



Ricerca di Sistema elettrico

Second Life, approfondimento sullo studio dei criteri di ritiro delle celle

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci

SECOND LIFE, APPROFONDIMENTO SULLO STUDIO DEI CRITERI DI RITIRO DELLE CELLE

Manlio Pasquali, Francesco Vellucci (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Valutazione dello stato di salute delle celle al litio e loro assemblaggio

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 LO STATO DI SALUTE DELLE BATTERIE	6
2.2 MODELLI CIRCUITALI DI BATTERIE E INTERPRETAZIONE DEL SOH	6
2.3 PARAMETRI DI BATTERIE E LORO VARIAZIONE CON LO SOH	10
2.3.1 <i>Analisi in frequenza dell impedenza della cella</i>	13
2.4 PROCEDURA PER LA VALUTAZIONE DELLO STATO DI SALUTE DI UN MODULO DI BATTERIE.....	15
2.4.1 <i>Procedure di sicurezza e controllo a bordo del veicolo</i>	15
2.4.2 <i>Procedure in ambiente controllato</i>	17
2.4.3 <i>Criteri di ritiro delle celle</i>	18
3 CONCLUSIONI	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21

Sommario

Il lavoro ha affrontato il tema della definizione e della quantificazione dello stato di salute delle batterie, tema di grande interesse per la sua importanza nello studio della vita di una batteria e per quello della scelta di criteri di ritiro delle celle o moduli di batterie da un veicolo, per destinarle ad un secondo utilizzo di tipo stazionario o al riciclo.

Come prima cosa viene svolta una panoramica sul significato dello stato di salute delle batterie e sulle varie formulazioni di questa grandezza che vengono date in letteratura, successivamente vengono mostrati i principali indicatori utilizzati per quantificare lo SOH ed il loro andamento al variare del numero di cicli di lavoro delle celle, infine viene proposta una procedura per il rilievo di questi indicatori tramite un numero limitato di prove che possono essere eseguite con una attrezzatura di laboratorio/officina di tipo commerciale.

Vengono anche introdotte una formulazione di resistenza interna della batteria, da utilizzare in un semplice modello costituito da una tensione a vuoto (funzione dello SOC) ed una resistenza serie, che la caratterizza pensando ad un utilizzo della stessa come accumulo di energia e una definizione alternativa di SOH come media pesata di quelle presenti in letteratura.

1 Introduzione

La Second Life consiste nel riutilizzo di batterie da autotrazione, impiegate in veicoli ibridi ed elettrici e ritirate da essi in quanto degradate e non più adatte a questo scopo, in una seconda applicazione di tipo stazionario. L'idea di un secondo utilizzo nasce dal fatto che le batterie di trazione, specie nei veicoli elettrici, presentano una capacità ed una potenza specifica estremamente elevate rispetto a quelle necessarie in alcune applicazioni stazionarie, di conseguenza anche se non assicurano più le performance iniziali possono ancora essere adatte per alcune applicazioni non veicolari.

Nell'ambito della ricerca di sistema relativa all'accumulo elettrochimico l'approfondimento del tema della Second Life è stato svolto principalmente da Enea, con il contributo come partner delle Università di Pisa e Roma due, ed è stato svolto parallelamente agli studi dell'invecchiamento di celle al litio (ad es. riferimenti da [1] a [6]). Tramite la sperimentazione su singole celle si è verificata la fattibilità dell'idea e si sono messe in evidenza le principali problematiche connesse all'utilizzo di celle non più rispondenti alle specifiche di produzione, nel contempo si è approfondito lo studio dello stato dell'arte nel settore ed i temi della definizione di cicli di lavoro compatibili con un buon funzionamento delle batterie e della stima della durata residua di vita delle celle in queste applicazioni [1,2,3].

Un tema importante che è stato introdotto ma va ancora approfondito è quello del ritiro delle celle dalla prima applicazione [3]: convenzionalmente in mancanza di problemi specifici le celle vengono ritirate dal veicolo quando la loro capacità residua è inferiore all'ottanta per cento di quella nominale, se si dovesse prevedere per esse un secondo utilizzo in un ciclo di lavoro noto, potrebbe essere interessante valutare la vita operativa nel secondo impiego mettendola in relazione alla capacità e resistenza residua nel momento del ritiro dal veicolo, massimizzando quindi il vantaggio economico relativo alla vita totale delle batterie [3]. La tematica della stima dell'invecchiamento di una cella elementare si lega a quella dello studio del suo stato di salute SOH, dato secondo alcune definizioni dal rapporto tra la capacità residua e quella nominale, secondo altre dal rapporto tra la resistenza residua e nominale.

Lo stato di salute è un indicatore che non dipende solo dal numero di cicli di vita delle batterie e dalla tipologia di ciclo a cui sono state sottoposte, è anche legato a possibili abusi sulle celle, ad es. esposizione ad alte temperature o procedure di carica o scarica troppo profonde.

La realizzazione di procedure per la stima dello stato di salute delle batterie è un tema di grande interesse pratico e quindi è disponibile molta letteratura su di esso: in generale sarebbe possibile stimare con precisione le condizioni di salute di una cella eseguendo su di essa una analisi di impedenza tramite l'immissione di una bassa corrente alternata a frequenza variabile (da 0.1 mHz a 10 MHz), ma se si deve operare su un modulo di batterie composto da un grande numero di celle questa procedura richiederebbe una strumentazione molto costosa e dei lunghi tempi di lavoro, è quindi una soluzione che può andare bene in ambito di ricerca, ma non in ambito industriale. Il problema che ci si pone è quello di stimare lo stato di salute delle celle elementari che compongono i moduli batterie di un veicolo in modo veloce ed economico, spesso tramite metodi indiretti, con lo scopo di stabilire quali celle siano ancora adatte alla trazione elettrica, quali possano essere impiegate in un secondo utilizzo e quali invece vadano inviate al riciclo. Il numero di celle che compongono la batteria di un veicolo può essere di molte centinaia, le celle possono essere montate in serie e parallelo e questo rende difficile pensare ad uno strumento che possa immettere la stessa corrente in tutte le celle, in quanto in quelle in parallelo non è possibile imporla e non è in genere neanche possibile misurare direttamente la corrente che vi scorre. I costi per realizzare un sistema di supervisione delle celle che permetta di seguire per ognuna di esse i valori di tensione, temperatura e corrente, anche quando nel modulo siano presenti connessioni in parallelo tra due o più celle, sarebbero comunque troppi elevati ed il sistema dovrebbe essere parte integrante del veicolo, non di un laboratorio o una officina. Per i motivi appena detti il problema viene affrontato cercando di eseguire misure indirette che non richiedano di smontare il pacco batterie e che possano sfruttare i sensori già presenti nel sistema e colloquiano con il BMS di bordo: le misure sono pensate per essere eseguite durante il ciclo di lavoro oppure in un momento di pausa, per esempio in officina quando si esegue la manutenzione

ordinaria del veicolo, si tratta quindi di due approcci diversi, che possono essere gestiti separatamente oppure integrati fra di loro.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Lo stato di salute delle batterie

In letteratura non esiste una definizione univoca dello stato di salute delle batterie (SOH), la più utilizzata è il rapporto tra la capacità effettiva al momento della misura e quella nominale della batteria, ma è possibile trovare altre formulazioni. In generale quello che si cerca di fare è di mettere in rapporto il valore attuale di un parametro che caratterizza le prestazioni della batteria con il suo valore nominale, di solito si utilizza la capacità, a volte l'impedenza serie ed altre la resistenza, si riscontrano per esempio le seguenti definizioni [8,9]

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

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

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

nelle quali l'indice 0 indica il valore iniziale, nominale, della grandezza, mentre i sta per il valore attuale misurato alla prova i , l'impedenza $Z(j\omega^*)$ si intende misurata ad una determinata frequenza, anche la resistenza R può essere intesa come misurata con una risposta ad un gradino di corrente o ad una determinata frequenza.

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

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

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

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

2.2 Modelli circuitali di batterie e interpretazione del SOH

In figura 1 sono riportati delle possibili rappresentazioni circuitali equivalenti di una batteria:

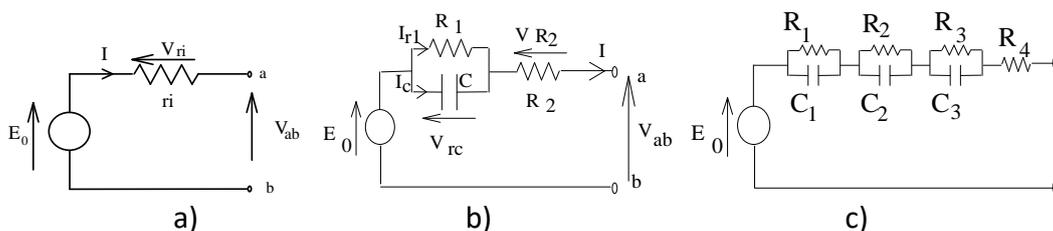


Figura 1. Modelli equivalenti di batterie

in esse la tensione a vuoto E_0 è funzione dello stato di carica, in figura 1a) la resistenza R_i può assumere vari significati, e quindi formulazioni, in funzione del problema che si vuole analizzare, mentre in 1b) ed 1c) essa è la resistenza ohmica del sistema, i rami RC parallelo servono ad identificare la risposta dinamica del sistema. Mentre le 1a) ed 1b) sono utilizzate in genere solo per un approccio a scatola chiusa della modellazione delle batterie, quindi non entrano nel dettaglio dei processi interni delle stesse, la 1c) può avere anche una interpretazione elettrochimica e tra quelle proposte è la più adatta ad eseguire una analisi in frequenza della impedenza, analisi che permette di caratterizzare completamente una cella elementare. Come detto il significato dei vari parametri può cambiare in funzione del problema che si vuole esaminare, e di conseguenza varia il modo di definirli: in ogni caso, quale che sia la loro rappresentazione, con il passare del tempo e l'utilizzo della batteria si assiste ad un degrado delle prestazioni della stessa, che si traduce in una riduzione della capacità effettiva, della tensione a vuoto E_0 in funzione dello stato di carica ed in un aumento delle impedenze del circuito equivalente, a questo fanno riferimento le relazioni 1-4 per cercare di definire in modo numerico lo stato di avanzamento di questo degrado. Tutti i parametri dei circuiti equivalenti dipendono dallo stato di carica della batteria, che è definito come un numero variabile tra 0 (batteria completamente scarica) ed 1 (batteria completamente carica)

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

In qualche caso la capacità nominale della batteria viene sostituita da quella effettiva

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

La capacità effettiva della batteria viene determinata in base ad una prova di carica standard della stessa: si scarica la batteria fino alla sua tensione minima di lavoro e la si ricarica fino alla massima, con una carica prima in corrente (corrente costante) e successivamente in tensione, ovvero raggiunta la tensione di lavoro massima si modula la corrente per tenerla costante, riducendola fino a divenire nulla: la capacità altro non è che l'integrale della corrente nel tempo. In figura 2 è rappresentato un profilo corrente di carica/scarica standard di una batteria:

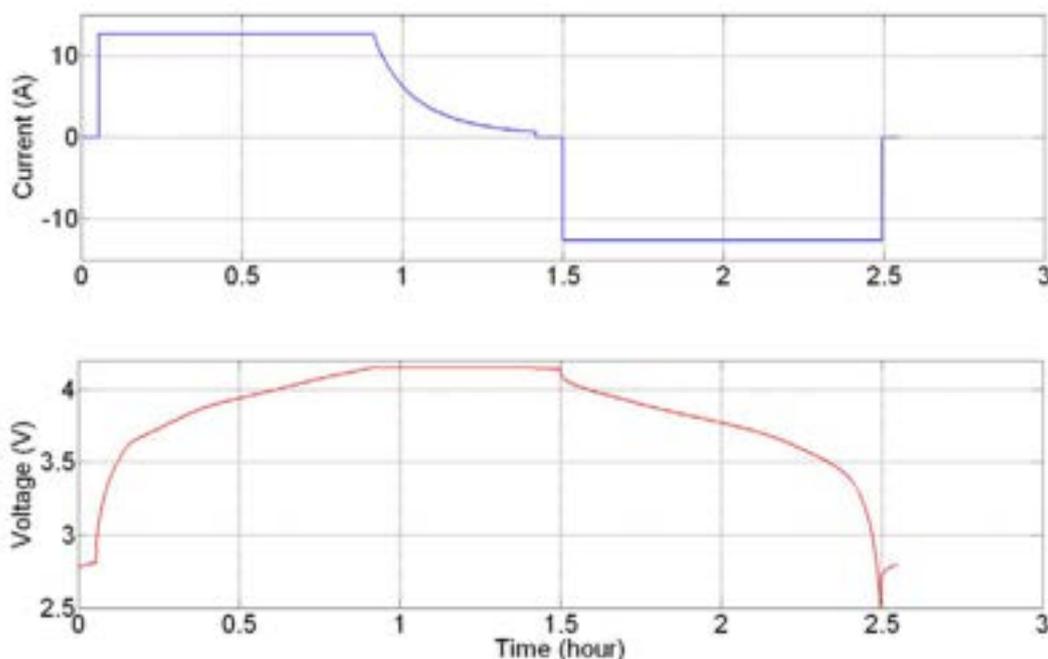


Figura 2. Profilo di carica/scarica standard di una cella/batteria

tutte le grandezze rappresentate in figura 1 sono funzione dello stato di carica: per introdurle è possibile fare riferimento alla figura 3.

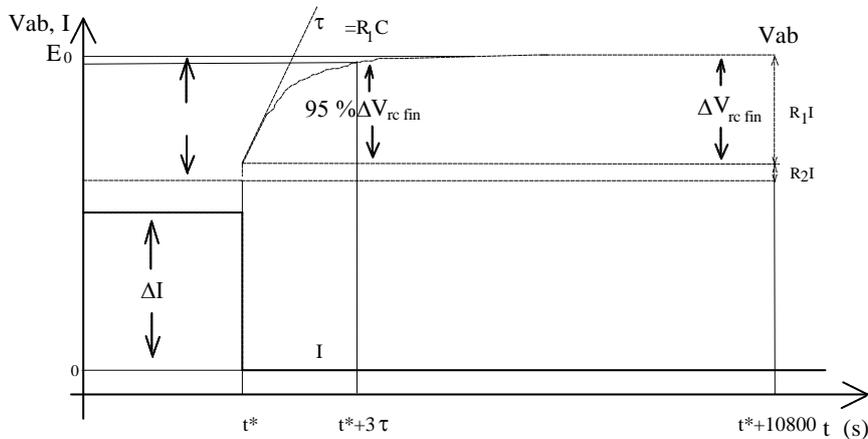


Figura 3. Risposta a gradino di corrente di una batteria

In figura la batteria/cella è stata sottoposta per un tempo indefinito ad erogazione di corrente costante I, la corrente viene posta istantaneamente a zero ad un determinato stato di carica: con riferimento alla figura 1b) il gradino di tensione è pari a $R_2 \cdot I$, la tensione finale misurata dopo un tempo infinito (maggiore di 5τ) è pari ad E_0 e la curva di risalita può essere approssimata con un esponenziale crescente, schematizzato dal circuito RC, nel quale la resistenza è immediatamente identificabile come mostrato nella stessa figura. Per il circuito di figura 1c) valgono invece le relazioni:

$$\begin{aligned}
 (7) \quad V_{ab} &= E_0 - V_{01}e^{-t/\tau_1} - V_{02}e^{-t/\tau_2} - V_{03}e^{-t/\tau_3} \\
 V_{01} &= R_1 I_1; V_{02} = R_2 I_2; V_{03} = R_3 I_3 \\
 V_{01} + V_{02} + V_{03} &= \Delta V_{rc \text{ fin}}
 \end{aligned}$$

dove i parametri possono, per esempio, essere identificati con un procedimento di ottimizzazione numerica.

Il circuito di figura 1a) richiede, per la caratterizzazione della resistenza r_i , di decidere cosa si vuole rappresentare con essa: infatti non è possibile in generale ricavarla in modo univoco perché il modello, così come è presentato è privo, ad eccezione della variazione di parametri correlata allo stato di carica, di una sua dinamica interna. La resistenza di figura 1a) non può rappresentare una caduta di tensione variabile nel tempo, come avviene nella realtà: in generale la resistenza interna delle batterie viene definita secondo convenzioni legate a normative internazionali, in particolare si esegue la distinzione tra una resistenza legata a fenomeni che presentano una dinamica veloce ed una legata a fenomeni aventi dinamica lenta.

Si consideri la figura 4 che riprende la 3:

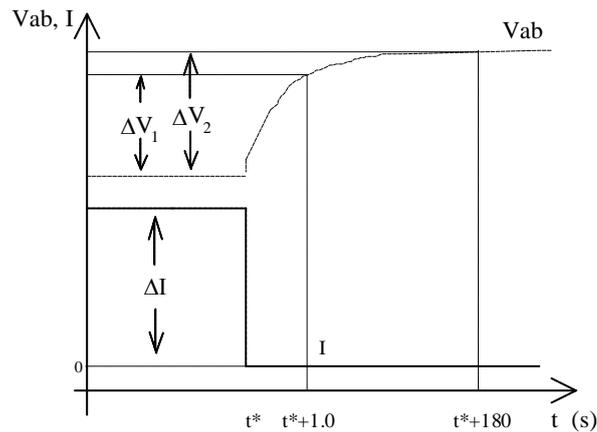


Figura 4. Risposta a gradino di corrente di una batteria

La figura mostra l'andamento della tensione misurata ai capi della batteria in corrispondenza di un impulso a gradino di corrente, la resistenza interna può essere definita tramite un rapporto V/I tra la tensione V_{ab} misurata prima e dopo la variazione di corrente: è possibile osservare come tale rapporto vari con continuità in funzione del tempo. In generale il rapporto varia sia con il tempo che con i valori dello stato di carica e delle correnti iniziale e finale, in particolare si hanno grandi differenze tra batteria in carica e scarica. Con riferimento alla fig. 3 si sottolinea come le norme considerino una resistenza calcolata a $t=t^*+1.0$ s dall'estinzione del gradino ed una a $t=t^*+180$ s: le due resistenze così definite sono profondamente diverse in quanto la prima è dovuta principalmente alla caduta ohmica sulla batteria e la seconda all'evoluzione chimica del sistema. In una applicazione di trazione il circuito di fig. 1a) potrebbe essere caratterizzato utilizzando una resistenza calcolata ad 1 s dalla applicazione o estinzione del gradino di corrente, in una stazionaria dipende dalla dinamica del fenomeno. Nel seguente lavoro si vuole invece introdurre una formulazione alternativa della resistenza, legata al rendimento energetico di carica scarica di un ciclo di prova standard, sempre con riferimento alla figura 1a) l'energia in ingresso o uscita alla batteria durante una fase di carica o scarica è la seguente:

$$(8) \quad E = \int_0^T V_{ab} i dt$$

Considerando un ciclo completo di carica si avrà:

$$(9) \quad E_{car} = \int_0^{T_{car}} V_{ab} i_{car} dt = \int_0^{T_{car}} (E_0 + r_i i_{car}) i_{car} dt = E_{im} + E_{jc}$$

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

$$(10) \quad E_{scar} = \int_0^{T_{scar}} V_{ab} i_{scar} dt = \int_0^{T_{scar}} (E_0 - r_i i_{scar}) i_{scar} dt = E_{im} - E_{jc}$$

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

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

che il rendimento del processo

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

queste grandezze possono costituire una stima dello stato di salute delle batterie, con riferimento alla (2), soprattutto laddove si voglia utilizzare il sistema di accumulo su applicazioni stazionarie di tipo energetico.

2.3 Parametri di batterie e loro variazione con lo SOH

Come detto in precedenza per caratterizzare una batteria si deve decidere quale rappresentazione equivalente adottare e come rilevare i parametri del modello scelto, parametri che variano nel tempo con l'usura della batteria, e quindi possono essere utilizzati per descriverne lo stato di salute.

In particolare per la ricerca di sistema elettrico Enea ed i suoi partner, nell'ambito dello studio di invecchiamento di celle per una prima e/o seconda applicazione, hanno eseguito su di esse dei test vita con cicli prova elaborati per questo scopo ed hanno presentato i risultati nelle varie annualità di lavoro [1,2,4]: questi risultati possono essere utilizzati per mostrare la variazione dei parametri di batteria, resistenza interna e tensione a vuoto in particolare, al variare del numero di cicli di prova e quindi dell'invecchiamento della cella.

Il dettaglio delle celle utilizzate nei vari test e le caratteristiche del test sono forniti nei report di riferimento: in figura 5 viene mostrata la variazione di capacità effettiva di celle della stessa tipologia, nuove, sottoposte a cicli di invecchiamento caratterizzati da diverse profondità di scarica, la variazione è normalizzata rispetto alla capacità nominale [4].

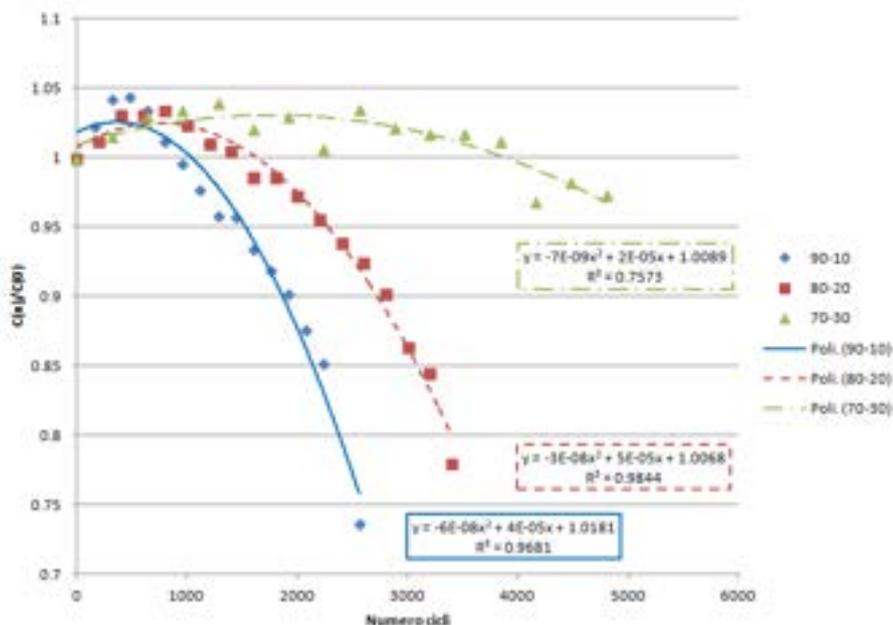


Figura 5. Andamento della capacità in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica.

Dalla figura 5 si evince che durante la sua vita la cella prima aumenta di capacità rispetto alla nominale per poi diminuirla, a parità di condizioni la velocità di degrado è legata alla profondità di scarica del sistema.

La figura 6 mostra la variazione di tensione a vuoto della cella in funzione dello stato di carica e del numero di cicli di lavoro, associata ai casi precedenti [7]:

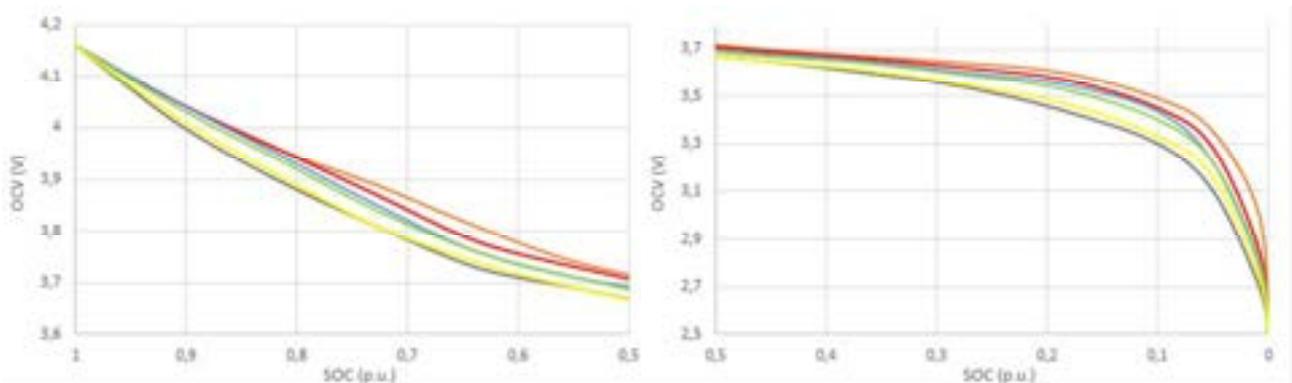
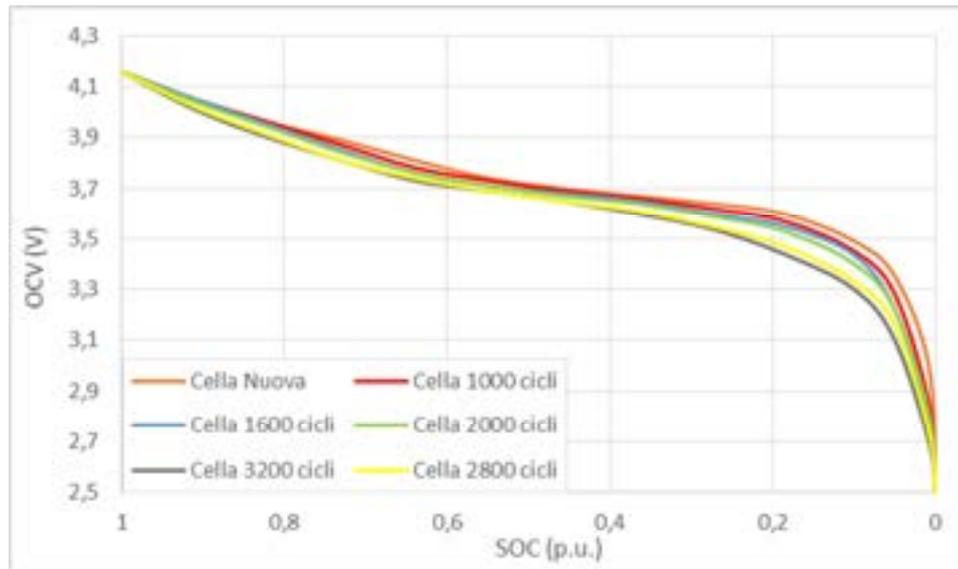


Figura 6. Andamento della tensione a vuoto in funzione del numero di cicli vita per le prove a differenti profondità di scarica.

La variazione di tensione a vuoto è uno degli indicatori utilizzati per stimare lo stato di salute delle celle elementari di una batteria.

Nell'ambito dello studio per applicazioni in Second Life I Enea ha sviluppato un Test basato su cicli di carica/scarica completa (cicli Pro, intermedio e Light) ed ha eseguito delle prove vita su di essi utilizzando celle già degradate e ritirate della applicazione di trazione, di seguito viene mostrata la variazione di capacità relativa al ciclo Pro [1,2].

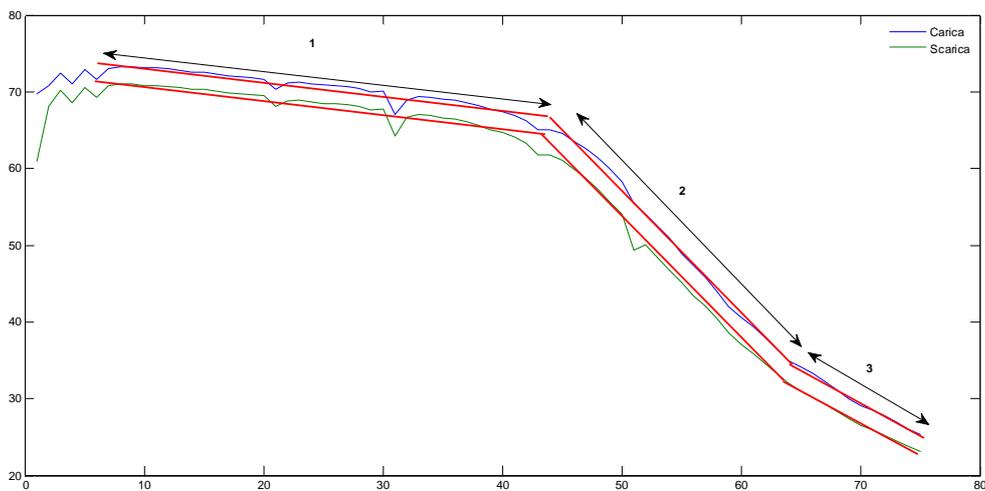


Figura 7. Variazione di capacità su cella degradata utilizzata in 'Second Life'

Oltre alla variazione di capacità sono state valutate le perdite Joule relative ai vari cicli di lavoro:

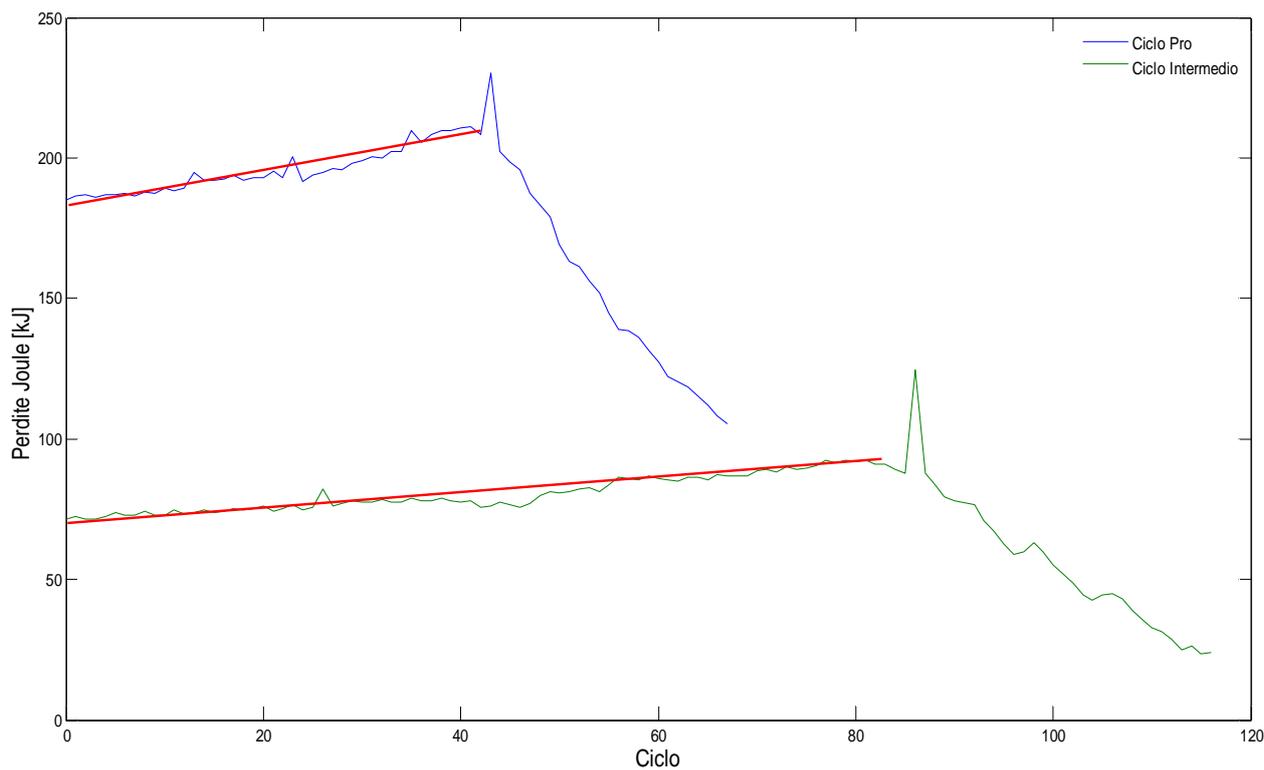


Figura 8. Perdite Joule relative ai cicli 'Pro' e 'Intermedio'

La diminuzione delle perdite non corrisponde ad una diminuzione della resistenza interna della cella ma al fatto che, essendo diminuita la capacità essa non può accettare la carica e quindi l'energia, che accettava precedentemente. Il fenomeno è evidente considerando il rendimento del processo di carica scarica (12), per esempio nel caso del ciclo Pro

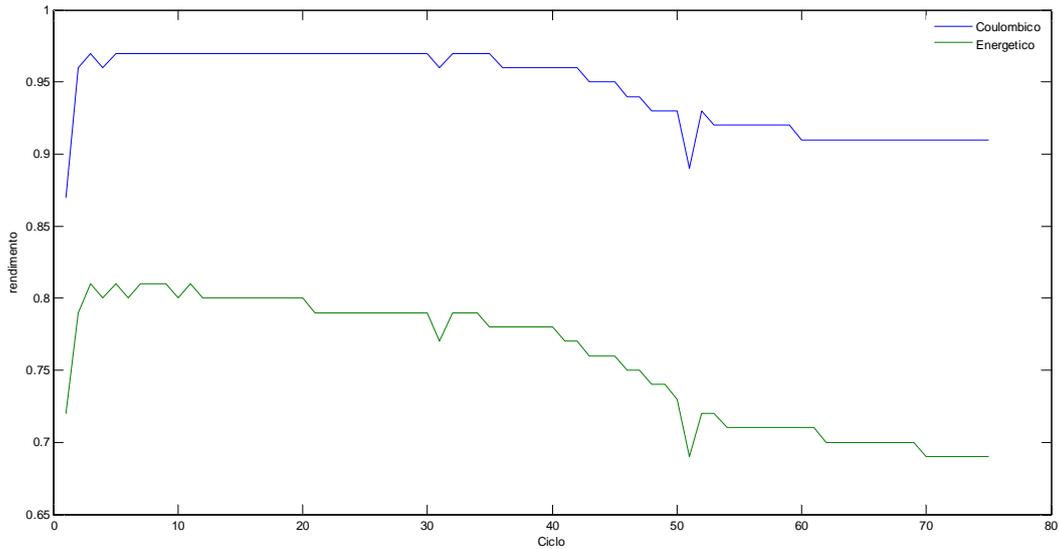


Figura 9. Rendimento energetico ed amperometrico nel ciclo 'Pro'

Al diminuire della capacità effettiva della batteria corrisponde una diminuzione del rendimento e quindi un aumento della resistenza r_i definita in (11).

2.3.1 Analisi in frequenza dell'impedenza della cella

In figura 1c) è presentato un modello circuitale a tre rami di una cella elementare o di una batteria, in esso i valori numerici da associare ai componenti dei vari rami si possono ricavare tramite la risposta del sistema ad un gradino di corrente applicando un processo di ottimizzazione alle equazioni (7): questo processo prescinde dalla conoscenza dei fenomeni elettrochimici che avvengono all'interno della cella e quindi costituisce un approccio a scatola chiusa al problema della modellazione delle batterie. In elettrochimica vengono introdotti modelli circuitali simili, che schematizzano la cella, ma hanno una base fisica di riferimento. In figura 10 viene mostrato in modo semplificato il processo di scarica e carica di una cella al litio, le capacità e le resistenze del modello elettrochimico equivalente stanno a rappresentare sia delle resistenze reali che le velocità di movimento delle cariche elettriche nella cella, gli spazi che lo ione litio trova a disposizione per intercalarsi nel catodo o nell'anodo ecc.

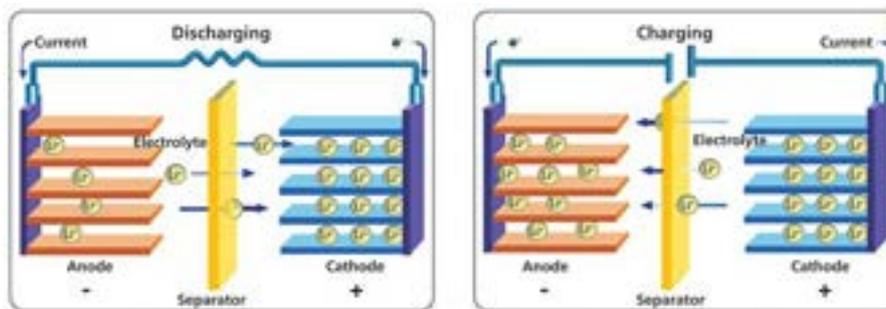


Figura 10. Schematizzazione del processo di scarica e carica di una cella al Litio

I modelli elettrochimici permettono di leggere lo stato della cella in base alla analisi di impedenza (EIS Electrochemical impedance spectroscopy), la figura 11 fornisce un esempio di rappresentazione della impedenza del circuito in una analisi in frequenza [10].

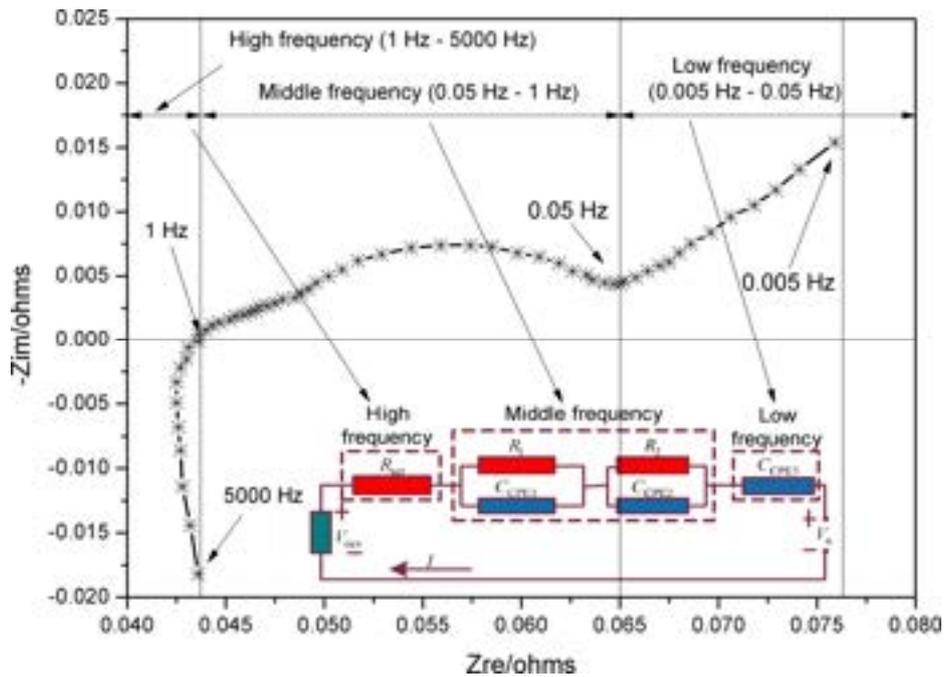


Figura 11. Analisi di impedenza di una cella al Litio

Dal punto di vista dell'invecchiamento e dello stato di salute di una batteria, ci si aspetta che al crescere del degrado si riduca la superficie a disposizione delle cariche elettriche e quindi aumenti la resistenza equivalente del circuito, anche la velocità di trasferimento verrà a diminuire, con conseguente aumento della capacità equivalente (del parametro RC).

In figura 12a) è rappresentata la perdita di capacità di una cella durante una prova vita, in 12b) la conseguente modifica del diagramma di impedenza [10].

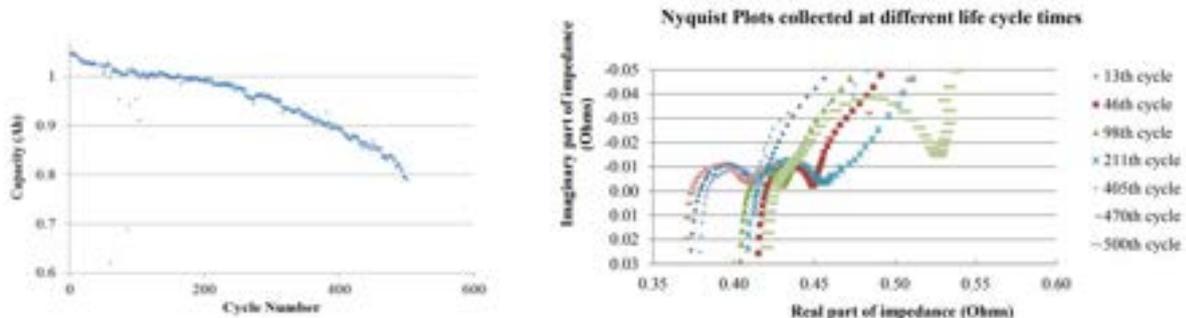


Figura 12. Variazione di impedenza al variare della capacità

La forma della curva varia con l'usura della cella: in generale il modulo dell'impedenza complessa tende ad aumentare con il diminuire della capacità residua. Nella formulazione (2) del SOH in alcuni casi si utilizza come resistenza quella che, misurata in frequenza, corrisponde ad una impedenza avente la parte immaginaria nulla, per esempio nel caso di figura 11 quella a frequenza 1 Hz.

Uno strumento che possa eseguire una analisi in frequenza su una singola cella ha un costo molto elevato, uno strumento che possa farlo su un intero modulo formato da centinaia di celle non è proponibile per un utilizzo industriale, sia per il costo che per la lentezza dell'operazione.

Un metodo alternativo alla analisi in frequenza può essere l'utilizzo di una forma d'onda di corrente a gradino e lo sviluppo in serie di Fourier o con altri strumenti della risposta indiciale del sistema [12].

2.4 Procedura per la valutazione dello stato di salute di un modulo di batterie

2.4.1 Procedure di sicurezza e controllo a bordo del veicolo

Dopo aver analizzato il problema della definizione dello stato di salute di una cella/batteria e mostrato come con il diminuire della capacità residua si abbia una riduzione della tensione a vuoto in funzione dello stato di carica ed un aumento delle resistenze interne misurate in corrente continua e delle impedenze misurate in corrente alternata, ci si pone il problema della definizione di una procedura che possa portare ad identificare quali batterie ritirare da un veicolo per un utilizzo in Second Life, ed eventualmente quali ritirare perché prossime ad un degrado che ne compromette le prestazioni e la sicurezza.

Mentre in laboratorio è abbastanza agevole eseguire dei test accurati su una singola cella e su un modulo (se si esclude l'analisi in frequenza), in un veicolo occorre mettere a punto procedure che permettano, a bordo o in officina, di ottenere una stima dello stato di salute senza impegnare troppo tempo o strumenti troppo complessi/costosi.

Un veicolo è dotato, per la supervisione delle batterie, di un BMS, un sistema che esegue in ogni istante la misura delle tensioni parziali delle celle, della temperatura di tutte o blocchi di esse, della corrente erogata/assorbita dal modulo, dello stato di carica del modulo: il BMS pilota anche la ricarica delle batterie ed esegue l'equalizzazione delle celle.

In generale un modulo è formato da centinaia di celle, disposte in parallelo/serie come mostrato in figura 13 [11]:

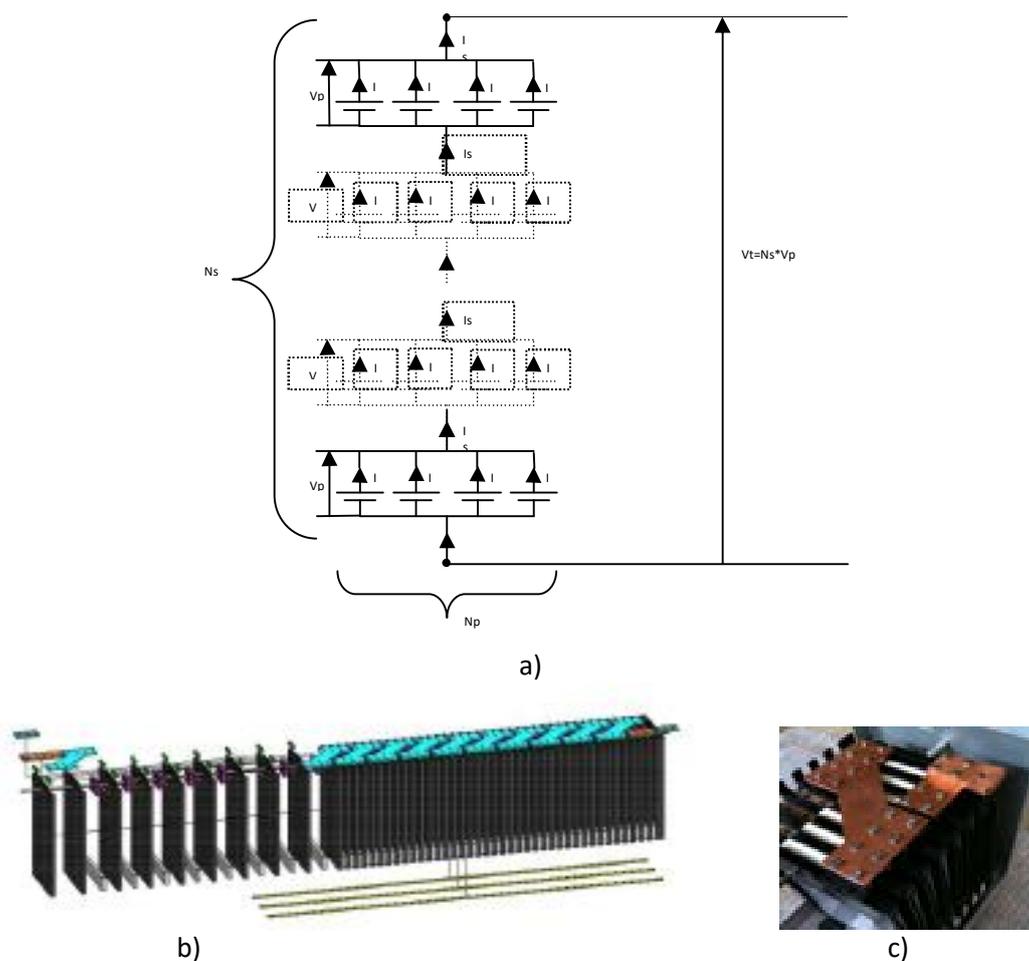


Figura 13. Disposizione di celle in un modulo a) schema elettrico b) c) montaggio

la figura evidenzia il fatto che, a meno di particolari accorgimenti, il BMS non può conoscere la corrente che scorre nelle singole celle montate in parallelo, che in una applicazione veicolare in genere non sono più di due. Il BMS è in grado di comunicare le sue letture ad un sistema esterno.

Durante la ricarica delle batterie il BMS esegue l'equalizzazione delle celle, cercando di portarle tutte ad un livello di tensione identico tra di loro, a meno di una tolleranza prestabilita. A fine carica tutte le celle dovrebbero essere caratterizzate da avere SOC=1 ed una tensione paragonabile tra di loro, specie se il veicolo è a riposo: se le celle sono nelle stesse condizioni di salute anche durante il funzionamento lo scostamento di tensione tra di esse deve risultare contenuto. In figura 14 è mostrata una schermata di una lettura di un BMS:

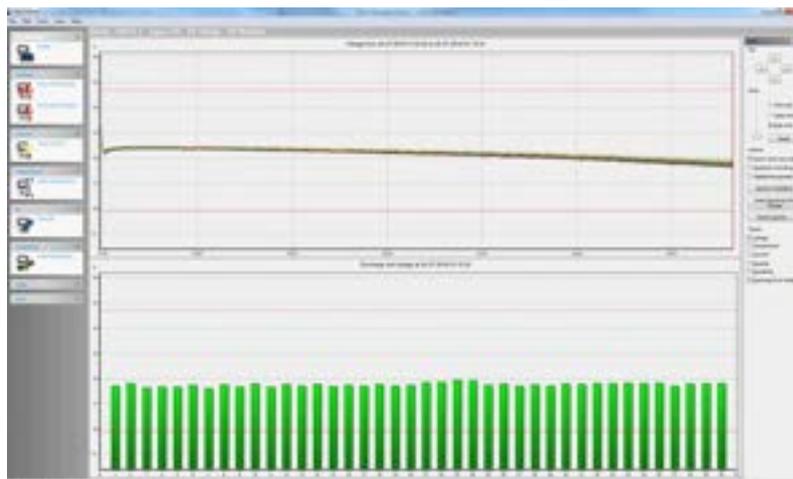


Figura 14. Tensioni parziali di cella

Sia durante le fasi di riposo che in quelle di funzionamento è possibile considerare il valor medio delle tensioni di cella e la varianza della distribuzione ed identificare le celle che presentano dei valori esterni all'intervallo definito da queste due grandezze.

Durante le fasi di pausa, identificate da un certo tempo dalla ultima erogazione/assorbimento di corrente, le celle che presentano una capacità ridotta rispetto alle altre saranno caratterizzate dall'aver una tensione che si scosta di un certo valore dalla media: nelle fasi di assorbimento/erogazione di corrente a causa della resistenza interna maggiore delle altre celle esse presenteranno una variazione di tensione, sia in positivo (maggiore, in caso di assorbimento) che in negativo (minore, in caso di erogazione) dalla media ancora più pronunciata che nel caso di quella a vuoto. Un criterio per identificare le celle che richiedono una verifica dello SOH è quindi quello di seguire tutte le celle in serie del pacco e ricavare gli scostamenti di tensione fra di esse.

Questo criterio può servire sia per valutare la riduzione di capacità effettiva delle celle che l'aumento di resistenza interna, ma nella determinazione della riduzione della capacità può sorgere un problema quando la caratteristica di tensione a vuoto della cella è poco variabile entro ampi campi di variazione dello SOC, come illustrato nella figura seguente, che mette a confronto due casi di chimiche diverse:

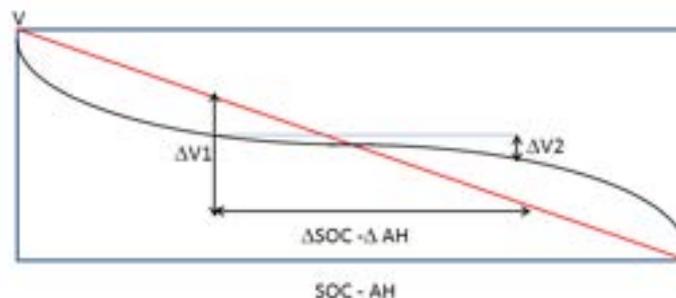


Figura 15. Caratteristiche a vuoto di chimiche diverse

Nel caso della caratteristica più piatta risulta difficile individuare lo stato di carica della cella in base alla sola lettura della tensione a riposo e della temperatura.

In generale per non compromettere l'integrità delle celle si cerca di far lavorare le batterie in un intervallo di SOC pari al 70/80 % della capacità della batteria, di conseguenza se una cella raggiunge con frequenza la zona di lavoro non lineare della tensione vuol dire che è danneggiata [8].

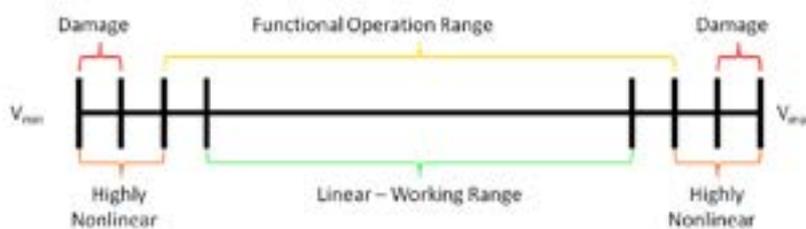


Figura 16. Intervalli di tensione di lavoro delle celle

Quindi il BMS può seguire istante per istante le celle ed identificare quelle che presentano anomalie di funzionamento rispetto alle altre e con tecniche di analisi della risposta istantanea del sistema potrebbe anche tentare di stimare in linea di massima lo SOH delle celle, ma lo scopo del presente lavoro è quello di mettere a punto una procedura di controllo da utilizzare in laboratorio/officina, per cui non ci si addentra in questa tematica.

Si assume quindi che il BMS segua la storia delle singole celle, verifichi quali possano presentare una anomalia di funzionamento e che quindi le batterie o le singole celle vengano esaminate in condizioni controllate.

2.4.2 Procedure in ambiente controllato

Una volta giunto in officina o laboratorio è possibile controllare il veicolo e stimare lo stato di salute del pacco batterie nel suo insieme e delle singole celle eseguendo un ciclo standard di carica e scarica, misurando la capacità residua ed applicando la definizione (1), qui riproposta.

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

Registando l'andamento delle tensioni parziali e della corrente durante il ciclo standard è possibile ricavare il rendimento energetico del ciclo, ed anche la resistenza media equivalente delle celle, come introdotta in (11).

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

Con questa si può definire lo SOH secondo la relazione (2)

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

Come si è detto nello studio la resistenza da utilizzare nella (2) o l'impedenza da utilizzare nella (3) può essere messa in relazione all'uso che si prevede di fare della cella o della batteria all'atto del ritiro del veicolo, se per esempio si vuole conservare la potenza della batteria e non interessa un'utilizzo in energia la resistenza da utilizzare può essere quella ohmica da ricavare da un gradino di corrente.

La figura 17 mostra una successione di impulsi di corrente di frequenza variabile seguiti da pause di riposo

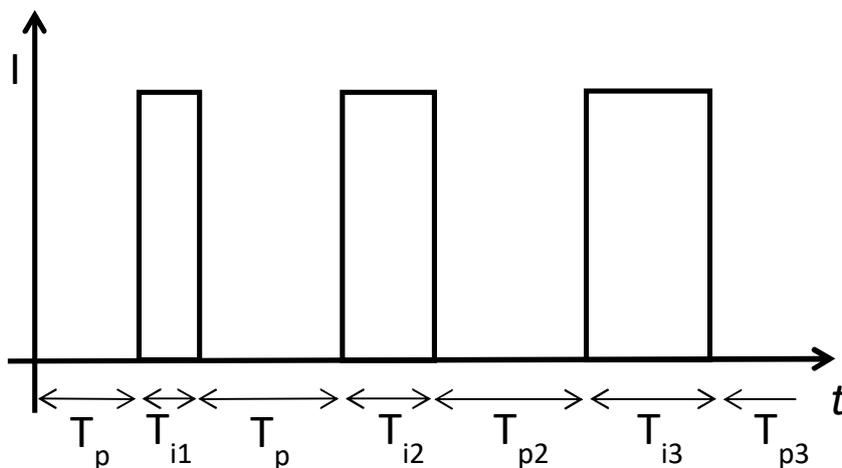


Figura 17. Impulsi di corrente a frequenza variabile

Una forma d onda di questo tipo può sostituire l'indagine con l'EIS e permettere di definire tramite la (3) un SOH con delle impedenze relative alla applicazione futura che si è prevista per le celle, oppure paragonare fra di loro più impedenze a più frequenze, una traccia di questo approccio è data in [12] ma è anche possibile utilizzare in modo più semplificato le (7).

2.4.3 Criteri di ritiro delle celle

Come si è visto non esiste una definizione univoca di stato di salute delle celle, ma diverse definizioni in base alla applicazione di interesse, ed i parametri di resistenza o impedenza possono a loro volta avere significati diversi a parità di definizione.

Così per un ciclo di lavoro dove le batterie fungano essenzialmente da riserva di energia avrà importanza la capacità residua, secondo la definizione (1) e l'efficienza di carica/scarica derivante dalla (2) in cui si potrebbe utilizzare come resistenza quella definita in (11), nel caso di un impiego in potenza invece nella (2) si dovrebbe introdurre la resistenza istantanea ricavata da una risposta a gradino di corrente e la perdita di capacità non sarebbe un problema importante.

In generale si potrebbero anche considerare più di una definizione dello SOH e renderle compatibili fra di loro facendone una media pesata a seconda della applicazione che si prevede per le celle:

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

una volta quantificato lo stato di salute con un valore numerico è possibile, ad ogni controllo della batteria, studiare la velocità di degrado delle celle e stabilire il momento del ritiro che garantisce la sicurezza del veicolo. Lo stato di salute non è il solo indicatore da utilizzare per comporre un nuovo modulo di batterie: la selezione ed il ritiro delle celle dovranno avvenire tra elementi che abbiano avuto la stessa vita (ad es. provenienti dallo stesso modulo, o da più moduli di auto che eseguono percorsi/cicli simili) ed il pacco andrà composto eseguendo una serie di test che assicurino l'omogeneità delle caratteristiche delle stesse, test che sono poi quelli già mostrati in precedenza. In generale si tende a ritirare le celle/moduli quando la loro capacità risulta essere l'ottanta per cento della nominale, ma nell'ambito della ricerca di sistema è stato messo in evidenza il fatto che sia il criterio di ritiro delle celle dal veicolo che quello di fine vita non sono univoci: infatti se si anticipa il ritiro dalla prima applicazione è possibile aumentare il tempo di vita nella seconda (fig 18, rif. [3]).

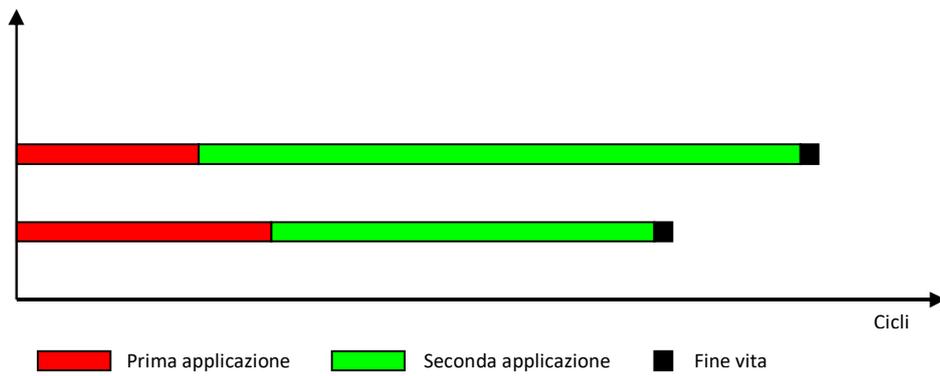


Figura 18. Cicli vita nelle due applicazioni

Disponendo di uno strumento di stima della vita nelle due applicazioni in funzione del momento di ritiro delle batterie dalla prima è possibile, ad esempio, massimizzare il guadagno globale dell'investimento.

3 Conclusioni

Il lavoro ha affrontato il problema della definizione dello stato di salute delle batterie, che è oggetto di studio per la sua importanza nella definizione della vita di una batteria, ed ha svolto una panoramica sul significato delle varie formulazioni dello stesso. Successivamente si sono mostrati i principali indicatori dello stato di salute/degrado di una batteria ed è stata messa a punto una procedura per il rilievo di questi indicatori tramite poche prove ed una attrezzatura di laboratorio/officina di tipo commerciale.

Sono anche state introdotte una formulazione alternativa di resistenza interna della batteria, che la caratterizza pensando ad un utilizzo della stessa come accumulo di energia, e una definizione alternativa di SOH come media pesata di quelle presenti in letteratura.

Il proseguo del lavoro potrebbe essere quello di considerare una applicazione specifica e definire un algoritmo operativo che applichi le procedure proposte ad essa.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Pasquali, F. Vellucci Analisi sperimentali per la "second life" di celle litio-ione , Report RdS/PAR2013/190.
2. M. Pasquali, F. Vellucci Prosecuzione delle prove di Second Life su celle Litio-Ione: approfondimento ad un applicazione stazionaria , Report RdS/PAR2014/179.
3. M. Pasquali, F. Vellucci Second Life, definizione dei criteri di ritiro delle celle dalla prima applicazione , Report RdS/PAR2015.
4. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci Modelli di invecchiamento applicati alle celle litio-ione , Report RDS/Par 2016
5. Stefano Cordiner, Vincenzo Mulone, Modelli preliminari di invecchiamento di celle al Litio , Report RDS/Par 2014
6. Massimo Ceraolo, Romano Giglioli, Giovanni Lutzemberger Individuazione e valutazione delle possibili applicazioni degli accumulatori in ottica di second-life, definizione dei cicli di utilizzo e relativa analisi sperimentale , Report RDS/Par 2015
7. Massimo Ceraolo, Romano Giglioli, Giovanni Lutzemberger, Modellazione di sistemi di accumulo e loro validazione sperimentale. Analisi dell invecchiamento , Report RDS/Par 2016
8. Daniel Le, Xidong Tang, Lithium-ion Battery State of Health Estimation Using Ah-VCharacterization , Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society, 2011
9. Tiansi Wang, Chunbo Zhu, Lei Pei, Rengui Lu, Bingliang Xu, The State of Arts and Development Trend of SOH Estimation for Lithium-ion Batteries , Conference: Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2013 IEEE
10. Yang, Qingxia & Xu, Jun & Cao, Binggang & Li, Xiuqing. (2017). A simplified fractional order impedance model and parameter identification method for lithium-ion batteries. journal.pone.0172424.
- 11 Manlio Pasquali, Francesco Vellucci, Applicazione di un sistema di accumulo costituito da batterie al Litio ad un impianto funicolare: risoluzione dei problemi termici e gestione delle potenze , Report RDS//2011/308
- 12 Tokihiko Yokoshimaa, Daikichi Mukoyamaa, Kazuhiro Nakazawab, Yuhei Gimab, Hidehiko Isawac, Hiroki Naraa, Toshiyuki Mommaa,b,c, Tetsuya Osakaa, Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Ferri/ Ferrocyanide Redox Couple and Lithium Ion Battery Systems Using a Square Wave as Signal Input , Electrochimica Acta 180 (2015) 922 928