



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi termografica del comportamento termico di celle al litio durante prove di vita

F. D'Annibale, M. Pasquali, F. Vellucci

ANALISI TERMOGRAFICA DEL COMPORTAMENTO TERMICO DI CELLE AL LITIO DURANTE PROVE DI VITA

F. D'Annibale, M. Pasquali, F. Vellucci (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Definizione di procedure di prova e loro applicazioni per la caratterizzazione dei sistemi di accumulo per il sistema elettrico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 6 |
| 2.1 DESCRIZIONE DEI CICLI DI RIFERIMENTO..... | 6 |
| 2.2 STRUMENTAZIONE E PROCEDURA DI TEST | 9 |
| 2.3 PROVE SPERIMENTALI..... | 10 |
| <i>Cella 6 – Ciclo di lavoro “Light”</i> | 10 |
| <i>Cella 7 – Ciclo di lavoro “Intermedio-Pro”</i> | 14 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 19 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 20 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 20 |

Sommario

L'analisi termografica riguarda due celle litio-ione, ormai inadatte per veicoli elettrici a causa della diminuzione delle prestazioni, sottoposte a lunghe serie di cicli di carica per valutarne la possibilità del loro ulteriore utilizzo a intensità minore. L'analisi viene effettuata con l'acquisizione ad intervalli regolari di immagini termografiche della superficie, che permettono di controllare il riscaldamento della cella in relazione alla fase del ciclo (intensità di corrente, stato di carica ecc.) e all'invecchiamento conseguente ai numerosi cicli. Per le due intensità di corrente esaminate in questi test non si sono mai misurate temperature critiche per la sicurezza delle celle, rimanendo il riscaldamento limitato sempre a pochi gradi. Dal punto di vista dell'invecchiamento, la diminuzione delle prestazioni con il progredire dei cicli risulta abbastanza piccolo per il test con correnti più alte, e quasi nullo per quello con correnti basse. Inoltre, come già visto in test precedenti, questa diminuzione compensa la maggiore generazione di calore dovuto all'invecchiamento, risultando quindi pressoché costanti le variazioni di temperatura.

1 Introduzione

Lo studio sperimentale riguarda la caratterizzazione del comportamento termico di due celle, sottoposte a prove vita, consistenti in una lunga serie di cicli di lavoro.

Le celle oggetto di studio sono di tipo litio-lone con chimica all'elettrodo positivo (catodo nella scarica) di tipo FePO_4 , capacità nominale di 90 Ah, ma dismesse dall'utilizzatore dopo impiego nella propulsione di veicoli elettrici in quanto, a seguito dell'uso, la capacità risulterebbe inferiore all'80% del valore nominale riferito allo stato di cella nuova.

Come già nei report precedenti [1] e [2], la temperatura della superficie della cella viene acquisita ad intervalli regolari da una termocamera, ed in seguito correlata con i dati elettrici per verificare, in funzione dell'intensità delle correnti e al danneggiamento dovuto all'invecchiamento della cella, l'andamento delle temperature e l'eventuale presenza di punti caldi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione dei cicli di riferimento

Nell'ambito della ricerca di sistema l'Enea ha sviluppato delle procedure per la prova vita di celle ritirate da un utilizzo automobilistico per essere destinate alla Second Life [3]

La struttura dei cicli utilizzati è la seguente:

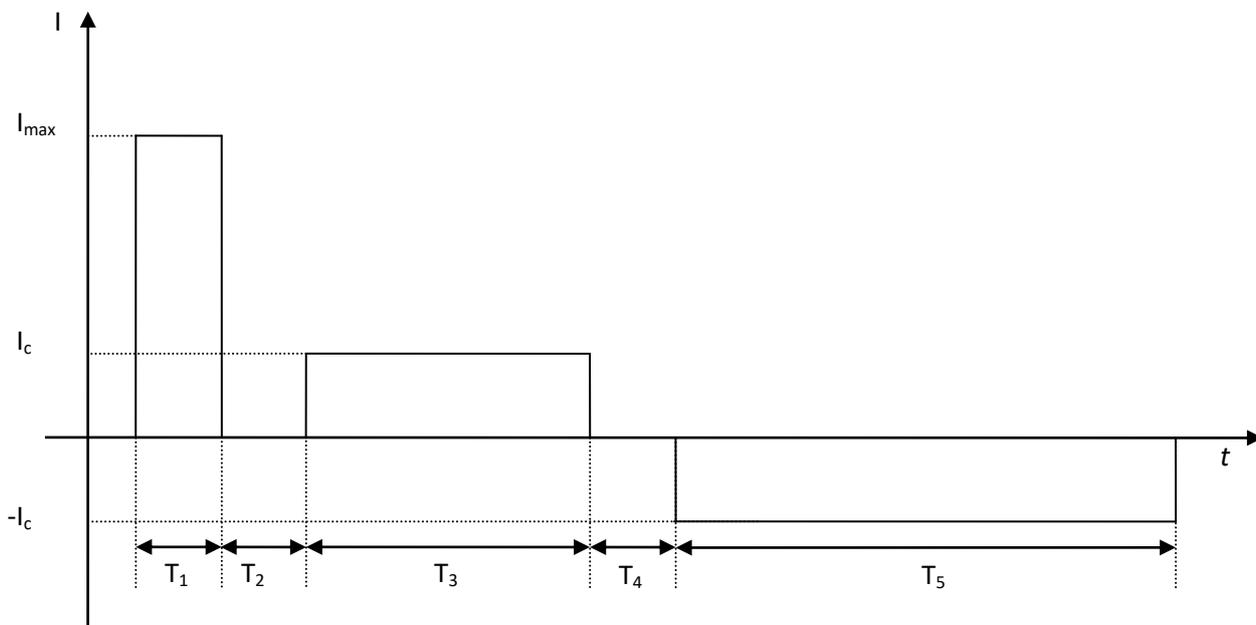


Figura 1. Struttura del ciclo di lavoro per test Second Life

In essi la corrente di picco rappresenta la fase di avviamento di un impianto e la continuativa quella del lavoro a regime costante.

Variando i valori delle due correnti è possibile generare una 'famiglia' di cicli correlati tra di loro ed effettuare delle prove vita di vita su di essi: nelle scorse annualità Enea ha proposto tre cicli denominati 'Pro', 'Intermedio' e 'Light', ai quali in questa annualità ha affiancato un ciclo 'Intermedio Pro'.

Tabella 1. Correnti nei cicli di test

| Ciclo | I _c [A] | I _{max} [A] |
|----------------|--------------------|----------------------|
| Light | 15 | 30 |
| Intermedio | 22.5 | 45 |
| Intermedio Pro | 26.2 | 67.5 |
| Pro | 30 | 90 |

I test sviluppati sui cicli 'Pro' ed intermedio hanno messo in evidenza il fatto che il degrado delle prestazioni delle celle avviene approssimativamente in tre fasi, che possono essere approssimate come 'lineari'.

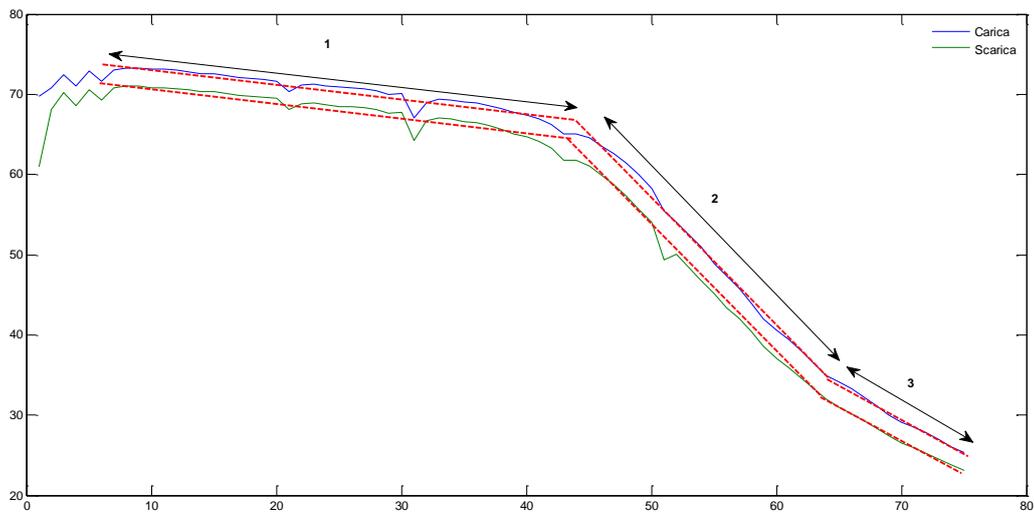


Figura 2. 'Velocità' di degrado

Nella prima fase le celle garantiscono le prestazioni richieste dal ciclo, nella seconda oltre al degrado della capacità si ha un incremento della resistenza interna che limita le prestazioni della cella, nella terza fase i limiti fisici della cella sono tali che essa non riesce a fornire l'energia/potenza necessaria ad eseguire il ciclo, conseguentemente viene meno sollecitata ed il degrado rallenta.

Le prove che vengono presentate in questo report riguardano i cicli 'Light' e 'Intermedio': problemi logistici hanno costretto a ripetute ed a volte lunghe interruzioni delle prove, che hanno influito sui risultati delle stesse.

Le interruzioni hanno determinato una perdita di capacità che in un caso, dopo un mese di sosta, si è rivelata irreversibile (fenomeno che andrebbe approfondito): la figura seguente mostra l'andamento originale delle prove ed uno ottenuto 'compensando' la perdita legata alla lunga sosta.

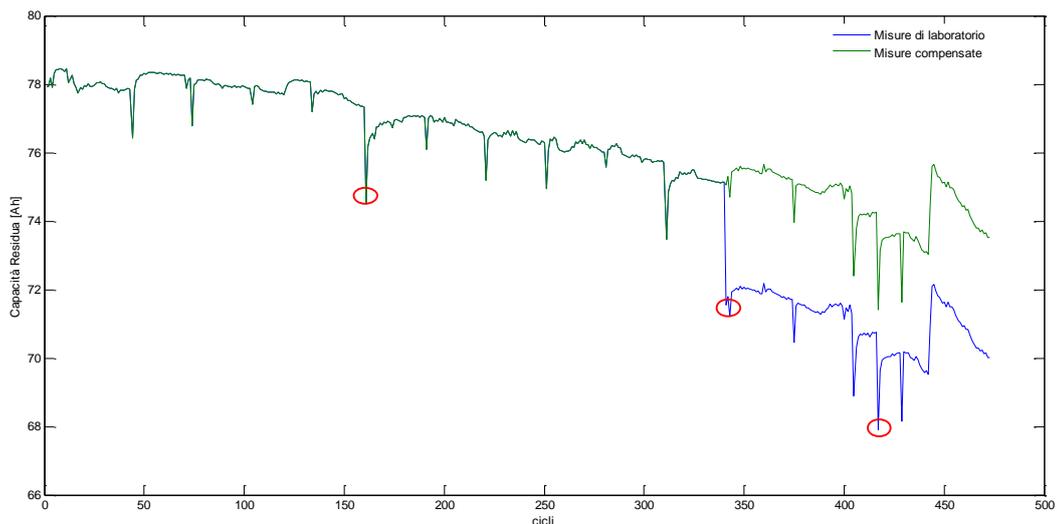


Figura 3. Ciclo Light , andamento reale e compensato

I cerchi in rosso indicano una perdita temporanea di capacità legata alle soste. Il ciclo Intermedio Pro è presentato nella figura seguente.

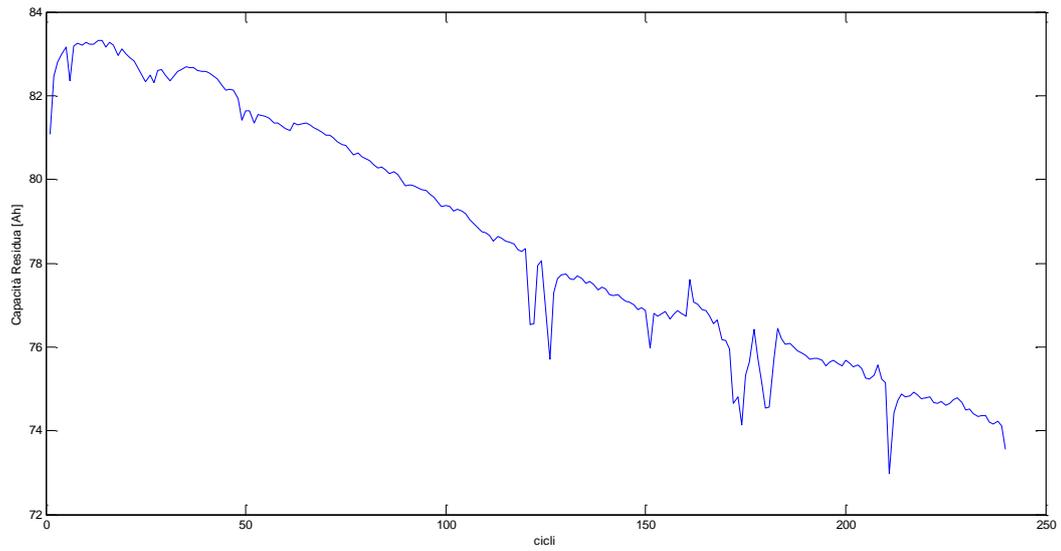


Figura 4. Perdita di capacità nel ciclo Intermedio Pro

Per il ciclo Intermedio Pro il degrado della capacità, in zona lineare, è stato di 10 Ah in 236 Cicli di lavoro, per il Ciclo Light, considerando i problemi legati alla prova, si può stimare in 5 Ah in 462 Cicli di lavoro.

2.2 Strumentazione e procedura di test

La strumentazione e le modalità di esecuzione delle prove sperimentali sono state già descritte in [2], per cui sarà riportato un breve riepilogo. Per la caratterizzazione del transitorio termico durante i cicli di carica e scarica delle batterie, è stata utilizzata una termocamera con acquisizione automatica delle termografie ad intervalli regolari per tutta la durata dei test. Questo permette di correlare la mappatura delle temperature della superficie con lo stato di carica e l'intensità della corrente della batteria.

Si è utilizzata una Termocamera Flir S60, le cui caratteristiche principali sono:

- T_{max} : 1500°C (campo utilizzato: -40,+120 °C)
- Sensore: 320x240 pixel
- Sensibilità termica: < 0.1°C
- Accuratezza: $\pm 2^\circ\text{C}$ o $\pm 2\%$ della lettura

La termocamera viene impostata per registrare immagini termografiche generalmente ogni 5 o 10 minuti. Terminata la prova, tali immagini sono elaborate in blocco con il software di analisi termica "ThermaCAM Researcher", in cui viene definita un'area di controllo della batteria e una della temperatura ambiente. La prima è un poligono che racchiude quasi tutta la parte inquadrata della cella, mentre per la seconda si utilizza una zona dello sfondo abbastanza distante da non risentire della presenza della batteria. Questo permette di acquisire gli andamenti nel tempo delle seguenti temperature:

- T_{med} = temperatura media dell'area della batteria;
- T_{max} = temperatura massima dell'area della batteria;
- T_{amb} = temperatura ambiente, temperatura media dell'area rettangolare sullo sfondo, necessaria per ottenere dalla temperatura della cella la componente dovuta all'effetto Joule, ma utile anche per annullare alcuni effetti della variazione della temperatura sul guadagno del sensore.

In Figura a è mostrato l'apparato sperimentale, con sulla destra la cella collegata al ciclatore e sulla sinistra la termocamera, il tutto confinato in una cappa aspirante. Figura b mostra invece una immagine termografica durante l'elaborazione, con le due aree di interesse (a sinistra quella che acquisisce la T_{amb} , sulla cella quella per la T_{med} e T_{max}), durante la fase finale di una scarica, quando il riscaldamento è massimo. Nelle precedenti elaborazioni sperimentali [1] e [2] sono stati anche acquisiti i profili di temperatura lungo rette sulla superficie inquadrata, ma in questo caso una prima analisi visiva delle termografie ha evidenziato una distribuzione di temperatura abbastanza costante nel tempo. Si è quindi deciso di non effettuare questa parte dell'elaborazione.

Tornando agli andamenti nel tempo, per annullare l'effetto della temperatura iniziale e quella ambiente non costanti si è definito (come descritto in [1]) il riscaldamento sperimentale come

$$DT(t) = [T(t)-T_0] - [T_{amb}(t)-T_{amb0}] \quad (1)$$

Il secondo termine, oltre al diverso raffreddamento convettivo provocato dalla variazione della temperatura dell'aria esterna, compensa la variazione apparente delle temperature dovuta all'autotaratura del sensore della termocamera in istanti non correlati con l'acquisizione delle immagini.



Figura 4. (a) Disposizione della termocamera; (b) Tipica immagine termografica elaborata, con le aree di interesse, durante una fase di scarica

2.3 Prove sperimentali

Lo studio sperimentale ha riguardato il comportamento termico di due celle, sottoposte a una lunga serie di cicli di lavoro.

Le due celle saranno indicate con un nome convenzionale come nei report precedenti:

- Cella 6: s/n 12011500182
- Cella 7: s/n JMZJA00082

Le celle scelte sono state sottoposte a una serie di cicli per la simulazione dell'uso reale ("cicli di lavoro") in applicazioni di "second life". In particolare la cella 6 è stata sottoposta a cicli più leggeri, mentre la cella 7 a correnti più alte.

Saranno ora riportati i risultati ottenuti per ciascuna delle due celle.

Cella 6 – Ciclo di lavoro "Light"

Il ciclo utilizzati per la cella 6 è quello definito "light" in [2] e [3]:

- Scarica a 30 A (1/3 C) per 180 s
- Pausa per 30 s
- Scarica a 15 A (1/6 C) fino alla tensione minima (2.5 V),
- Pausa per 1800 s
- Carica del tipo corrente costante/tensione costante a 15 A (1/6 C) fino alla tensione massima (3.8 V),
- Pausa per 1800 s

La cella è stata sottoposta a 130 cicli in 91 giorni, con durata effettiva 1366 h (circa 57 giorni) e un totale di 7336 immagini termografiche. Per problemi tecnici della termocamera, le termografie sono state acquisite solo a partire dal ciclo 19.

Un primo controllo delle prestazioni elettriche mostra che non ci sono apprezzabili variazioni durante la prova. In Figura sono mostrati gli andamenti delle tensioni, correnti e quantità di carica per una stessa durata, durante quattro cicli all'inizio ed alla fine della prova. Si vede chiaramente che sia la capacità che la tensione hanno andamenti molto simili. In altri casi riportati in [1] e [2] si era visto invece una diminuzione di prestazioni che portava a un notevole cambiamento di questi andamenti.

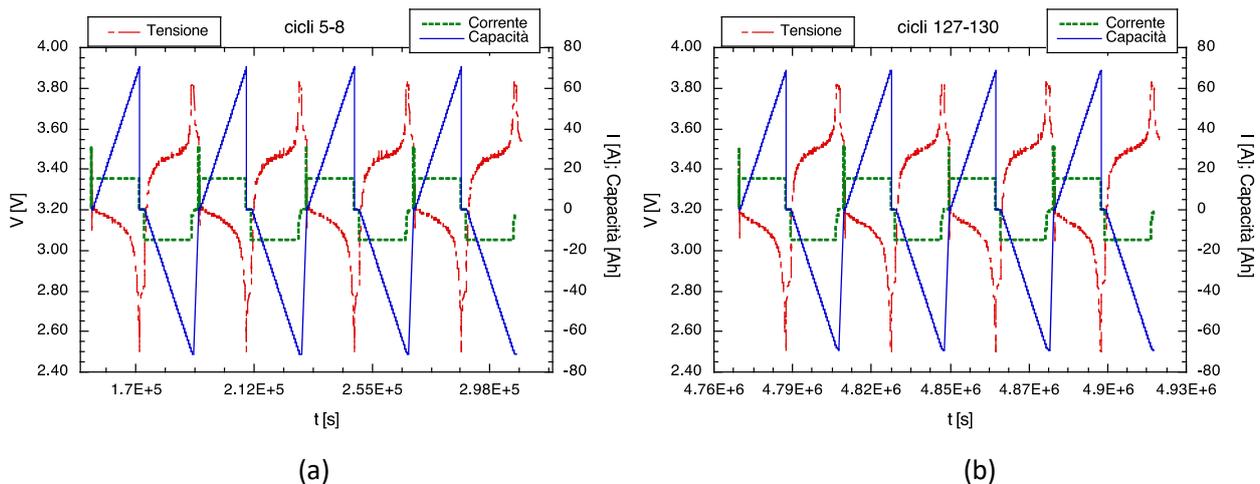


Figura 5. Andamento della tensione, corrente e quantità di carica elettrica fornita durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

Passando all'analisi dei dati termografici, in Figura a sono mostrate le temperature acquisite durante la prova, da cui si nota che il riscaldamento della cella resta sempre molto limitato e che la maggior parte della variazione di temperatura è dovuto a quella dell'ambiente. Depurando i dati da quest'ultima attraverso variabile DT definita nella (1), si ottiene l'effettiva variazione di temperatura, rispetto a quella all'inizio di ogni ciclo, causata dalla corrente per tutta la durata del test. La Figura b mostra questa variazione in funzione della capacità per tutti i cicli del test, e conferma che il riscaldamento è limitato a pochi gradi. Le capacità sono state definite come positive quando la batteria fornisce energia, durante la scarica.

Nella prima figura è riportato anche il primo periodo del test (primi 18 cicli) in cui per problemi tecnici non sono disponibili le acquisizioni termografiche.

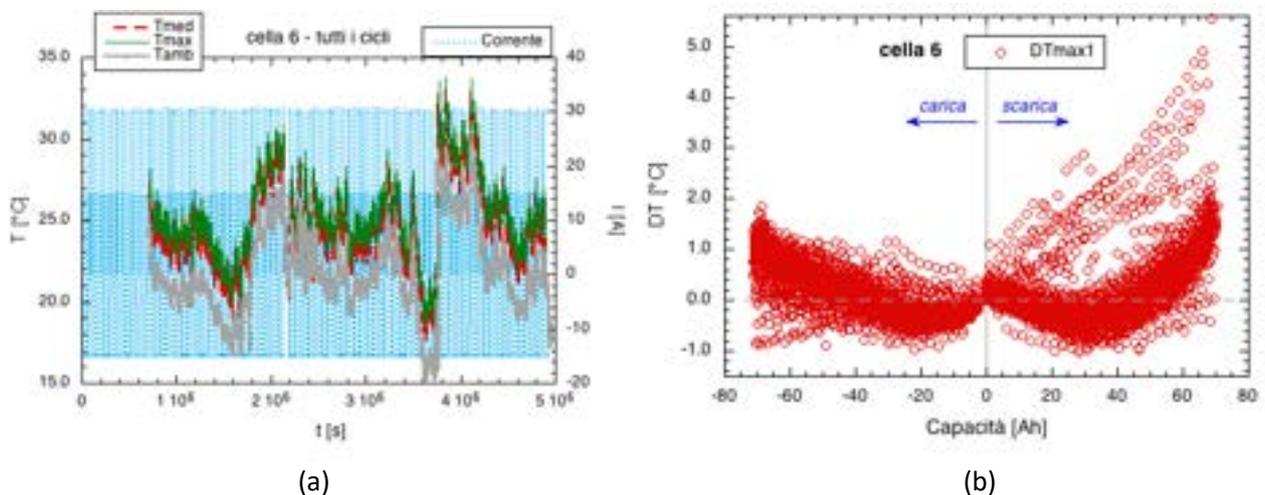


Figura 6. a) Andamento delle temperature e della corrente durante la prova; b) variazione di temperatura rispetto a quella iniziale.

Per valutare se comunque c'è stata una variazione del comportamento durante la prova, da Figura b sono stati estratti gruppi di cinque cicli in diversi periodi del test, ottenendo la Figura . Si può vedere che i punti dei vari gruppi sono sovrapposti, senza alcuna variazione con il tempo. Durante la scarica (Ah positivi) si continuano a raggiungere al massimo $DT=2.5^{\circ}C$ e sempre dopo circa 70 Ah, con un primo iniziale raffreddamento nella fase in cui si inizia il passaggio di corrente ma la batteria è ancora leggermente più calda della temperatura ambiente e il calore prodotto continua ad essere minore di quello disperso. Questo accade in quanto in queste prove le variazioni di temperatura sono piccole come anche il riscaldamento

rispetto all'ambiente, per cui dopo i 1800 s di pausa la differenza con la temperatura ambiente non è ancora trascurabile rispetto ai pochi gradi del riscaldamento successivo. Dopo circa 30Ah si ha l'inversione e quindi inizia il riscaldamento fino a fine fase di scarica. Durante la carica (Ah negativi) il comportamento è molto simile, con i valori massimi leggermente inferiori, quasi sempre minori di 1.5°C.

Gli stessi dati, DT e Capacità, sono graficati in funzione del tempo in Figura . Anche da questa visualizzazione si ha la conferma che, andando avanti con i cicli di scarica-ricarica, non ci sono state variazioni apprezzabili sia del comportamento termico che di quello elettrico.

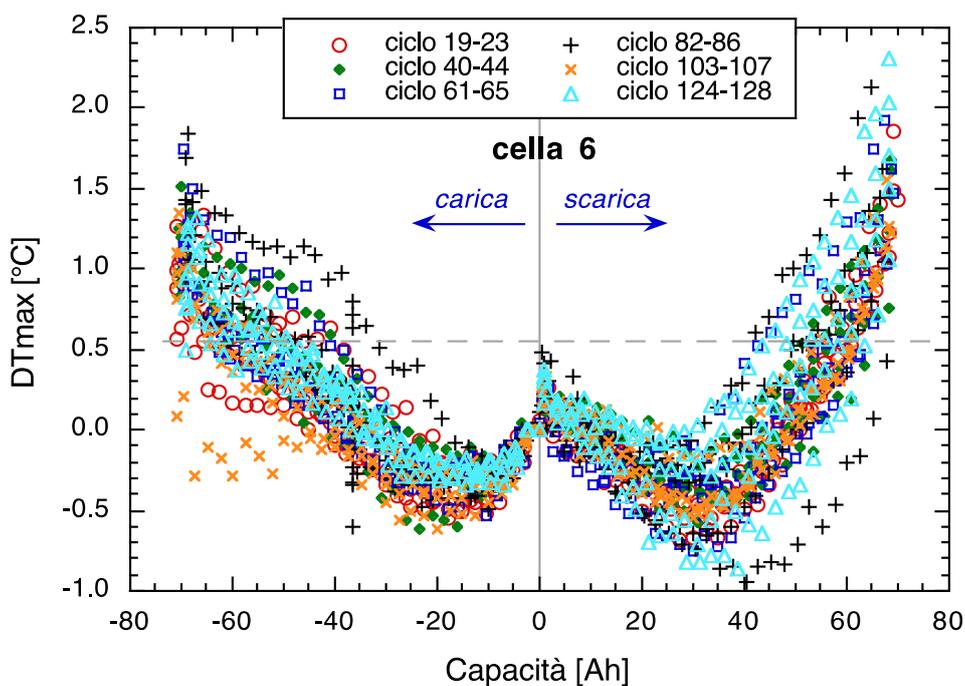


Figura 7. Variazione di temperatura rispetto a quella iniziale, al procedere del test.

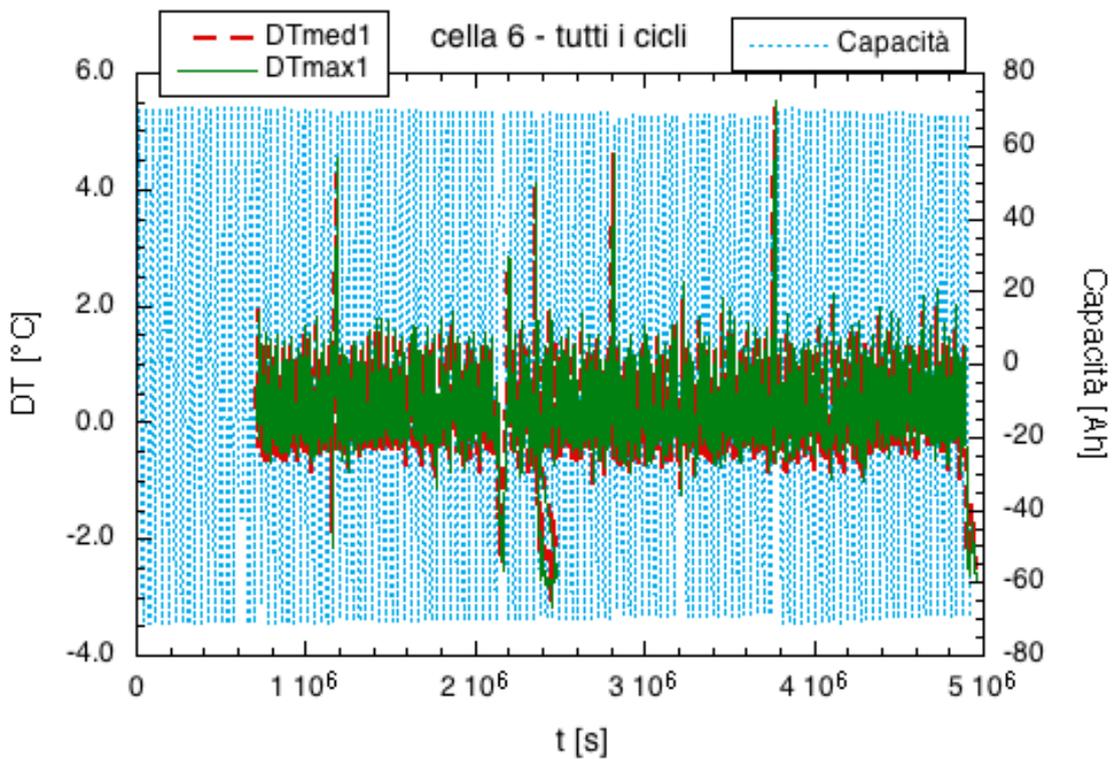


Figura 8. Andamento del riscaldamento e della capacità, durante la prova

Per una visualizzazione ancora più chiara della eventuale variazione dei valori massimi raggiunti, si è proceduto ad estrarre solo i punti relativi ai picchi massimi ogni ciclo.

In Figura sono mostrati i valori massimi del riscaldamento misurato in ogni ciclo (generalmente durante la scarica). Una volta esclusi i pochi punti anomali (derivanti da cicli disturbati da problemi tecnici come ad es. alcuni blackout verificatisi nel Centro Casaccia), si vede chiaramente che il riscaldamento massimo resta quasi sempre inferiore a 2.5°C e che quello medio è molto vicino a quello massimo (indice questo di temperatura superficiale abbastanza uniforme e assenza di "macchie calde"). L'unico aspetto che si nota al progredire della prova è un leggero aumento dello sparpagliamento dei punti, ma con una variazione del valore medio molto limitata, come viene confermato anche dai best fit dei due set di punti, che sono quasi orizzontali, con pendenza dell'ordine di $10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{ciclo}$ per entrambi.

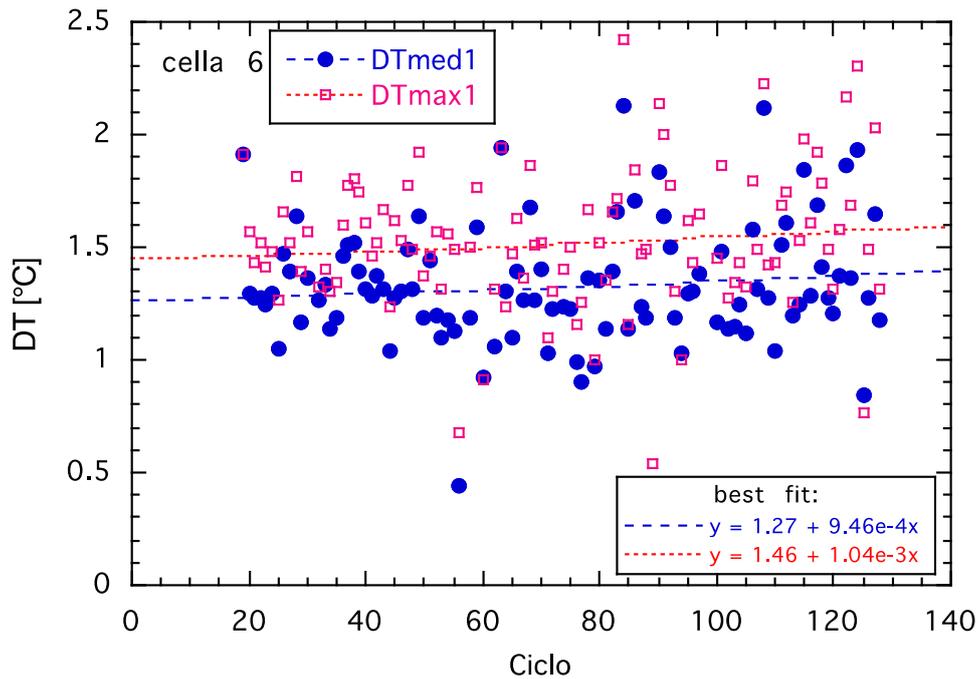


Figura 9. Picchi di temperatura media e massima, al progredire dei cicli di prova

In Figura a sono riportati i valori massimi della carica elettrica rilasciata dalla batteria durante la scarica o ceduta ad essa nella carica (valori negativi nelle figure precedenti). Questa rappresentazione dei dati evidenzia meglio la leggera diminuzione delle prestazioni elettriche al procedere dei cicli, ed anche il momentaneo miglioramento che si è avuto dopo il centesimo ciclo, quando al tempo $t=3.76E6$ c'è stata una pausa nel test, che si nota anche in Figura .

Anche l'energia accumulata e quella restituita hanno un andamento simile, come è mostrato in Figura b, ed oltre al piccolo peggioramento delle prestazioni in termini di capacità, da essa si può dedurre anche una leggera riduzione nel rendimento al procedere della vita della batteria. Infatti dai coefficienti angolari dei best-fit si vede che l'energia restituita durante la scarica diminuisce più rapidamente di quella assorbita nella carica, anche se si tratta comunque di variazioni piccole (rispettivamente 0.051 e 0.028 kWh/ciclo).

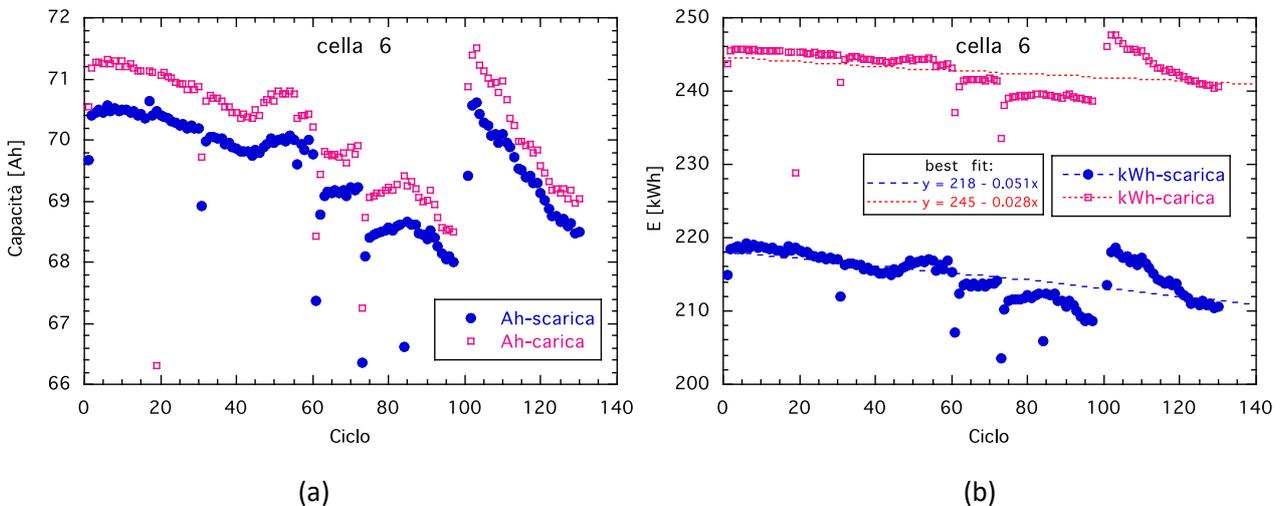


Figura 10. (a) Quantità di carica elettrica e (b) energia, cedute o fornite al progredire dei cicli di prova

Cella 7 – Ciclo di lavoro “Intermedio-Pro”

La cella 7 è stata invece sottoposta a un ciclo più gravoso, ottenuto dalla media tra quelli definiti in [2, 3] come “Pro” e “Intermedio”:

- Scarica a 67.5 A (3/4 C) per 180 s
- Pausa per 30 s
- Scarica a 26.25 A (7/24 C) fino alla tensione minima (2.5 V),
- Pausa per 1800 s
- Carica del tipo corrente costante/tensione costante a 26.25 A (7/24 C) fino alla tensione massima (3.8 V),
- Pausa per 1800 s

La cella è stata sottoposta a 269 cicli in 121 giorni, con durata effettiva 2477 h (circa 103 giorni) e con l’acquisizione di 14096 termografie.

Durante la prova ci sono state due interruzioni dell’acquisizione delle temperature per problemi tecnici alla termocamera: uno per un tempo di circa 6 giorni, nei quali la batteria è stata sottoposta a 17 cicli (dal 7 al 23); l’altro per 19 giorni che corrispondono però a solo 11 cicli (dal 171 al 181) in quanto in questo periodo si sono avuti problemi alla rete elettrica e anche il ciclatore ha subito vari blocchi.

Per la presentazione dei dati sperimentali ottenuti, si procederà in maniera analoga alla cella precedente.

Per quanto riguarda il comportamento elettrico, da Figura risulta una modesta diminuzione della capacità, mentre l’andamento della tensione rimane molto simile.

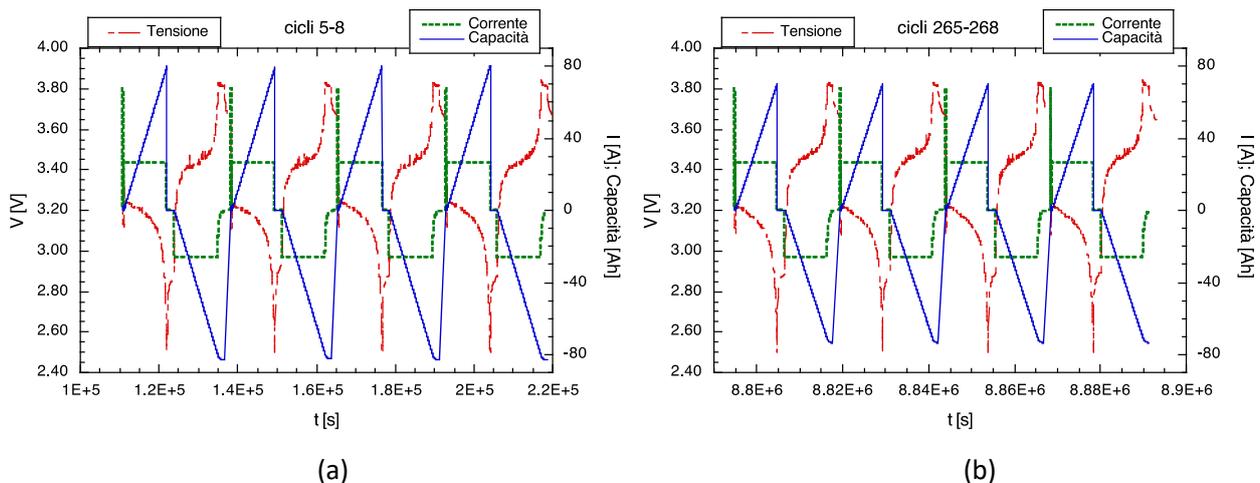


Figura 11. Andamento della tensione, corrente e quantità di carica elettrica fornita durante (a) i primi cicli e (b) gli ultimi

In Figura a la prima rappresentazione dei dati termografici acquisiti mostra che la temperatura massima non ha mai superato i 38°C e che anche per questa cella le variazioni di temperatura sono molto influenzate da quella ambiente, per cui anche in questo caso si passerà alla variazione relativa di temperatura definita nella (1). In Figura b viene quindi mostrata questa variazione di temperatura DT , rispetto a quella all’inizio di ogni ciclo, in funzione dello stato di carica della cella. L’andamento mostra, come nel caso precedente, una prima leggera diminuzione all’inizio della carica o della scarica, quando il calore prodotto è ancora minore di quello disperso, per poi aumentare generalmente meno di 2°C per la carica e 3°C per la scarica. Le serie di punti che raggiungono DT maggiori sono alcuni casi dopo blocchi o pause anomali, nei quali l’algoritmo implementato per la scelta della temperatura iniziale T_0 della (1) incontra dei problemi (si può notare infatti che tali serie iniziano da valori maggiori già a capacità nulla).

Comunque in Figura 1 l’analisi del comportamento al progredire dei cicli non mostra differenze di rilievo, con la sovrapposizione i punti dei vari periodi.

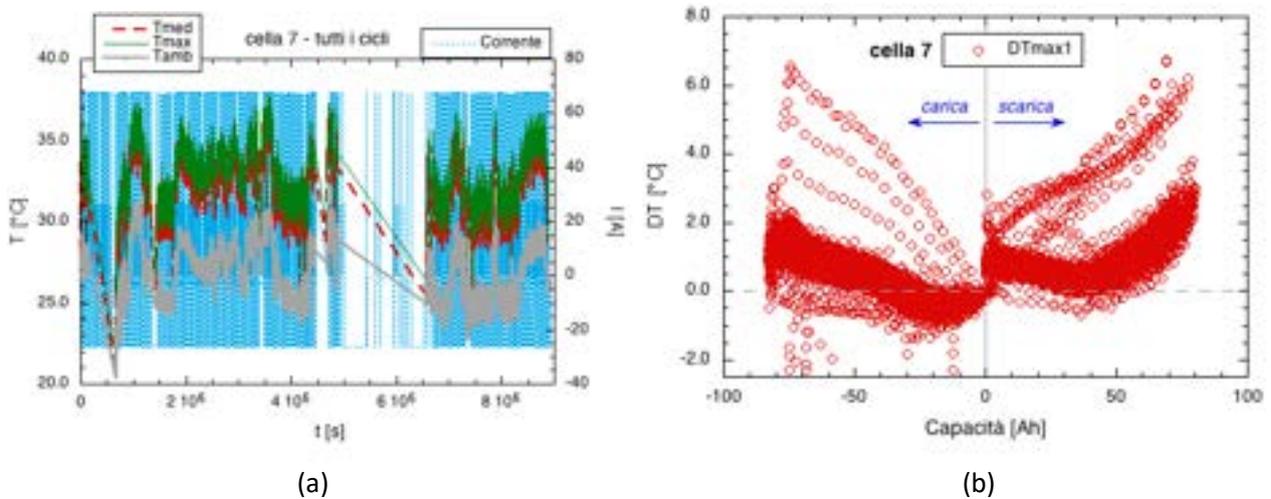


Figura 12. a) Andamento delle temperature e della corrente durante la prova; b) variazione di temperatura rispetto a quella iniziale.

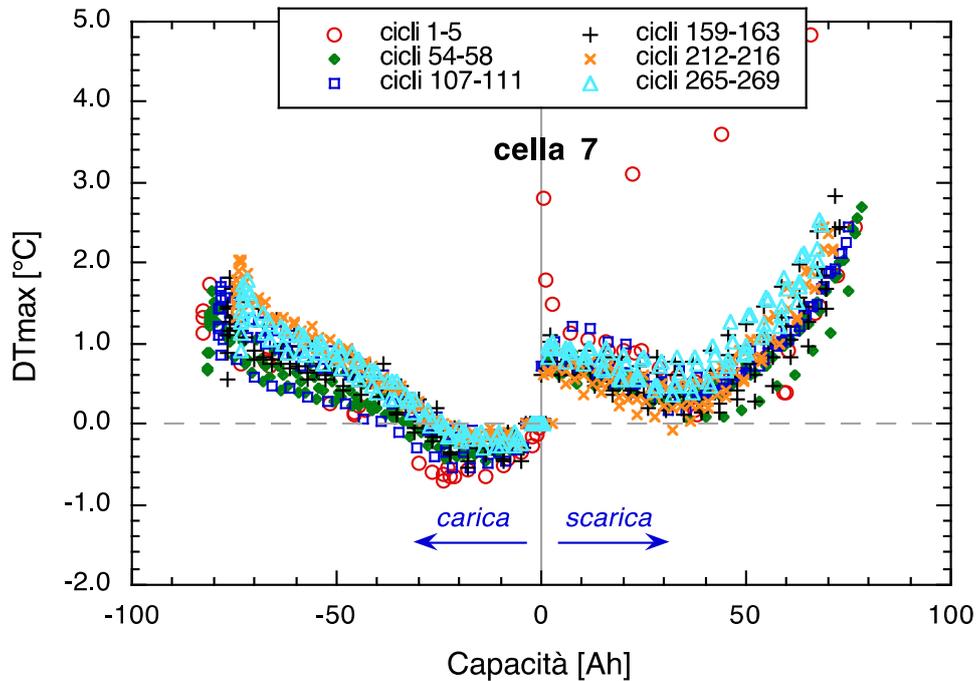


Figura 1. Variazione di temperatura rispetto a quella iniziale, al procedere del test.

I primi cicli sono stati acquisiti dalla termocamera con una frequenza più alta (una termografia al minuto), e questo ci permette di visualizzare meglio i singoli aspetti del transitorio in funzione delle fasi del ciclo. Facendo riferimento a Figura 2 si ha:

- i primi 180 s, con scarica più intensa (a), provocano un aumento momentaneo della temperatura.
- Nella successiva lunga scarica standard (b), che in questo caso dura circa 11000 s, per i primi 6000 s lo scambio termico con l'esterno è maggiore del calore che, generato nella cella, raggiunge la superficie. Si ha quindi una diminuzione di temperatura (c). Nei successivi 5000 s invece il processo si inverte in quanto lo scambio con l'esterno diminuisce (essendosi ridotta la differenza di temperatura) e il calore interno aumenta. Si raggiunge il massimo (d), con un leggero ritardo rispetto alla fine della scarica per l'inerzia termica della cella.
- nei 1800 s di pausa e nei primi 4500 s della carica, la temperatura continua a scendere, per poi risalire per il restante periodo di carica a corrente costante (11000 s) fino al massimo (e), ed infine

iniziare la diminuzione nella fase finale della carica, circa 1700 s) a tensione costante e corrente ridotta.

- La diminuzione di temperatura continua nei successivi 1800 s di pausa fino al minimo (f) subito prima dell'inizio del nuovo ciclo.

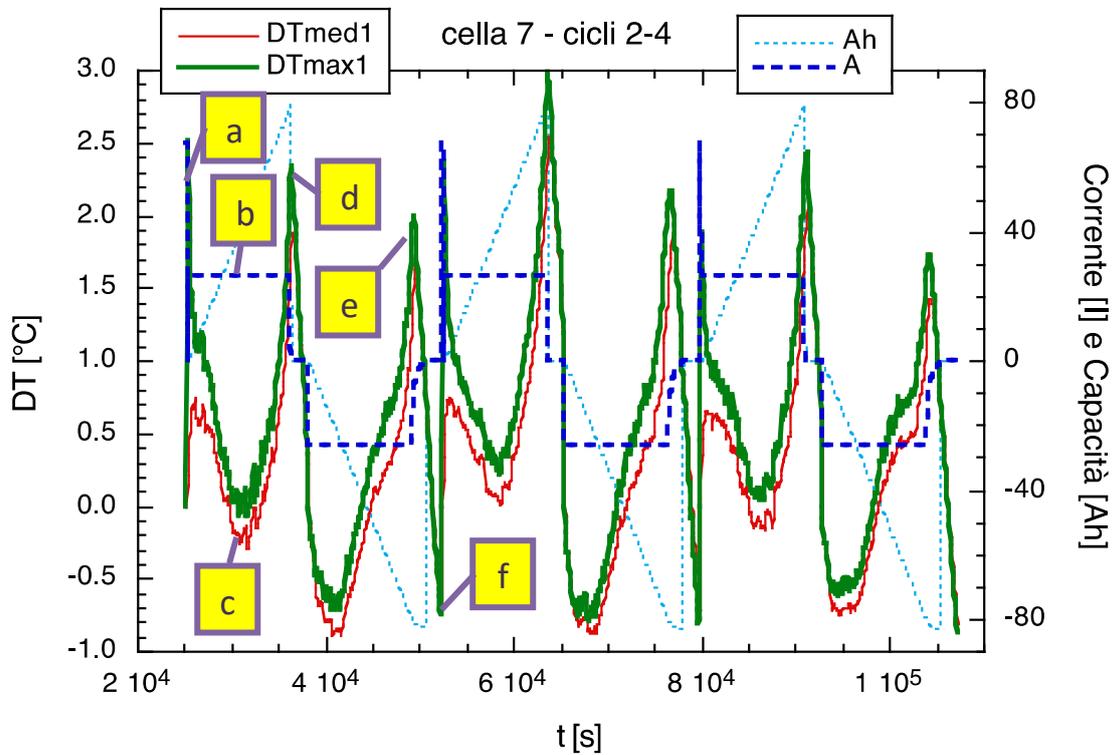


Figura 2. Particolare degli andamenti in tre cicli

In Figura 3 il grafico delle DT e della capacità in funzione del tempo, oltre alla conferma del comportamento uniforme per quanto riguarda il riscaldamento, mostra una diminuzione della capacità con l'aumentare dei cicli.

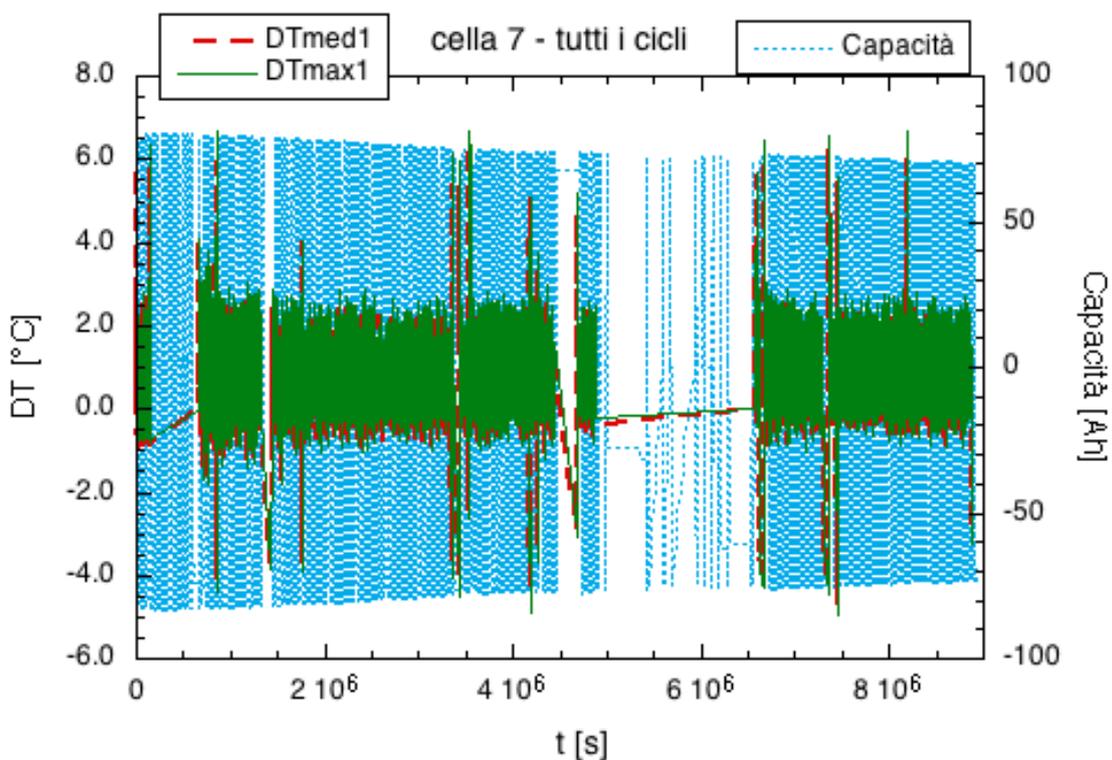


Figura 3. Andamento del riscaldamento e della capacità, durante la prova

L'analisi dei soli valori di picco in Figura mostra che, a parte le prove anomale già accennate in precedenza, il riscaldamento massimo non supera quasi mai i 3°C, e tende a una leggerissima diminuzione col progredire della prova, probabilmente a causa della diminuzione della capacità e quindi dell'energia scambiata.

La capacità massima infatti in questo test è diminuita in maniera evidente (circa il 12%) sia durante la scarica che nella fase di carica, come si vede in Figura 4a. L'energia scambiata (Figura 4b) mostra anch'essa questa diminuzione.

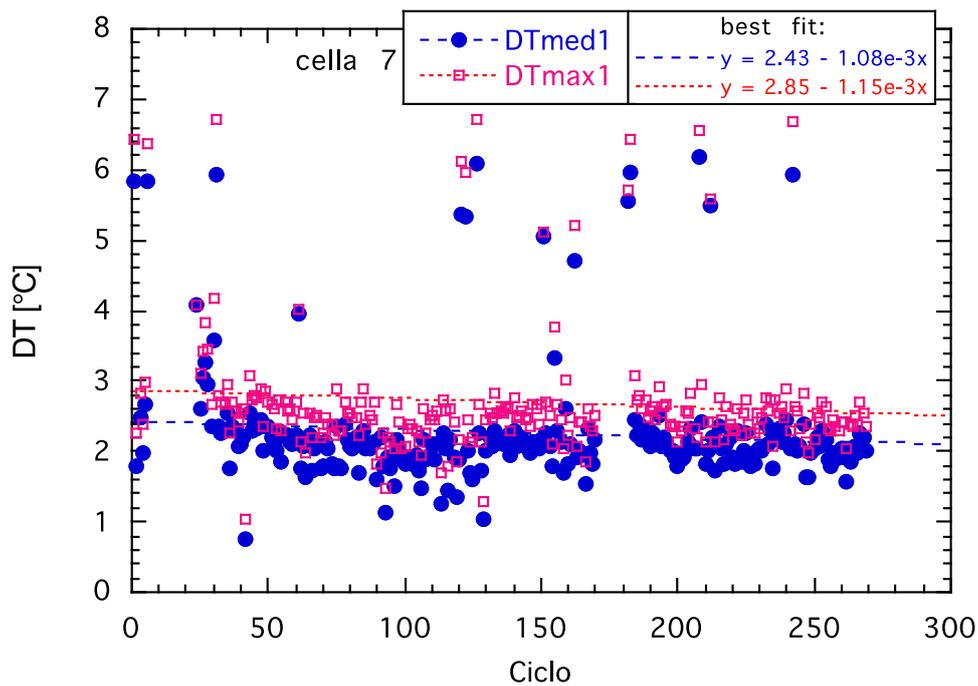


Figura 16. Picchi di temperatura media e massima, al progredire dei cicli di prova

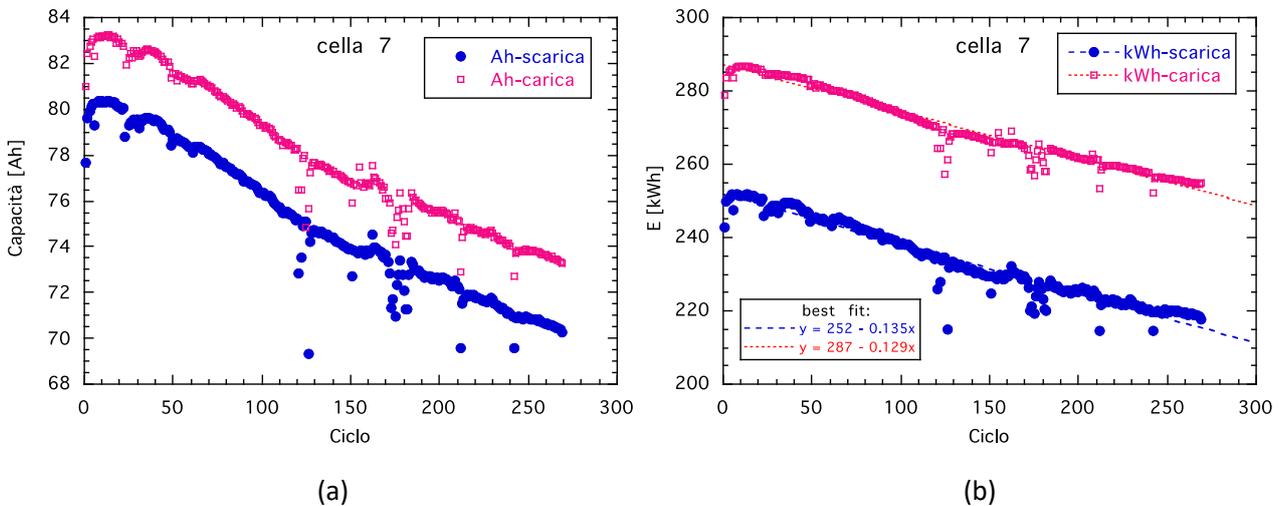


Figura 4. (a) Quantità di carica elettrica e (b) energia, cedute o fornite al progredire dei cicli di prova

3 Conclusioni

E' stata effettuata l'analisi termografica del comportamento di due celle sottoposte a lunghe serie di cicli di lavoro di intensità diversa. I risultati indicano che in entrambi i casi le temperature hanno subito variazioni di pochissimi gradi, quindi non importanti ai fini della sicurezza. La seconda cella, sottoposta ai cicli più intensi e di numero maggiore, ha avuto dal punto di vista termico un comportamento simile all'altra, dimostrando quindi un probabile minore danneggiamento, visto che normalmente per la stessa cella a intensità di corrente maggiori corrisponde un maggiore riscaldamento, come mostrato anche sperimentalmente nei precedenti report [1] e [2].

Si può concludere quindi che il riscaldamento, per le intensità di corrente tipiche di queste esperienze di second life, non raggiunge mai valori preoccupanti, ma i pochi gradi di variazione non sono prevedibili dipendendo fortemente dallo stato della cella, con variazioni relative abbastanza grandi anche tra celle con condizioni iniziali di invecchiamento apparentemente simili.

4 Riferimenti bibliografici

1. F. D'Annibale, F. Vellucci, "Analisi termografica su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di second life", report RdS/PAR2013/191, www.enea.it
2. F. D'Annibale, F. Vellucci, "Prosecuzione di analisi termografiche su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di "second life"", report RdS/PAR2014/178, www.enea.it
3. M. Pasquali, F. Vellucci, "Prosecuzione delle prove di "second life" su celle litio-ione: approfondimento ad una applicazione stazionaria", report RdS/PAR2014/179, www.enea.it

5 Abbreviazioni ed acronimi

| | |
|-------|---|
| DT(t) | differenza di temperatura della cella all'istante t rispetto all'inizio del ciclo |
| E | energia [kWh] |
| I | corrente [A] |
| t | tempo [s] |
| T | temperatura [°C] |
| V | tensione [V] |

Pedici

| | |
|-----|--------------|
| amb | ambiente |
| 0 | iniziale |
| max | massimo |
| med | valore medio |