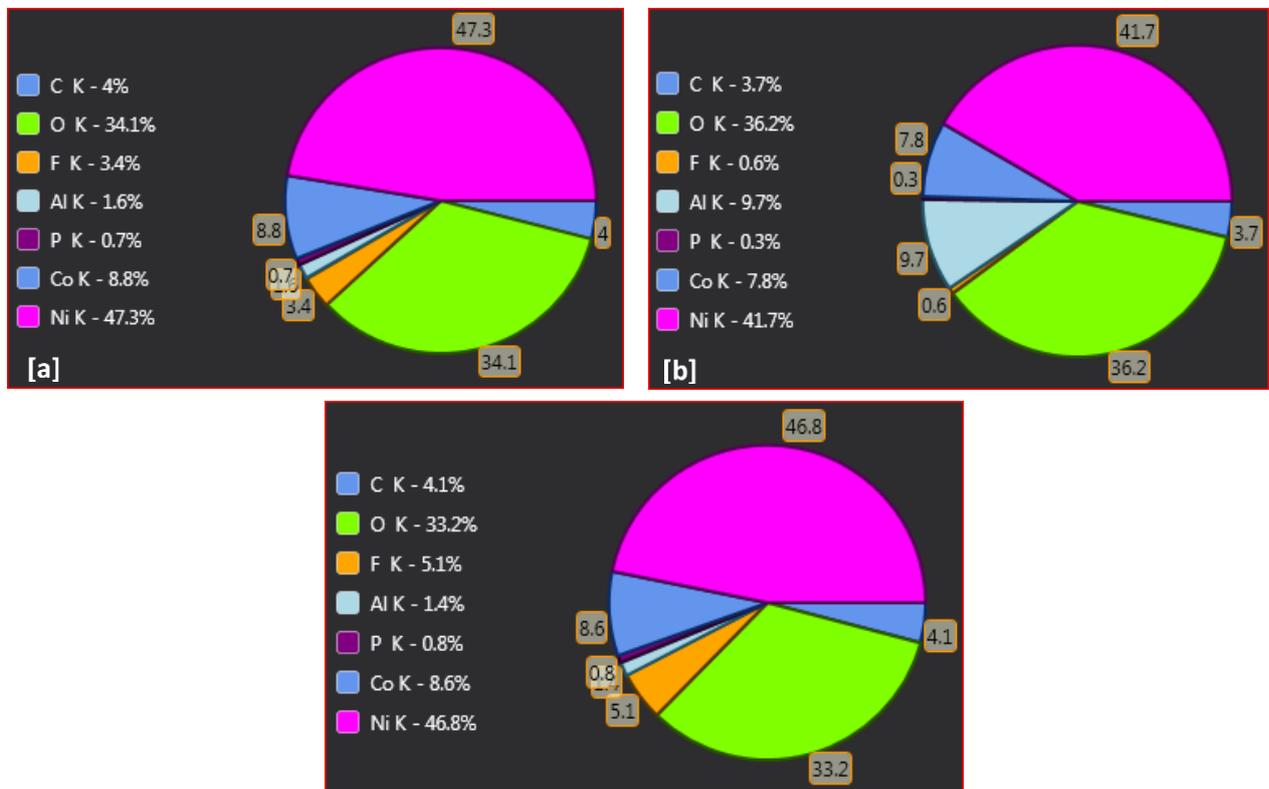


Figura 30 Composizione % dell'anodo della: (a) cella vergine (b) cella n.29 (c) cella n.30.

5 Risultati dei test di sovrascarica su celle con anodo LTO

Sono state testate in sovrascarica 3 celle con anodo in Litio Titanato Ossido (LTO), le cui specifiche tecniche sono riportate in Tabella 3. Nello specifico, i test eseguiti hanno previsto di sovrascaricare le celle a DOD% (Depth of Discharge) differenti, in particolare: 110%, 120% e 140% (rispetto alla capacità iniziale della cella).

Tabella 3 Specifiche della cella LTO40120

Items	Specifications
Rated Capacity	10000mAh min, 10020mAh typ.
Nominal Voltage	2.4V
Watt-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
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
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
Diameter	40 mm
Length	120 mm
Weight	280 \pm 10g

Per consentire di sovra-scaricare le celle a diverse profondità di scarica è necessario collegare la cella sottoposta ad abuso ad altre 2 o 3 celle disposte in serie (cariche al 100%), in base alla DOD% che si vuole raggiungere.

Le foto delle due configurazioni con tre o quattro celle in serie sono riportate rispettivamente in Figura 31 e Figura 32.

In Figura 33 è riportata l'immagine della cella strumentata sottoposta a test di abuso all'interno del contenitore in policarbonato.

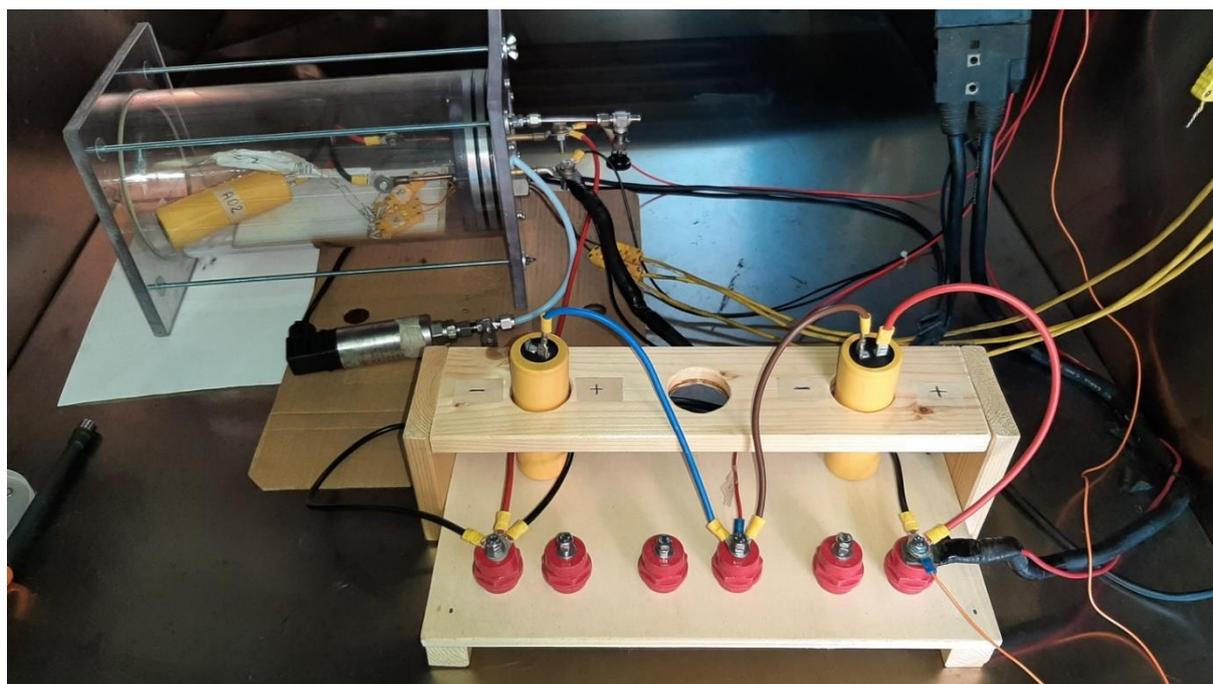


Figura 31 Configurazione con tre celle in serie.

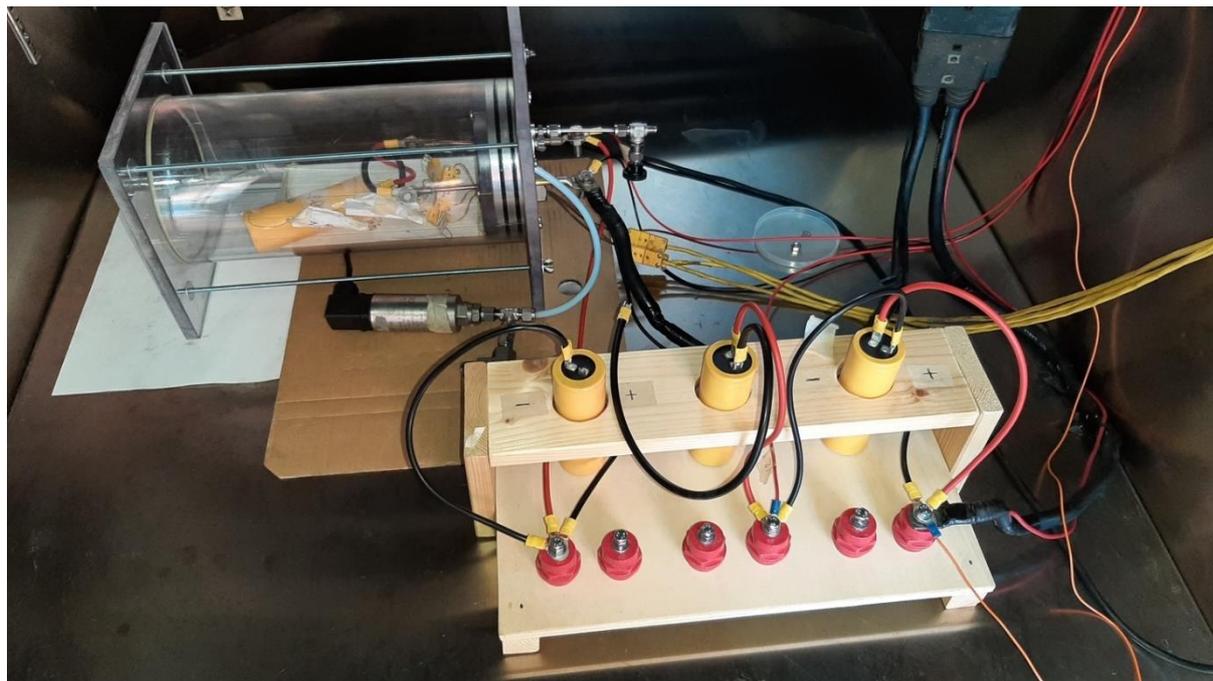


Figura 32 Configurazione con quattro celle in serie.



Figura 33 Dettaglio del set-up di prova: cella strumentata da testare in sovrascarica

5.1 Sovra-scarica con DOD% = 110%

Al fine di raggiungere una percentuale di sovrascarica del 110% è stato necessario disporre 3 celle in serie (Figura 31):

- La cella sottoposta ad abuso, scarica al 100% (tensione minima raggiunta di 2.5 V);
- Due celle ausiliarie, cariche al 100% (tensione massima raggiunta di 4.2 V).

Durante la sovra-scarica la cella sottoposta ad abuso raggiunge una tensione minima di 1.07 V (Figura 34 e Figura 35). Nel corso del test si registra un aumento di temperatura trascurabile: si ha un aumento complessivo di temperatura di circa 2°C in 1200 s (Figura 34).

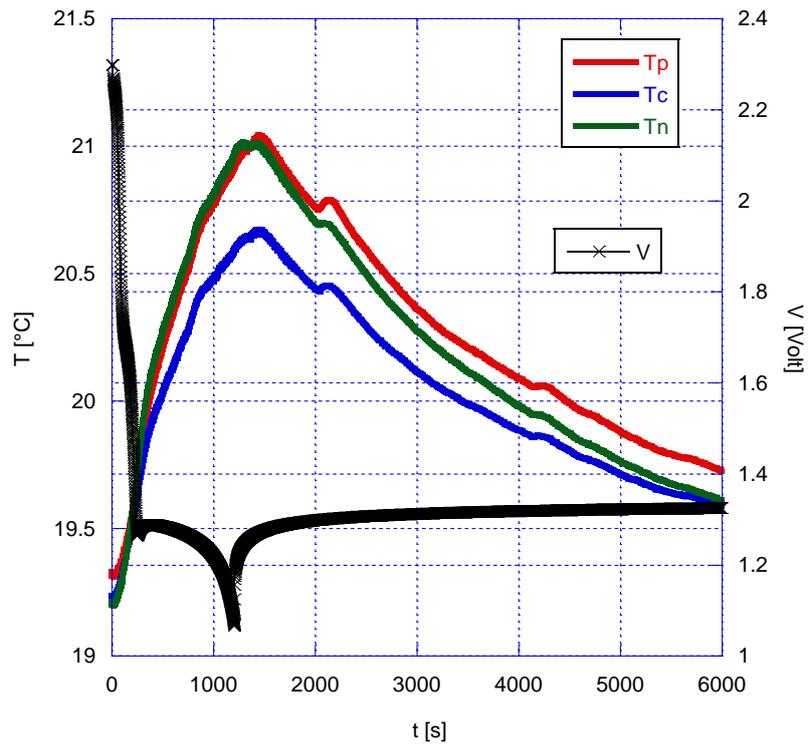


Figura 34 Test di sovra-scarica, DOD%=110%: andamento delle temperature e della tensione della cella.

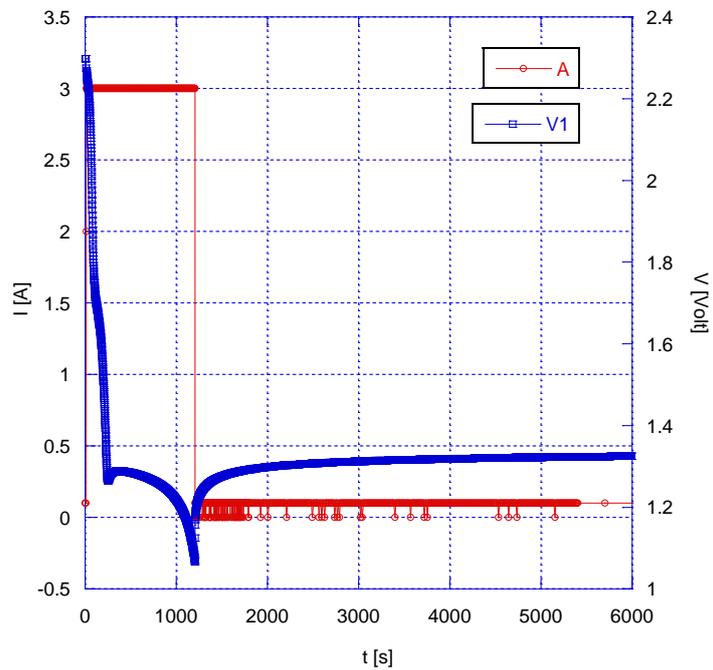


Figura 35 Test di sovrascarica, DOD%=110%: andamento della corrente e della tensione della cella.

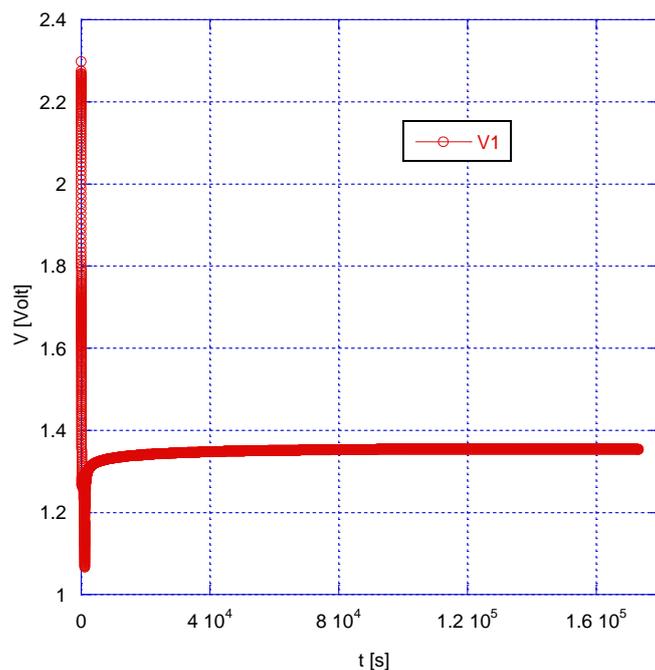


Figura 36 Monitoraggio della tensione della cella dopo la sovra-scarica. DOD% = 110%

Voltage recovery: la tensione, con una graduale salita, ripida nel tratto iniziale e molto lenta nella fase successiva, si assesta ad un valore di 1.35 V dopo aver raggiunto un picco di 1.07 V durante la sovrascarica (Figura 36).

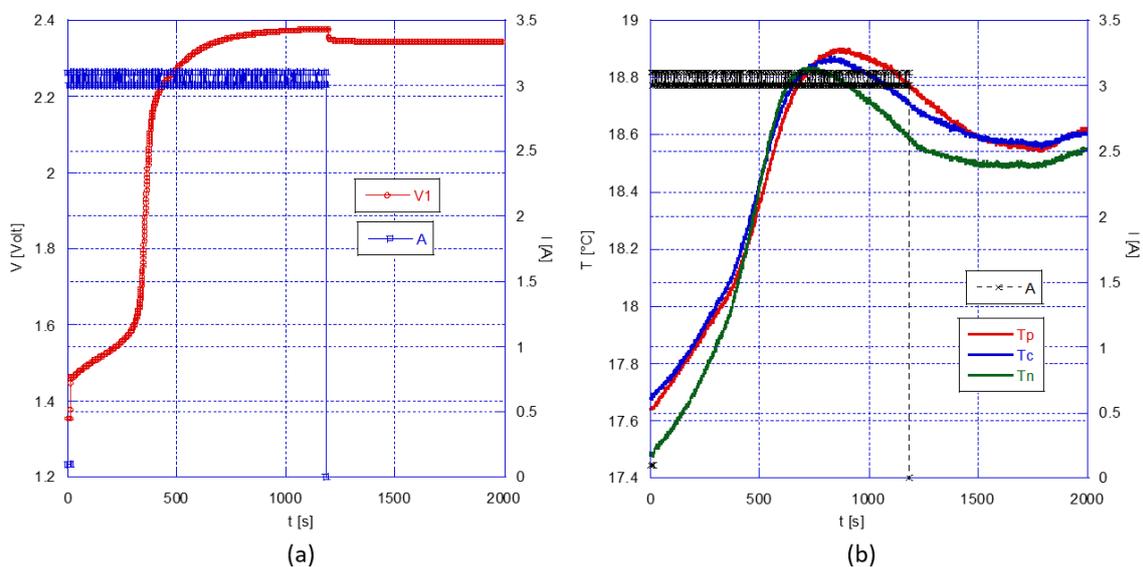


Figura 37 Ricarica della cella dopo la sovra-scarica: (a) tensione e corrente vs tempo e (b) temperatura e corrente vs tempo. DOD%=110%.

Dopo una lunga pausa, la cella è stata, poi, ricaricata: nella fase di ricarica non ha mostrato alcuna anomalia ed ha assorbito corrente senza alcun problema, riportandosi ad una tensione di 2.4 V dopo circa 1200 s (

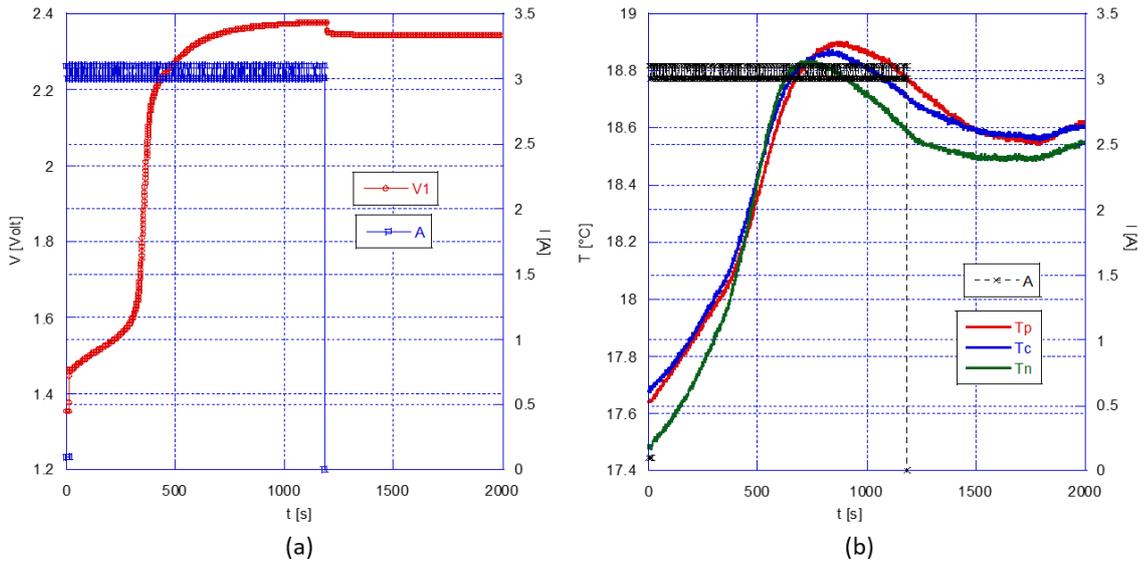


Figura 37 a). La temperatura è aumentata di soli 1.5°C, non si è avuto, quindi, un aumento di temperatura significativo (

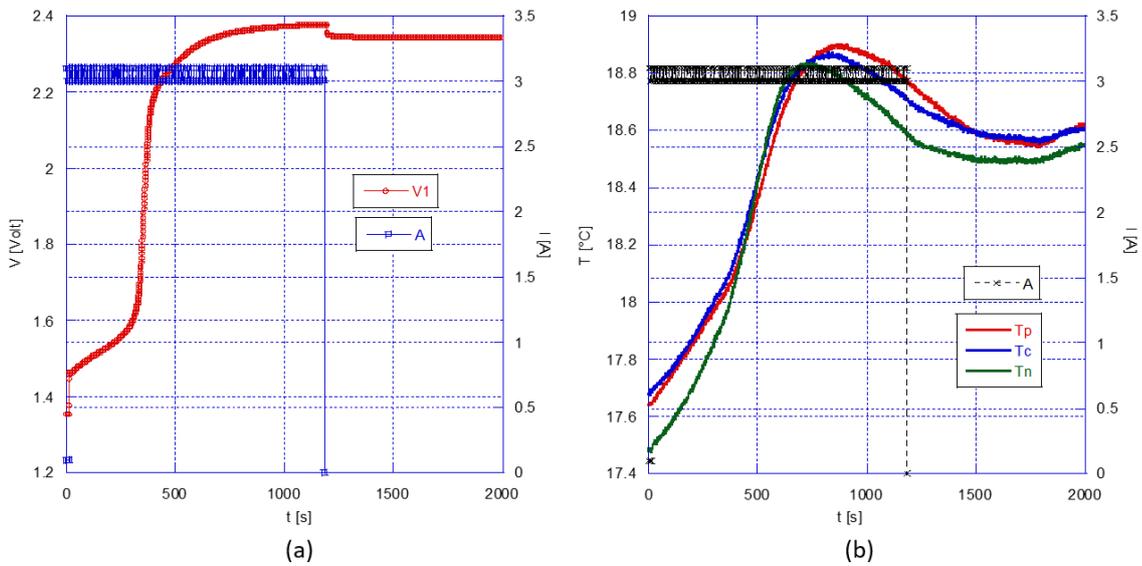
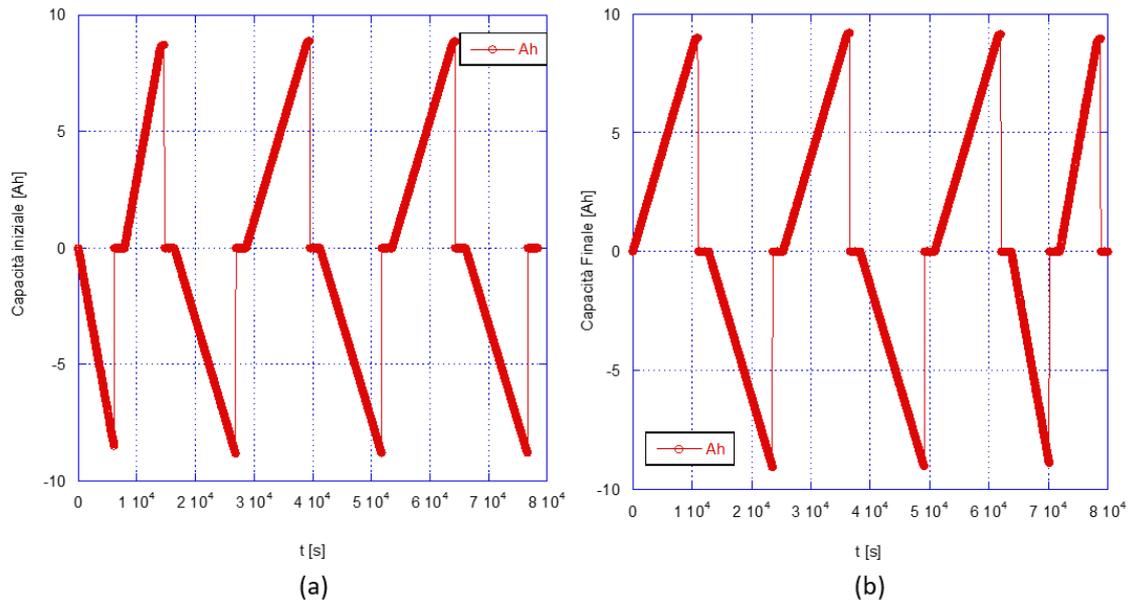


Figura 37 b).



In

Figura 38 è riportato un confronto tra la capacità iniziale e finale della cella; in

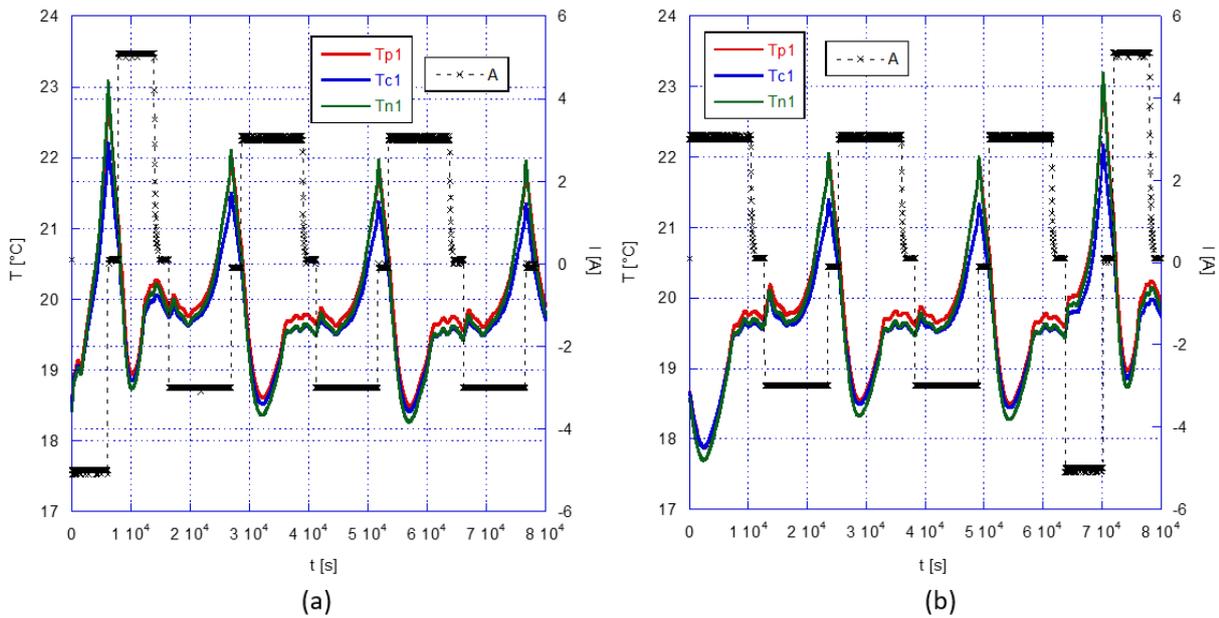


Figura 39 è, invece, riportato l'andamento della temperatura durante i due test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica.

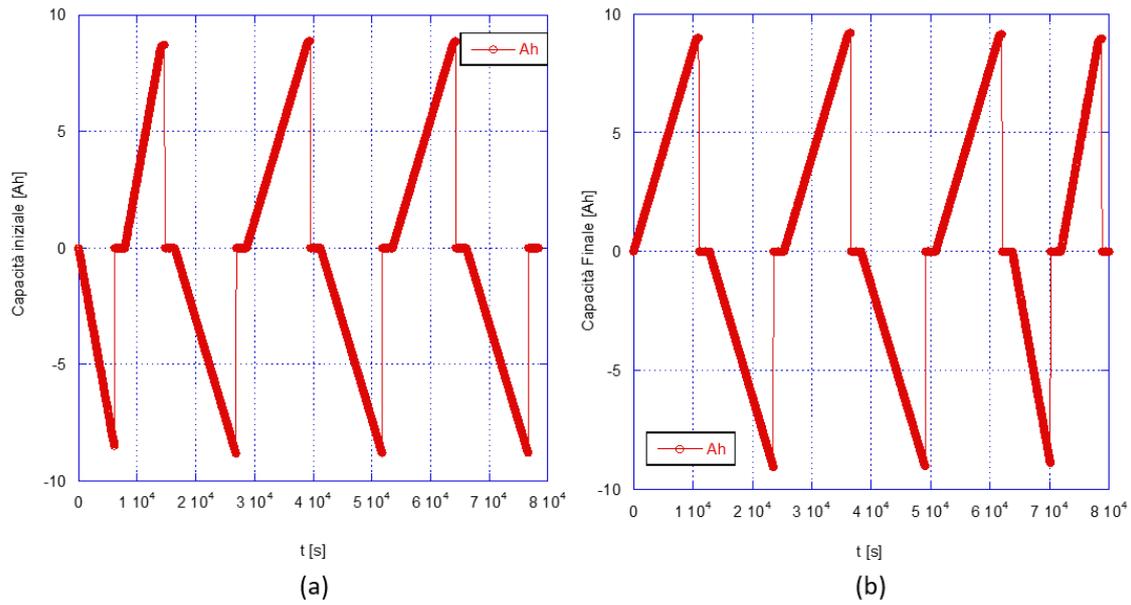
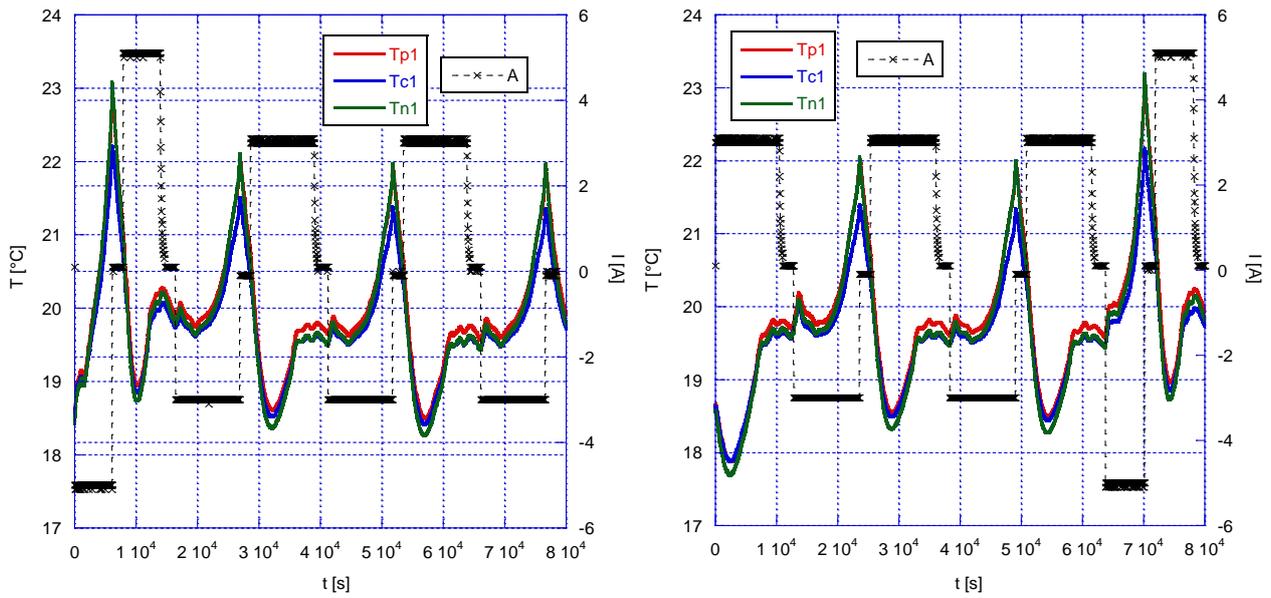


Figura 38 Andamento della capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica. DOD%=110%



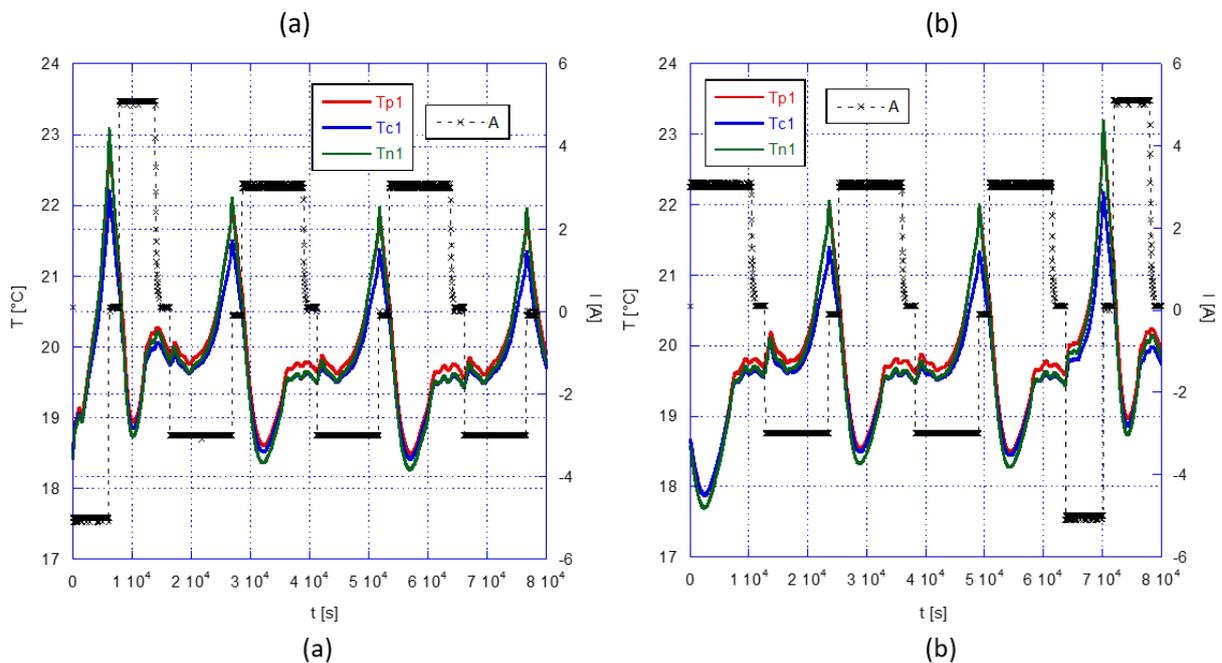


Figura 39 Andamento della temperatura durante il test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovrascarica. DOD%=110%.

Tabella 4 Calcolo della variazione di capacità della cella in carica e in scarica con C-rate = 1/3C dopo l'abuso di sovrascarica. DOD%=110%

carica/scarica	capacità iniziale (Ah)	capacità finale (Ah)	cap.finale/cap.iniziale
carica 1	8.9	9	
carica 2	8.88	9.2	
Media	8.89	9.1	1.02
scarica 1	-8.81	-9.07	
scarica 2	-8.78	-9.03	
Media	-8.8	-9.05	1.03

La capacità non ha subito una riduzione dopo l'abuso. Contrariamente a quanto previsto, ha subito un leggero innalzamento: in carica del 2% circa ed in scarica del 3% circa per una C-rate pari ad 1/3

C (Tabella 4,

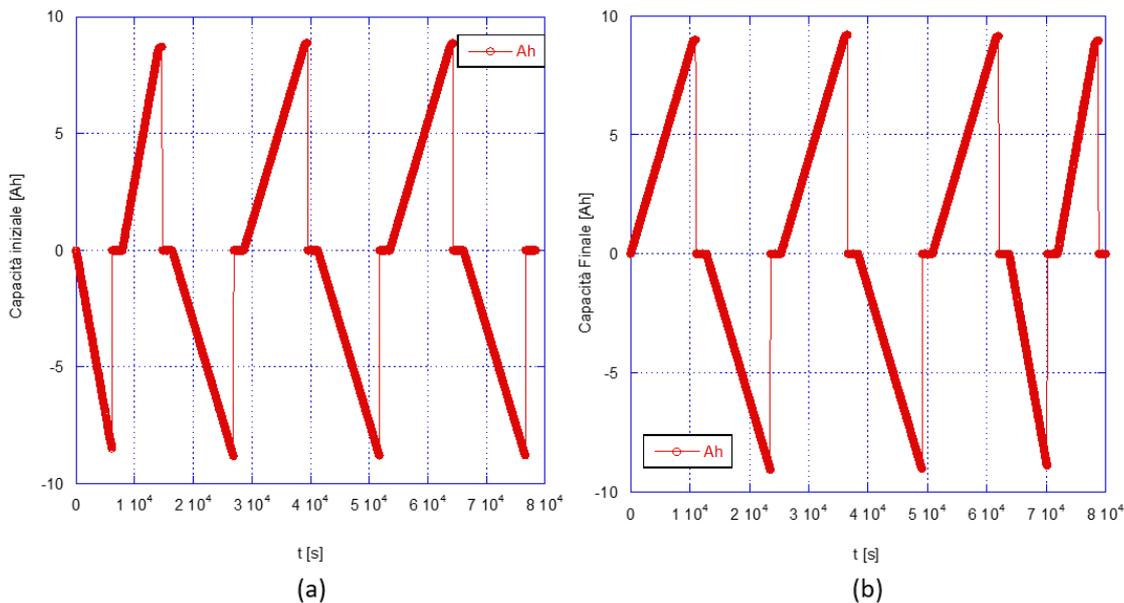


Figura 38). La temperatura durante i cicli successivi alla sovrascarica non ha subito alcuna variazione significativa

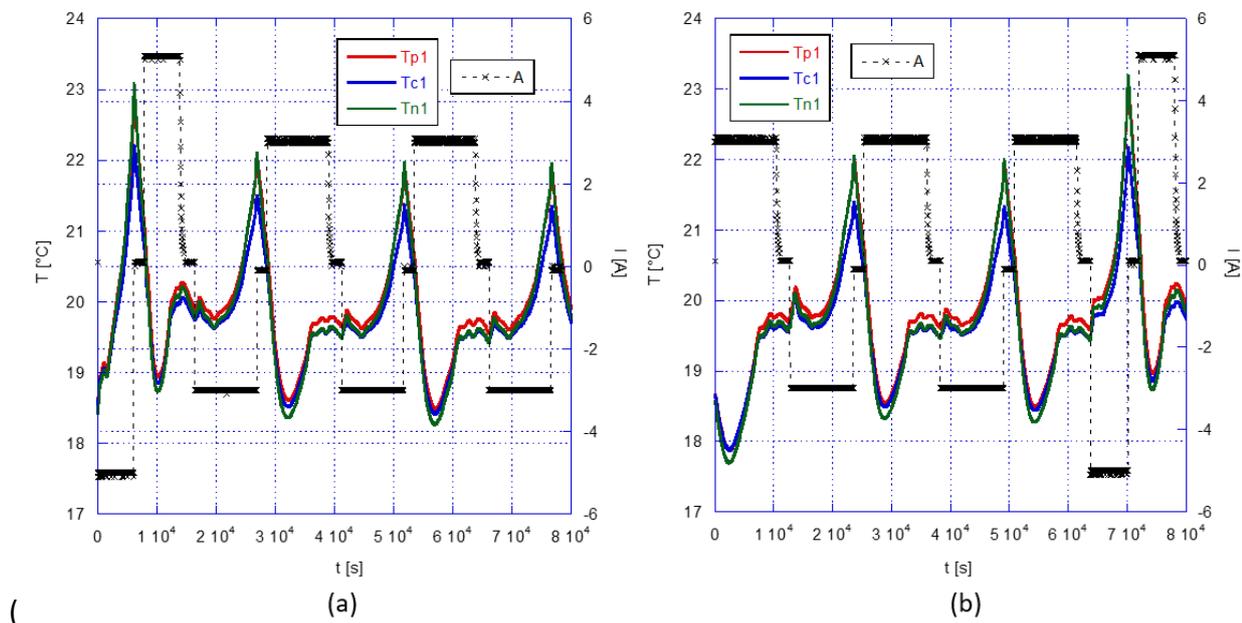


Figura 39). La cella sembra, quindi, non essere stata danneggiata dall'abuso di sovrascarica.

5.2 Sovra-scarica con DOD% = 120%

Per raggiungere una DOD% del 120% è stato sufficiente disporre 3 celle in serie (Figura 31):

- La cella sottoposta ad abuso, scarica al 100% (tensione minima raggiunta di 2.5 V);
- Due celle ausiliarie, cariche al 100% (tensione massima raggiunta di 4.2 V).

Contrariamente al caso precedente (paragrafo 5.1), in sovrascarica si è raggiunta una tensione < 0 V. Questo fenomeno, di inversione di polarità si è verificato anche in tutti i test eseguiti sulle celle con anodo in grafite (vedi paragrafo 4), ma non è indicativo di un guasto della cella. Per celle con anodo in grafite, nel caso di una $DOD\%=110\%$ la batteria può essere ricaricata, nonostante si raggiunga un picco di tensione di -1.38 V in sovrascarica (paragrafo 4.2).

Il picco minimo di tensione raggiunto in questo caso, con una $DOD\%=120\%$, è di -3 V (Figura 40 e Figura 41); la temperatura in corrispondenza della minima tensione, raggiunge un valore di 28.6 °C con una variazione dall'inizio della sovrascarica di 9.5 °C (Figura 40). La temperatura massima si ha in corrispondenza di T_n ovvero della parte inferiore della cella, nella posizione opposta rispetto ai collettori di corrente. La differenza massima di temperatura si ha tra T_n e T_c , ovvero il centro della cella, che è, quindi, la parte più fredda.

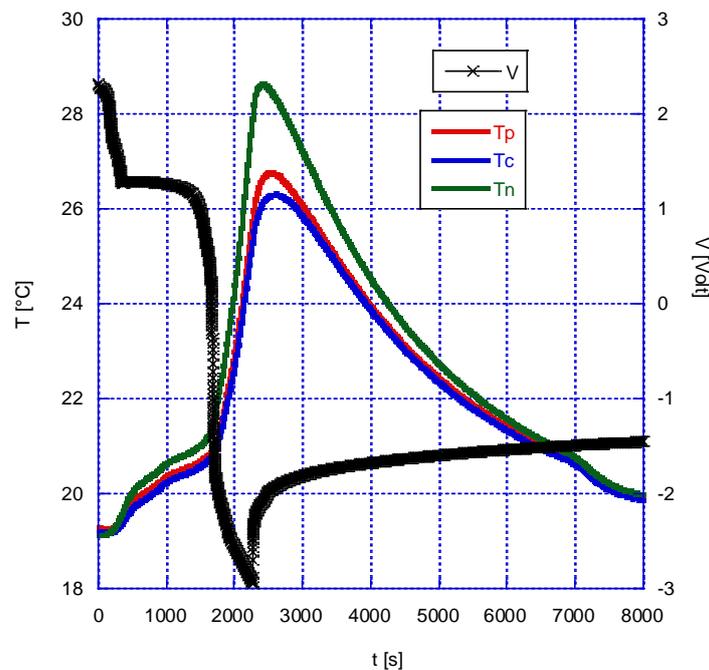


Figura 40 Test di sovra-scarica, $DOD\%=120\%$: andamento delle temperature e della tensione della cella.

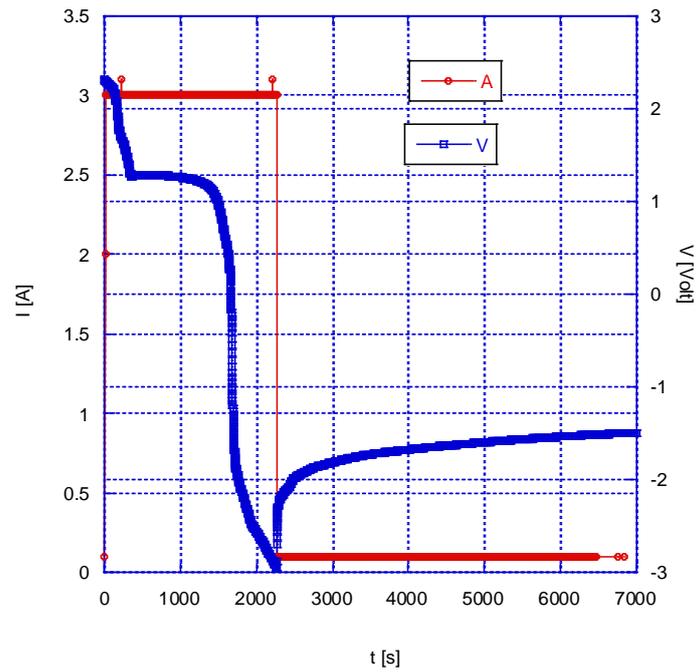
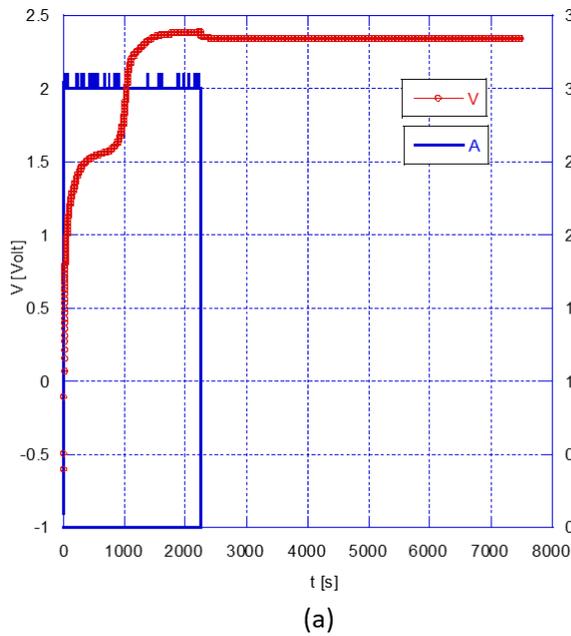


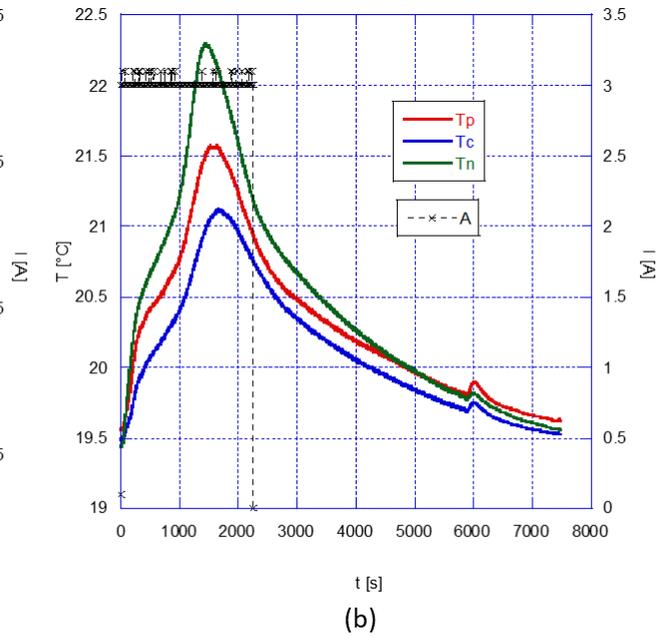
Figura 41 Test di sovrascarica, DOD%=120%: andamento della corrente e della tensione della cella.

La tensione si è portata gradualmente da un valore di -3 V ad un valore di -0.6 V



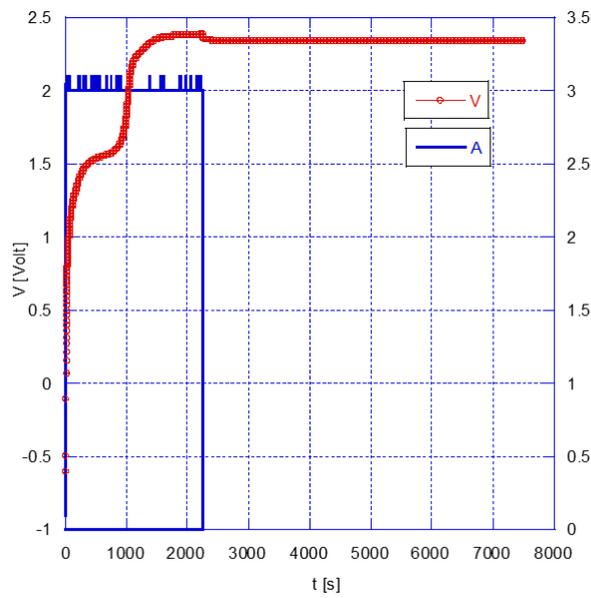
(a)

(

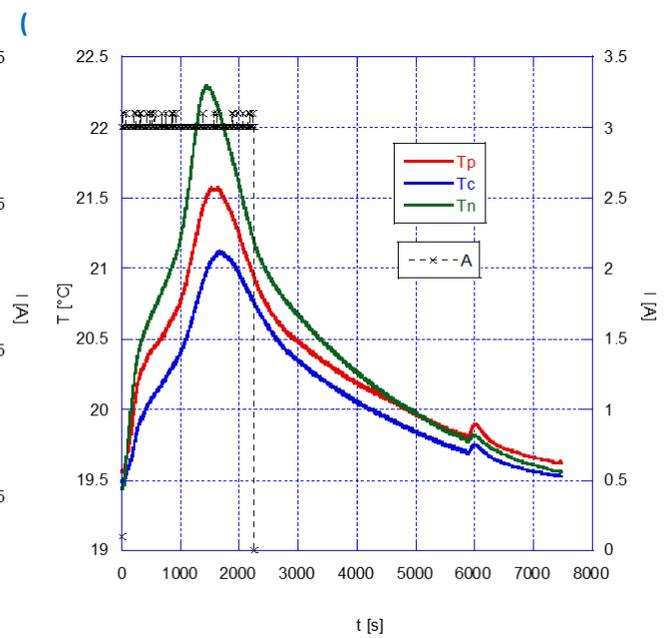


(b)

Figura 42 a) durante la pausa intercorsa tra la sovrascarica e la ricarica. Nel corso della ricarica, la cella non ha manifestato problemi e la tensione ha raggiunto i 2.4 V dopo 2200 secondi circa

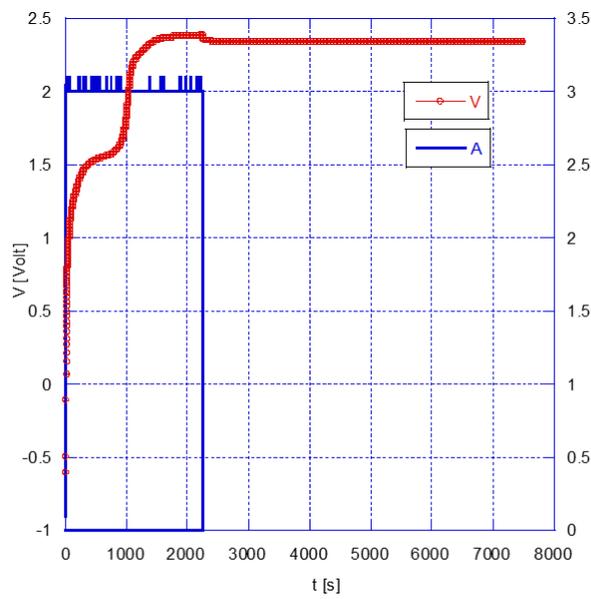


(a)

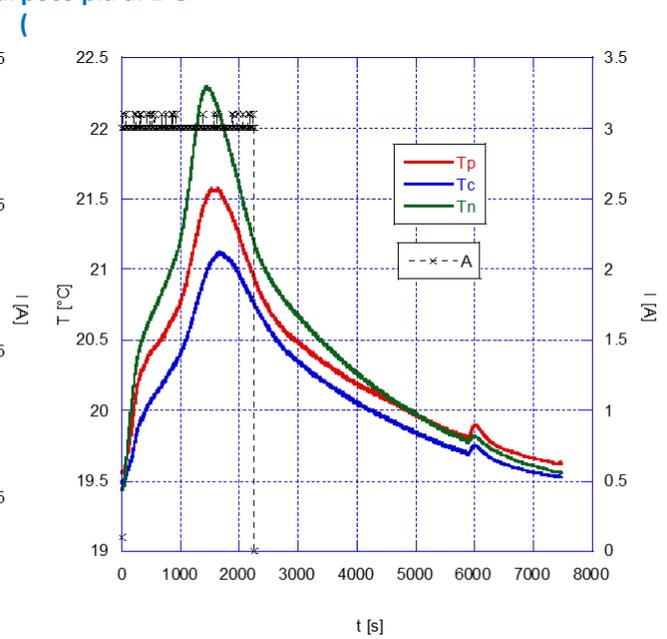


(b)

Figura 42 a): la temperatura durante la ricarica successiva alla sovrascarica è salita di meno di 3°C, raggiungendo un picco massimo di 22.3 °C. Anche in questo caso, come durante la sovrascarica, la massima temperatura si raggiunge nella parte bassa della cella (Tn), con una differenza di temperatura, rispetto al centro (Tc), di poco più di 1°C



(a)



(b)

Figura 42 b).

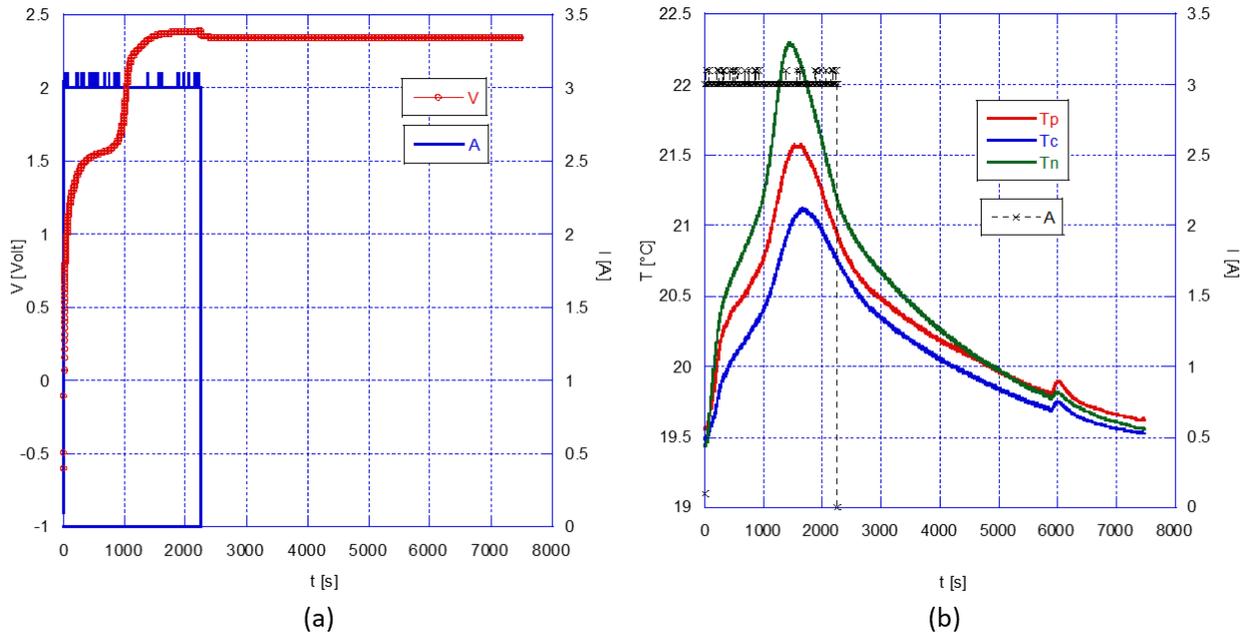


Figura 42 Ricarica della cella dopo la sovra-scarica: (a) tensione e corrente vs tempo e (b) temperatura e corrente vs tempo DOD%=120%.

In Figura 43 è riportato un confronto tra la capacità iniziale e finale della cella; in Figura 44 è, invece, riportato l'andamento della temperatura durante i due test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica.

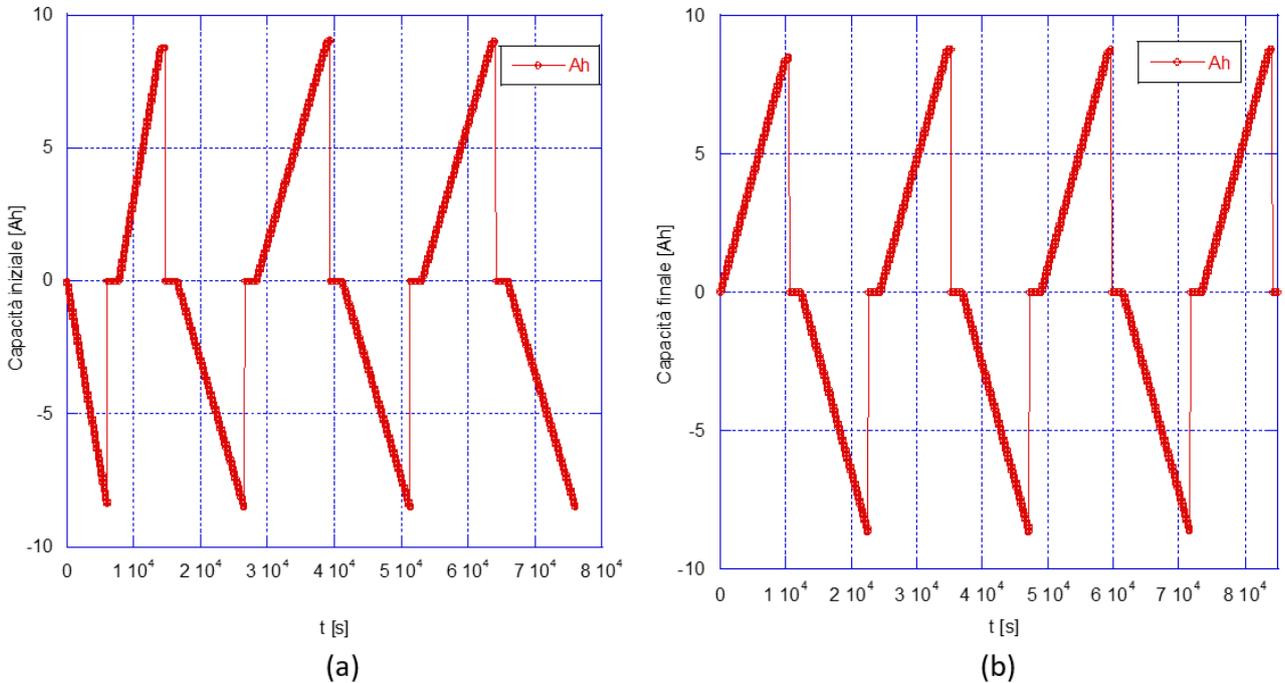


Figura 43 Andamento della capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica. DOD%=120%.

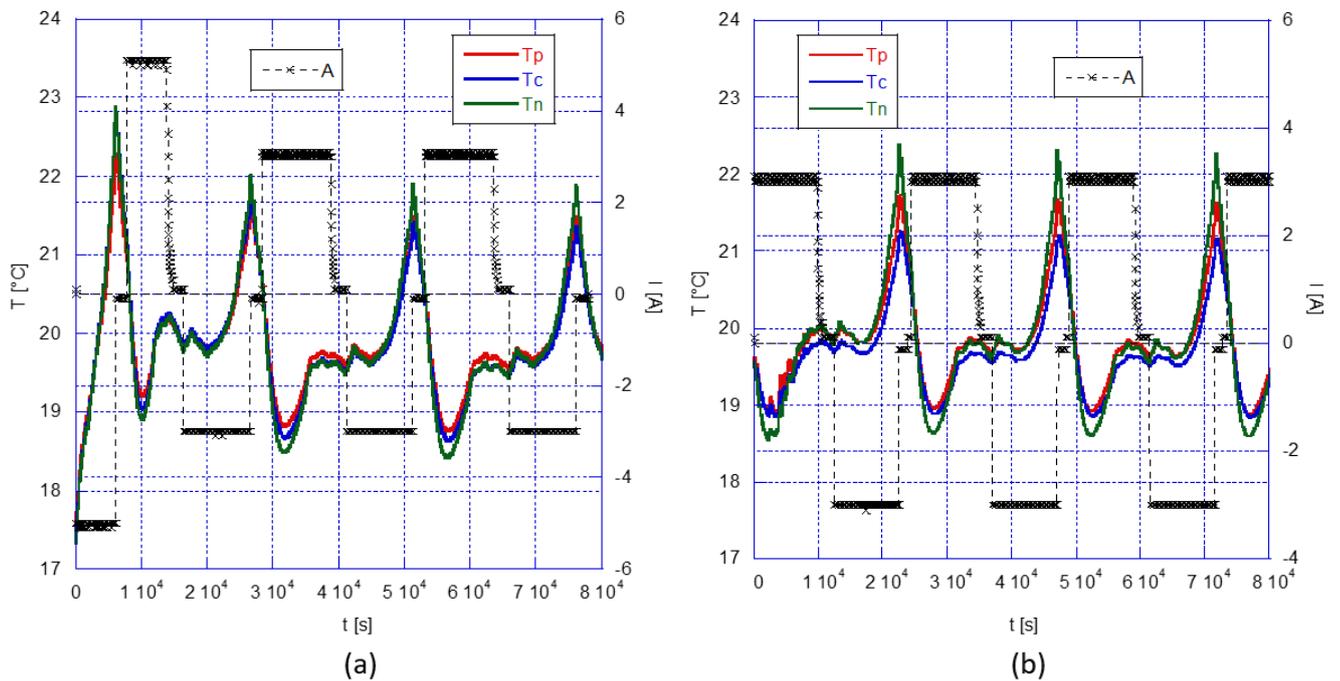


Figura 44 Andamento della temperatura durante il test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovrascarica (DOD% = 120%).

Tabella 5 Calcolo della variazione di capacità della cella in carica e in scarica con C-rate = 1/3C dopo l'abuso di sovrascarica. DOD%=120%

carica/scarica	capacità iniziale (Ah)	capacità finale (Ah)	cap.finale/cap.iniziale
carica 1	9.03	8.79	
carica 2	9.01	8.76	
Media	9.02	8.78	0.97
scarica 1	-8.51	- 8.64	
scarica 2	-8.47	- 8.63	
Media	-8.49	-8.64	1.02

In questo caso si ha una riduzione della capacità della cella in carica (del 3 %) ed un aumento in scarica (del 2%), come riportato in Tabella 5 e come evidente in Figura 43. La temperatura ha subito un lieve innalzamento nei cicli successivi alla sovrascarica: per una C-rate di 1/3C si passa in scarica da 22°C a 22.5°C circa (Figura 44).

5.3 Sovra-scarica con DOD% = 140%

Per raggiungere una DOD% del 140% è stato necessario disporre 4 celle in serie (Figura 31):

- La cella sottoposta ad abuso, scarica al 100% (tensione minima raggiunta di 2.5 V);
- Tre celle ausiliarie, cariche al 100% (tensione massima raggiunta di 4.2 V).

Anche in questo caso in sovrascarica si è raggiunta una tensione < 0 V.

Il picco minimo di tensione raggiunto in questo caso, con una DOD%=140%, è di -4.5V (Figura 45 e Figura 46); la temperatura in corrispondenza della minima tensione, raggiunge un valore di 62.5 °C con una variazione dall’inizio della sovrascarica di 42.5°C (Figura 45). La temperatura massima si raggiunge in corrispondenza di Tc ovvero della parte centrale della cella, contrariamente a quello che avviene con DOD% inferiori (paragrafi 5.1, 5.2).

Si ha una differenza di 12.5°C tra centro della cella e parte bassa della stessa (in corrispondenza di Tn, lontano dai trasportatori di corrente).

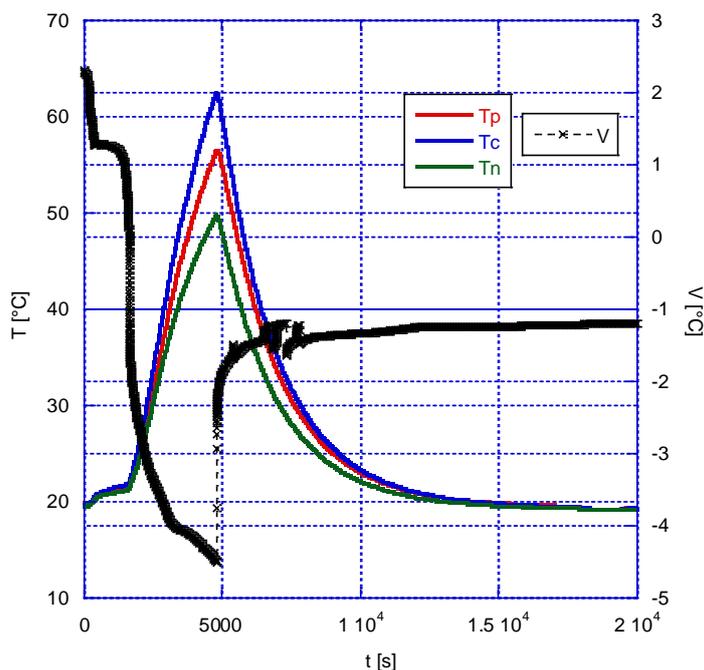


Figura 45 Test di sovra-scarica, DOD%=140%: andamento delle temperature e della tensione della cella.

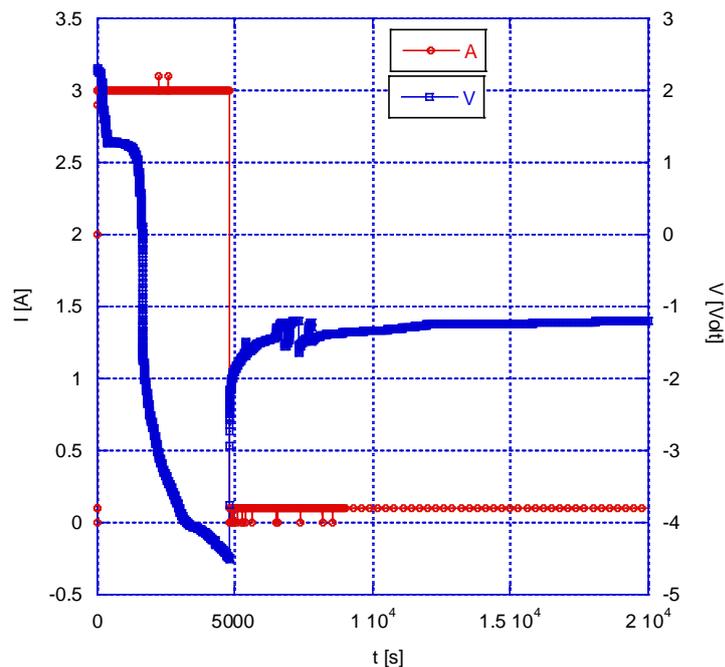


Figura 46 Test di sovrascarica, DOD%=140%: andamento della corrente e della tensione della cella.

La tensione si è portata gradualmente da un valore di -4.5 V ad un valore di -0.8 V durante la pausa intercorsa tra la sovrascarica e la ricarica. Nonostante l'elevata DOD% di sovrascarica, la cella, dopo l'abuso, può essere ricaricata. Nel corso della ricarica, la cella ha raggiunto i 2.4 V dopo 4700 secondi circa. La temperatura durante la ricarica è salita di meno di 10°C, raggiungendo un picco massimo di 28.5 °C. Anche in questo caso, come durante la sovrascarica, la massima temperatura si raggiunge nella parte centrale della cella (Tc), con una differenza di temperatura, rispetto alla parte inferiore (Tn), di poco meno di 3°C.

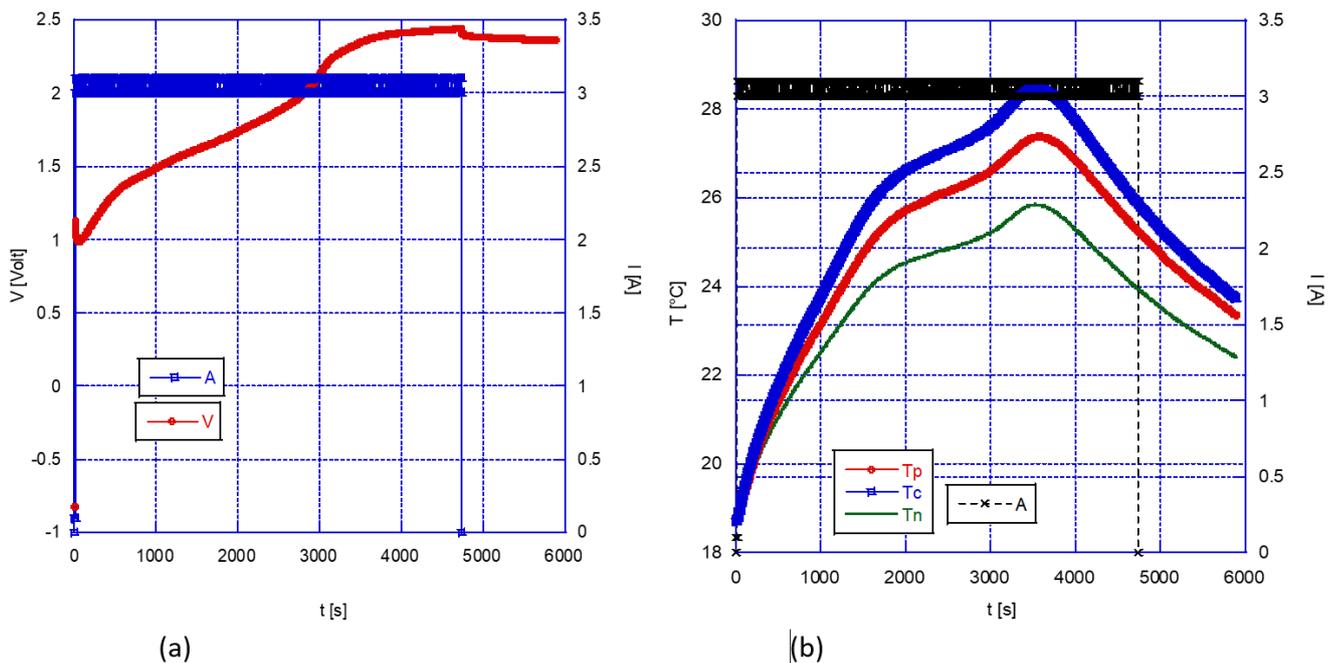


Figura 47 Ricarica della cella dopo la sovra-scarica: tensione e corrente vs tempo (a) e temperatura e corrente vs tempo (b). DOD%=140%

In Figura 48 è riportato un confronto tra la capacità iniziale e finale della cella; in Figura 49 è, invece, riportato l'andamento della temperatura durante i due test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica.

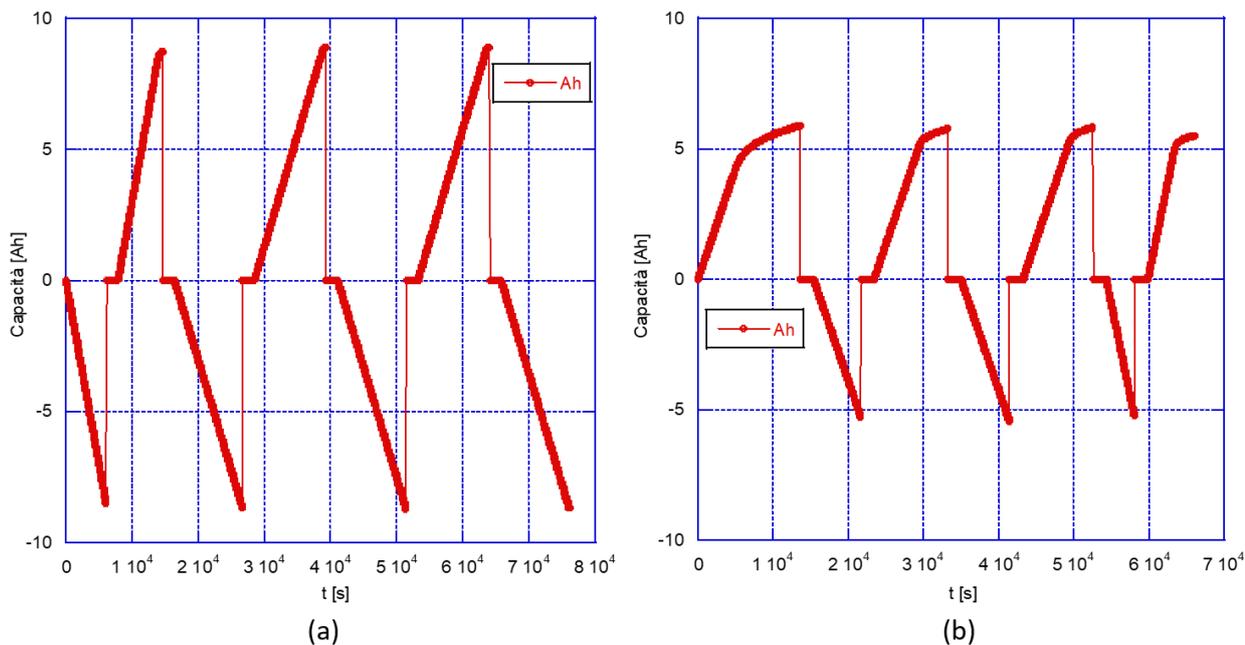


Figura 48 Andamento della capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovra-scarica. DOD%=140%

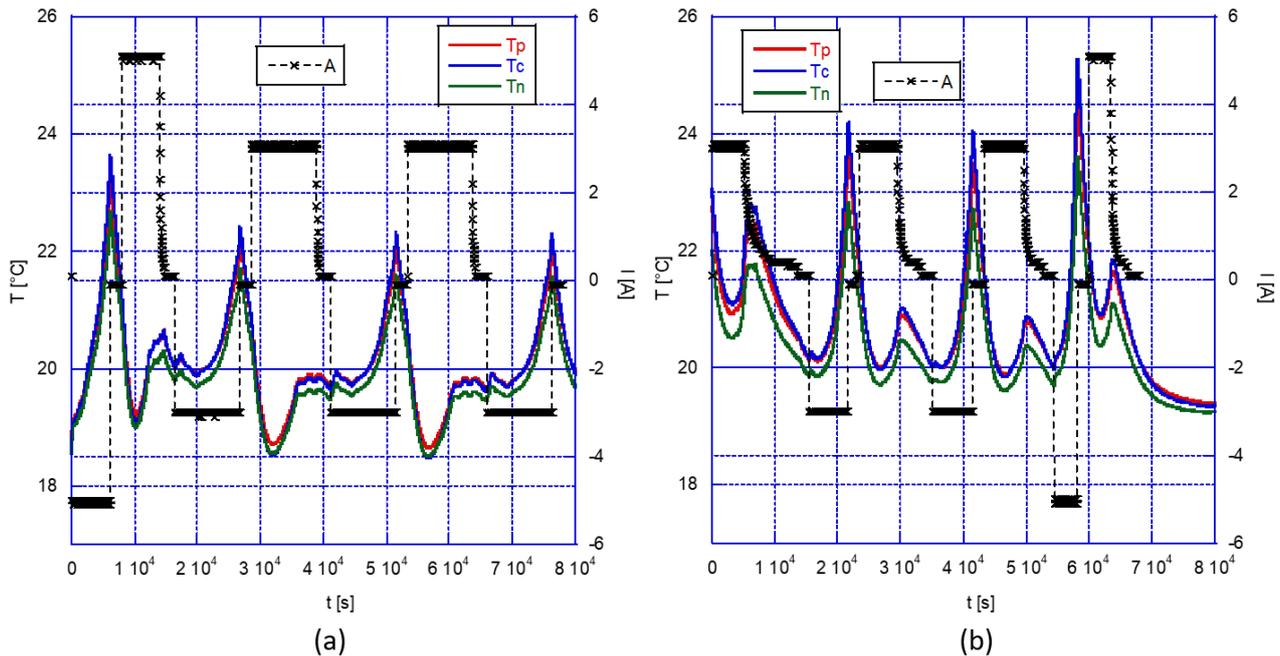


Figura 49 Andamento della temperatura durante il test di capacità: a) prima e b) dopo l'abuso di sovrascarica (DOD% = 140%).

La capacità ha subito una riduzione notevole dopo l'abuso, sia in carica, che in scarica: nello specifico si è avuta una riduzione di circa il 34 % in carica e di circa il 38 % in scarica per una C-rate pari ad 1/3 C (Figura 48, Tabella 6).

Con una corrente di carica e scarica pari a 3 A si è registrato un aumento di temperatura di circa 1.5°C nei cicli successivi all'abuso di sovrascarica, con un passaggio da 22.5°C a circa 24°C (Figura 49).

Tabella 6 Calcolo della variazione di capacità della cella in carica e in scarica con C-rate = 1/3C dopo l'abuso di sovrascarica. DOD%=140%

carica/scarica	capacità iniziale (Ah)	capacità finale (Ah)	cap.finale/cap.iniziale
carica 1	8.91	5.90	
carica 2	8.89	5.76	
Media	8.90	5.83	0.66
scarica 1	-8.64	- 5.25	
scarica 2	-8.70	- 5.44	
Media	-8.67	-5.35	0.62

6 Conclusioni

Sono state testate in sovrascarica celle agli ioni di litio con due differenti chimiche anodiche: celle con anodo in grafite e celle con anodo in Litio Titanato Ossido (LTO). I test sono stati eseguiti in un set-up sperimentale dedicato, con un monitoraggio costante dei parametri attraverso l'utilizzo di un sistema di acquisizione dati.

Le prove sono stati realizzate a diverse profondità di scarica al fine di individuare i valori critici che rendono inutilizzabile la batteria e valutare l'effetto della DOD% sulle performance della cella nei cicli successivi all'abuso, con particolare riguardo alla capacità.

Nei test di celle con anodo in grafite è emerso che $DOD\% > 110\%$ danneggiano la cella in maniera irreversibile. Un danneggiamento permanente può essere associato al fenomeno dell'inversione dell'andamento della tensione ai capi della cella durante la sovrascarica (da decrescente a crescente). Questo fenomeno si è verificato a profondità di scarica differenti nelle celle testate. E', in ogni caso, avvenuto sempre a valori di DOD% superiori al 110 %. Nei test in cui si è presentata l'inversione nell'andamento della tensione, si è sempre verificata, dopo pochi secondi, anche un'inversione dell'andamento della temperatura che, dopo una rapida ascesa, tende a stabilizzarsi e poi a diminuire. In tutti i test eseguiti sulle celle con anodo in grafite si è verificato il fenomeno di inversione di polarità (tensione $< 0\text{ V}$), che non è, quindi, indicativo di un guasto irreversibile della cella. Durante la sovrascarica si è sempre registrato un aumento significativo di temperatura di circa $27\text{-}28^\circ\text{C}$ rispetto alla temperatura di partenza, con picchi di temperatura a 48°C . L'aumento di temperatura sembra essere indipendente dalla DOD% finale: il picco si registra, difatti prima della fine della sovrascarica, intorno ad un valore che oscilla tra 110 e 113 DOD%.

Sono state eseguite delle analisi al microscopio elettronico a scansione di due celle abusate in sovrascarica al fine di individuare eventuali variazioni morfologiche. Nello specifico sono state messe a confronto 3 celle con anodo in grafite: una cella vergine e due celle sovrascaricate con una DOD% rispettivamente di 110% e 140%.

Nella cella sovrascaricata al 110% e ciclata dopo l'abuso sono presenti depositi di elettrolita all'anodo e si ha un evidente danneggiamento del catodo, che presenta dei veri e propri "buchi" nella stesa, che scoprono il substrato. La cella sovrascaricata ad una $DOD\%=140\%$ non presenta, invece, variazioni morfologiche significative. Il danneggiamento degli elettrodi nella cella sovrascaricata non sembra correlato alla DOD% finale, quanto invece ai cicli che seguono la

sovrascarica. Su entrambe le celle abusate, dall'analisi della composizione dell'anodo, è emersa la presenza di una maggiore % di rame rispetto alla cella vergine, indice della parziale dissoluzione del collettore di corrente durante la sovrascarica. Ciò può comportare la formazione di cortocircuiti interni nei cicli successivi.

Le celle con anodo LTO hanno mostrato performance nettamente superiori in sovrascarica rispetto alle celle con anodo in grafite. Contrariamente a quanto avvenuto per le celle con anodo in grafite, è stato sempre possibile ricaricare le celle con anodo LTO (a tutte le DOD%) e ripristinarne il funzionamento. Per basse DOD% (110% e 120%) i dati rilevano andamenti nella capacità apparentemente migliorativi dopo la sovrascarica. Ulteriori verifiche andrebbero eseguite su un campione di celle significativo.

La cella sovrascaricata con una DOD% di 140%, dopo l'abuso, ha subito invece una drastica riduzione della capacità: del 34 % in carica e del 38 % in scarica per una C-rate pari ad 1/3 C. Durante la sovrascarica si è verificato, inoltre, un notevole innalzamento di temperatura con un picco massimo di 62.5°C. La batteria presenta una disuniformità di temperatura sulla sua superficie: si ha una differenza di 12.5°C tra centro della cella e Tn in corrispondenza del picco massimo.

In nessun caso si è avuto venting della cella, tantomeno si sono verificati eventi esplosivi.

7 Riferimenti bibliografici

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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
5. N. Andrenacci, M. Pasquali, F. Vellucci, C. Menale, F. D'Annibale, L. Simonetti, V. Sglavo, Attività preliminari per la realizzazione dei test di laboratorio su accumuli elettrochimici per autotrazione e definizione di indicatori dello SoH delle singole celle, Report RdS/PTR2019/014, Dicembre 2019.