Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Analisi termografica su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di "second life"

Francesco D'Annibale, Francesco Vellucci

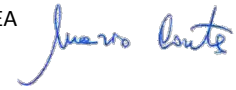
Report RdS/PAR2013/191

ANALISI TERMOGRAFICA SU CELLE LITIO-IONE SOTTOPOSTE AD ESPERIENZE DI "SECOND LIFE"

Francesco D'Annibale, Francesco Vellucci (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2013
Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale
Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia
Obiettivo: Analisi sperimentali per la second life di celle litio-ione
Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Si ringrazia l'azienda FIB S.r.l., che ha fornito a titolo gratuito le celle su cui è stata svolta la sperimentazione.

Indice

SOMMARIO 4

1 INTRODUZIONE 5

2 STRUMENTAZIONE E PROCEDURA DI TEST 5

3 PROVE SPERIMENTALI 7

3.1 CICLI DI CARATTERIZZAZIONE 7

Cella 1 ..... *7*

Cella 2 ..... *12*

Cella 3 ..... *14*

3.2 CICLI DI LAVORO 16

Cella 1 ..... *16*

Cella 4 ..... *21*

4 CONCLUSIONI 24

Sommario

Sono state sottoposte a caratterizzazione termografica alcune celle litio-ione considerate a fine vita nel loro utilizzo iniziale nel settore automotive. Tali celle sono state sottoposte ad opportuni cicli di carica e scarica per la valutazione del loro uso ulteriore (second life) in ambito stazionario. Le immagini termografiche acquisite durante i cicli di carica e scarica sono state elaborate correlandole ai valori dei parametri forniti dal ciclatore, permettendo di valutare il riscaldamento delle celle durante le varie fasi e al progredire dell'invecchiamento. I risultati mostrano che la variazione di temperatura rispetto a quella dell'ambiente di prova è sempre contenuta, ma aumenta quando la cella è invecchiata e le sue prestazioni elettriche si riducono notevolmente. Comunque, proprio la riduzione delle prestazioni causa minori tempi o correnti di utilizzazione e quindi limita l'aumento del riscaldamento. Questo comportamento ha sconsigliato di studiare il raffreddamento delle celle con aria, per mezzo di uno specifico impianto sperimentale, in quanto l'analisi termografica non ha evidenziato necessità di raffreddamento delle celle durante il funzionamento.

1 Introduzione

Oggetto dello studio sono celle al litio-ione con chimica all'elettrodo positivo (catodo nella scarica) di tipo $FePO_4$, aventi capacità nominale di 90 Ah, ma dismesse dall'utilizzatore dopo impiego nella propulsione di veicoli elettrici in quanto, a seguito dell'uso, la capacità residua risulterebbe inferiore all'80% del valore nominale riferito allo stato di cella nuova.
Durante parte dei cicli a cui sono state sottoposte, le celle sono state oggetto di caratterizzazione termica attraverso l'acquisizione di immagini termografiche ad intervalli regolari.
Questo ha permesso di ottenere, oltre alla mappatura spaziale, anche l'andamento nel tempo delle temperature, in particolare di quella massima e di quella media nella zona di controllo.
La mappatura spaziale della superficie della cella, ottenuta dalle singole immagini termografiche, fornisce la visualizzazione di eventuali punti o zone più calde e permette di controllare anche il verificarsi di variazioni all'aumentare del numero di cicli della stessa cella, confrontando la situazione nelle medesime fasi (a parità di corrente e di energia scambiata) di cicli successivi, o di valutare la differenza di comportamento di celle diverse sottoposte a cariche e scariche simili.
L'andamento nel tempo delle temperature permette invece di correlare lo stato termico a quello elettrico della cella nello stesso istante (carica, corrente e potenza), fornendo la visualizzazione immediata di eventuali variazioni del comportamento della cella durante uno o più cicli.
La limitata variazione delle temperature in tutte le condizioni di prova ha suggerito di evitare di studiare il raffreddamento delle celle con aria, per mezzo di uno specifico impianto sperimentale, in quanto l'analisi termografica non ha evidenziato necessità di raffreddamento delle celle. Inoltre si è anche preferito evitare l'analisi a basse temperature per evitare ulteriori deterioramenti delle celle già abbastanza sollecitate.

2 Strumentazione e procedura di test

Per la caratterizzazione del transitorio termico durante i cicli di carica e scarica delle celle, è stata utilizzata una termocamera con acquisizione automatica delle termografie ad intervalli regolari per tutta la durata dei test (Figura 1). Questo permette di correlare la mappatura delle temperature della superficie della cella in esame con lo stato di carica e l'intensità della corrente della cella.

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

- T_{max}: 1500°C (campo utilizzato: -40 °C,+120 °C)
- Sensore: 320x240 pixel
- Sensibilità termica: < 0.1°C
- Accuratezza: ±2°C o ±2% della lettura
- Frequenza: 50 fps

Per il valore di emissività della superficie delle celle, è stata effettuata una prova installando una termocoppia (tipo K, diametro 0.5 mm) sulla cella e confrontando la temperatura da essa indicata con quella fornita dalla termocamera nella stessa zona. Il valore dell'emissività che minimizza la differenza è $\varepsilon=1$.

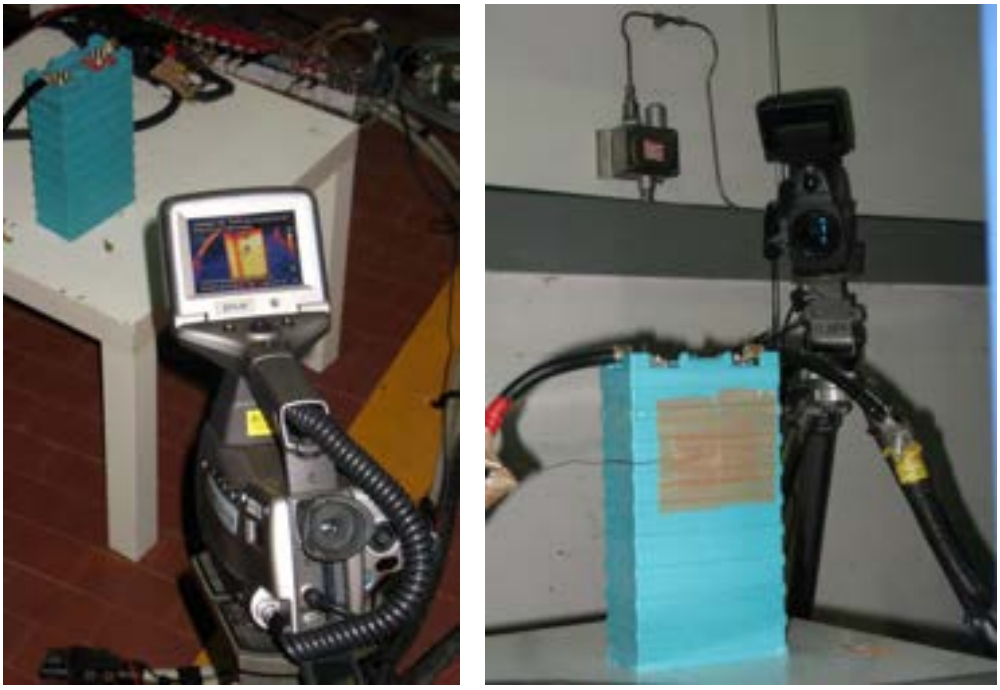
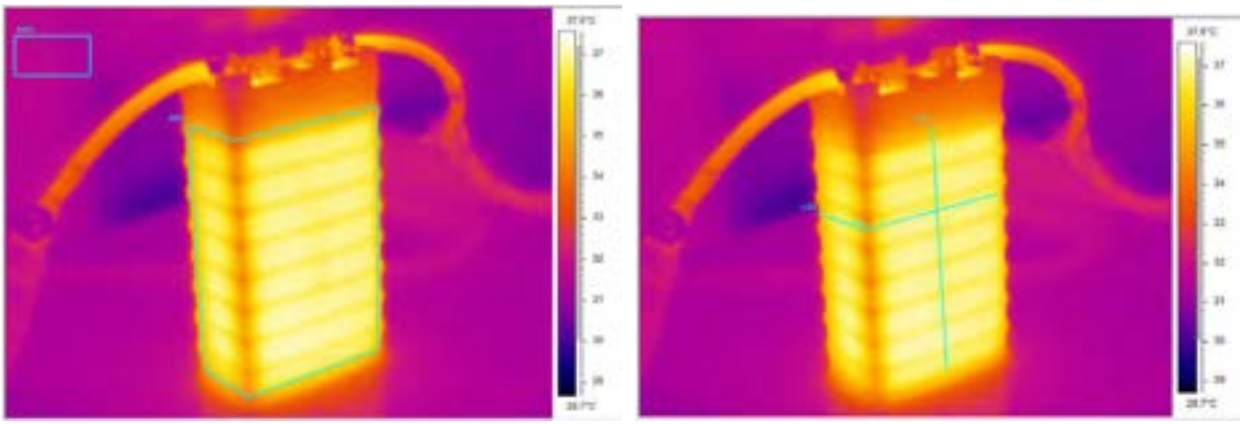


Figura 1. Termografia su cella in esercizio

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 "ThermaCAM Researcher", che contiene funzioni di analisi termica, fra cui misura di spot, isoterme, profili, istogrammi di area, sottrazione di immagini ed altro, con la possibilità di registrare i risultati su file testo per essere poi utilizzati da altri programmi.
In particolare nel caso in oggetto viene definita un'area di controllo della cella 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 cella, come mostrato in Figura 2a. Questo permette di acquisire gli andamenti nel tempo delle seguenti temperature:

Tmed = temperatura media dell'area della cella;
Tmax = temperatura massima dell'area della cella;
Tamb = temperatura ambiente, temperatura media dell'area rettangolare sullo sfondo, utile per annullare alcuni effetti della variazione della temperatura sul guadagno del sensore.

I tre files ottenuti sono poi elaborati con un programma (sviluppato in Labview) che li sincronizza con la registrazione effettuata dal ciclatore, in cui sono contenuti i valore di tensione, corrente, capacità (Ah) ed energia (kWh) forniti. Dato che le immagini termografiche sono registrate ad intervalli di 5 o 10 minuti, mentre le acquisizioni del ciclatore sono molto più rapide, i valori di quest'ultimo all'istante della termografia sono calcolati interpolando le due acquisizioni che lo comprendono. Viene effettuata una sincronizzazione preventiva dei due tempi correggendo quelli della termocamera in base allo sfasamento del suo orologio rispetto a quello del computer del ciclatore.
Per quanto riguarda la distribuzione delle temperature sulla superficie, sono stati controllati gli andamenti nel tempo dei profili di temperatura lungo tre rette, come mostrato in Figura 2b.



(a) (b)

Figura 2. (a) Tipiche aree di controllo per gli andamenti di temperatura nel tempo; (b) linee per il controllo della distribuzione della temperatura sulla superficie

3 Prove sperimentali

Sono stati acquisiti una parte dei cicli effettuati sulle alcune celle, descritti nel report "Analisi sperimentali per la second life di celle litio-ione" [1], di cui il presente documento è complementare.
Dapprima le celle sono state sottoposte ad alcuni cicli di verifica della capacità, che indicheremo come "cicli di caratterizzazione", condotti allo scopo di individuare i campioni da sottoporre a una serie di "cicli di lavoro" per la simulazione dell'uso reale in applicazioni di "second life", anch'esse descritte nel report suddetto.

3.1 Cicli di caratterizzazione

Il ciclo di caratterizzazione è così definito:

- Scarica a 30 A (1/3 C) fino alla tensione minima (2.5 V)
- Pausa per 1800 s
- Carica del tipo corrente costante/tensione costante: corrente costante di valore 30 A (1/3 C) fino al raggiungimento della tensione massima (3.8 V), quindi tensione costante e corrente decrescente fino al valore minimo di 1 A
- Pausa per 1800 s

Le celle sottoposte a controllo termografico, ed il relativo numero di serie, sono:

Cella 1: 11100612504
Cella 2: JMZJJA00082
Cella 3: 12011500160

I risultati relativi a queste serie di cicli di verifica sono riportati nei seguenti paragrafi.

Cella 1

Rispetto ai cinque cicli di caratterizzazione eseguiti, sono stati monitorati i cicli 2, 3 e 4, di cui in Figura 3 sono mostrati i valori acquisiti dal ciclatore: oltre alla tensione (V, linea rossa e asse sinistro) sono riportati con l'asse destro sia la corrente (A, verde) che la quantità di carica (Ah, azzurra). Si è scelto di rappresentare come positive le correnti erogate dalla cella, cioè quelle durante la scarica. E' importante notare che carica e scarica avvengono a 1/3 C (30 A) e che la capacità raggiunta in entrambe queste fasi è simile ma, mentre la scarica viene interrotta poco dopo i 73 Ah per al raggiungimento del limite minimo di tensione, la carica una volta raggiunto il limite superiore di tensione (tratto a corrente costante) continua a tensione costante e bassa corrente (valore decrescente via via che la cella si carica) per un tempo molto lungo. Come

vedremo, in questa fase la cella inizia a raffreddarsi per continuare poi nella successiva pausa, cosa che non avviene in scarica, dove il tempo per il raffreddamento è solo quello della pausa.
In Figura 4 sono mostrati gli andamenti nel tempo della temperatura massima e di quella media della cella, da cui si può vedere che durante la scarica si raggiungono temperature maggiori che in carica, nonostante si parta da valori ad inizio scarica più bassi di quelli ad inizio carica (a causa della maggiore durata della carica con la parte finale a bassa corrente) e che i riscaldamenti nella stessa fase dei diversi cicli hanno pendenze simili ma le temperature differiscono a causa del diverso valore iniziale.

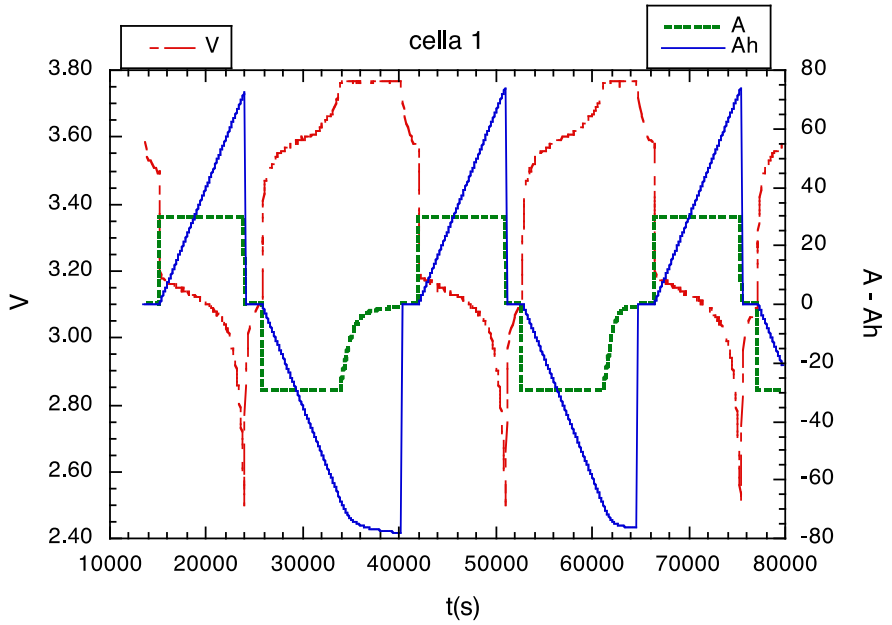


Figura 3. Andamento della tensione, corrente e carica fornita (la scala destra indica sia gli Ampere che gli Ah, ed i valori negativi sono relativi alle fasi di carica)

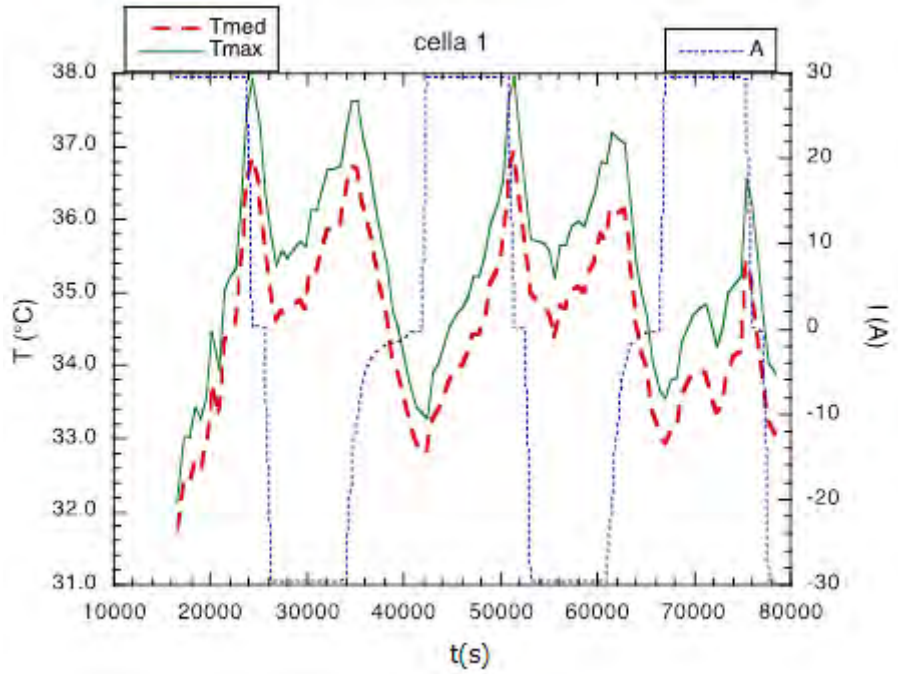


Figura 4. Temperatura media e massima durante i cicli, individuabili dalla corrente (positiva = scarica, negativa = carica)

Per annullare l'effetto della temperatura iniziale non costante, si è scelto di sostituire le temperature con la differenza tra la temperatura (massima o media) T(t) e il relativo valore T_0 all'inizio della fase di carica o scarica. Inoltre alle differenze ottenute è stata sottratta anche la variazione della temperatura ambiente dall'inizio della fase:

$$DT(t) = [T(t)-T_0] - [Tamb(t)-Tamb_0] \quad (1)$$

Il secondo termine, oltre al diverso raffreddamento convettivo provocato dalla variazione della temperatura dell'aria esterna (che è di entità trascurabile), compensa la variazione apparente delle temperature dovuta all'auto-taratura del sensore della termocamera in istanti non correlati con l'acquisizione delle immagini.
I due grafici ottenuti con questi DT, Figura 5 e Figura 6, mostrano un sensibile miglioramento nella regolarità degli andamenti, tenendo presente che i DT ottenuti permettono il confronto, tra diversi cicli, delle fasi di riscaldamento della cella, mentre non hanno utilità per il raffreddamento, per cui le parti a DT<0 non sono state visualizzate.
Da Figura 5 si vede che i picchi maggiori si hanno in corrispondenza della fase finale della scarica. Considerando che carica e scarica sono con lo stesso valore di corrente, questo indica che la produzione di calore (e quindi la resistenza interna) è diversa tra le due fasi, soprattutto durante l'ultimo periodo di scarica in cui quindi si ha una notevole perdita dell'efficienza. In questo intervallo, quando la tensione subisce la brusca diminuzione, le temperature hanno un aumento della pendenza, in special modo la Tmax.
In Figura 6, che riporta le temperature in funzione della capacità raggiunta, si vede che il riscaldamento è identico nelle cariche (Ah <0), e molto simile tra le scariche.

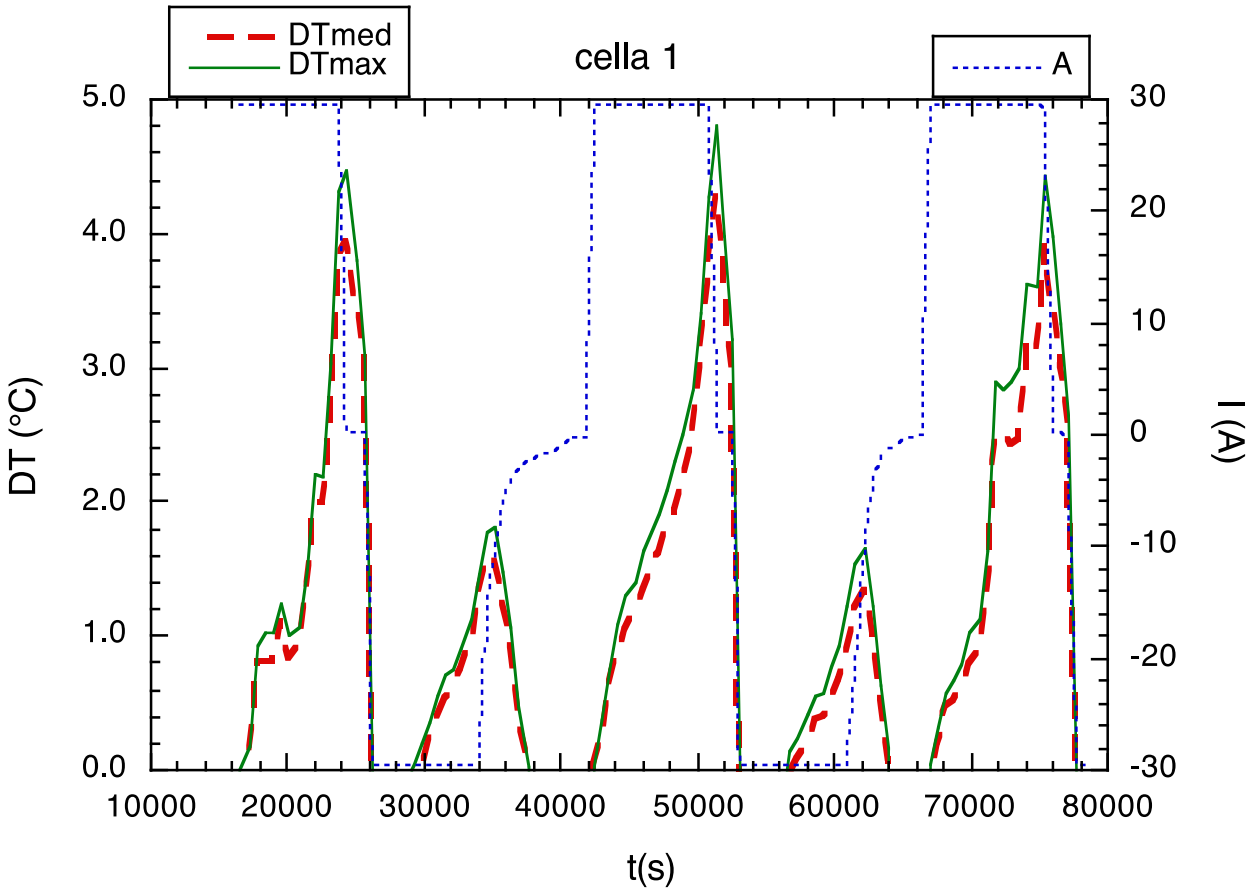


Figura 5. DT media e massima durante i cicli, individuabili dalla corrente (positiva = scarica, negativa = carica)

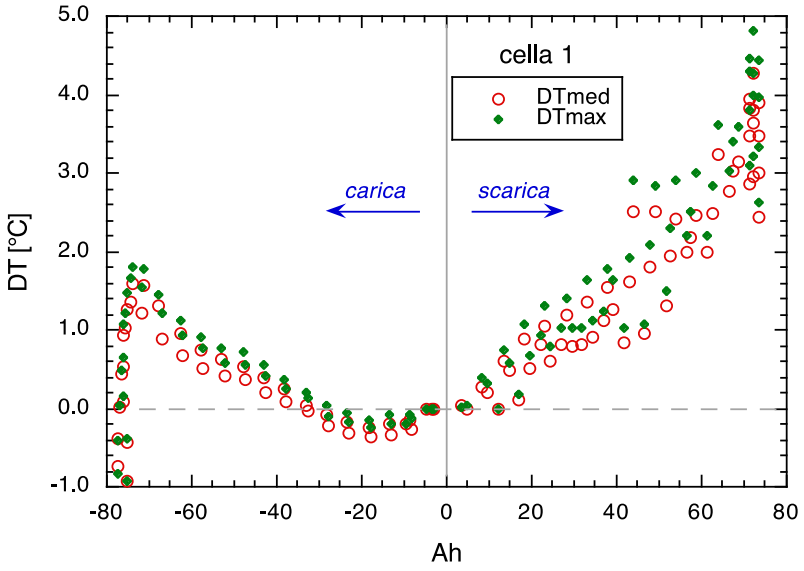
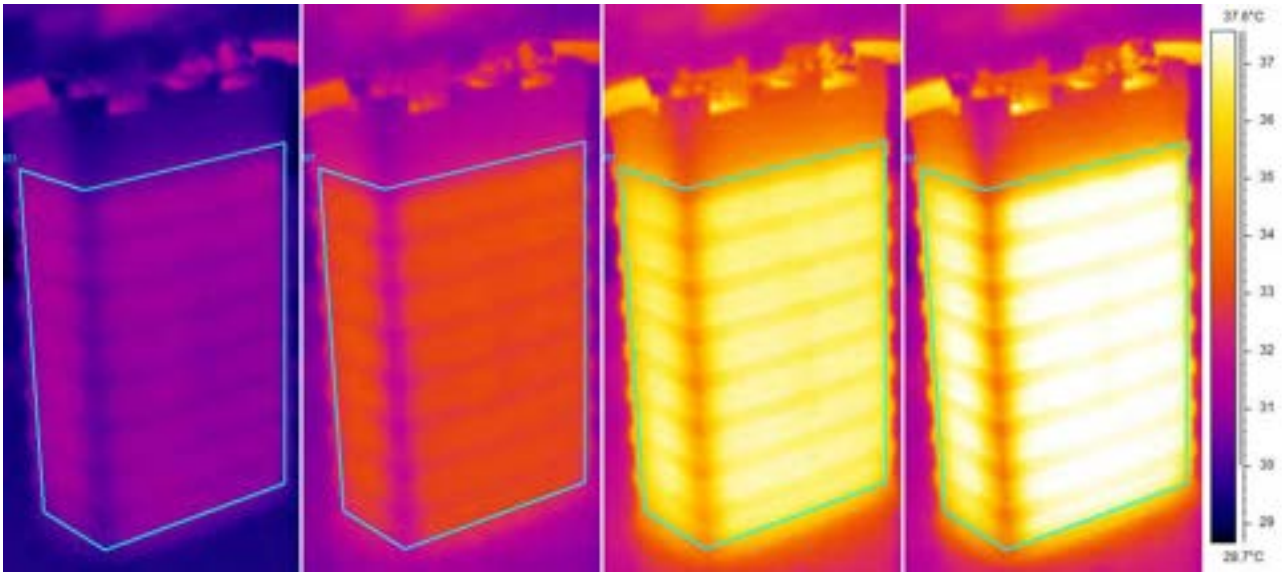


Figura 6. DT media e massima in funzione della quantità di carica

Per quanto riguarda la distribuzione delle temperature sulla superficie, sono stati controllati gli andamenti nel tempo dei profili di temperatura lungo le tre rette mostrate in Figura 2b. Per una tipica evoluzione in scarica, mostrata in Figura 7, i grafici ottenuti sulla retta verticale con le quattro termografie sono riportati in Figura 8[1]. Da essi si vede che le temperature si mantengono piatte sulla parete, con le uniche oscillazioni date dalla presenza delle cave nelle quali si ha un riscaldamento maggiore per il minor spessore dello strato di plastica dell'involucro. Da Figura 9 risultano piatti anche i profili della linea orizzontale sulla superficie maggiore, mentre in Figura 10 si vede invece che sulla parete laterale si ha un profilo curvo, con la zona centrale più calda. Questi andamenti sono giustificabili considerando che le celle di questo tipo sono costituite all'interno da bustine piatte disposte parallelamente alla faccia maggiore e sovrapposte nella direzione dello spessore.



(a) (b) (c) (d)

Figura 7. Evoluzione della temperatura sulla superficie della cella durante la scarica

[1] Nella Figura 8, il numero di pixel corrisponde all'ascissa misurata lungo la retta di controllo verticale. Analoga osservazione vale per le rette di controllo orizzontali (Figura 9 e Figura 10).

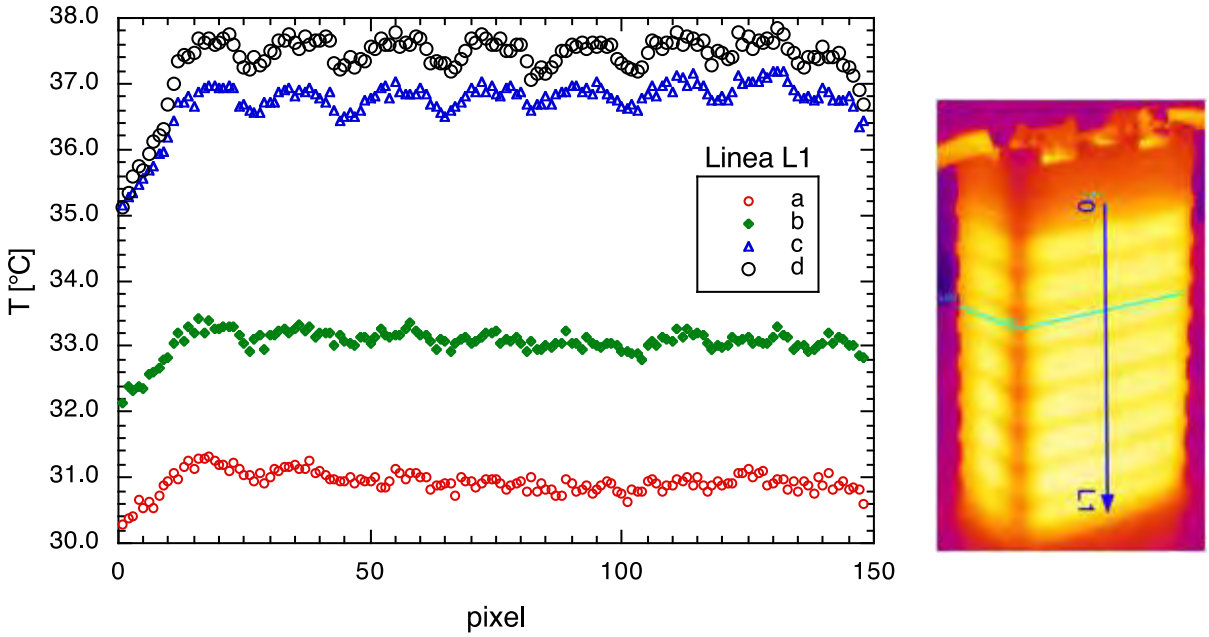


Figura 8. Profili di temperatura sulla linea di riferimento orizzontale, per quattro diversi stati di riscaldamento

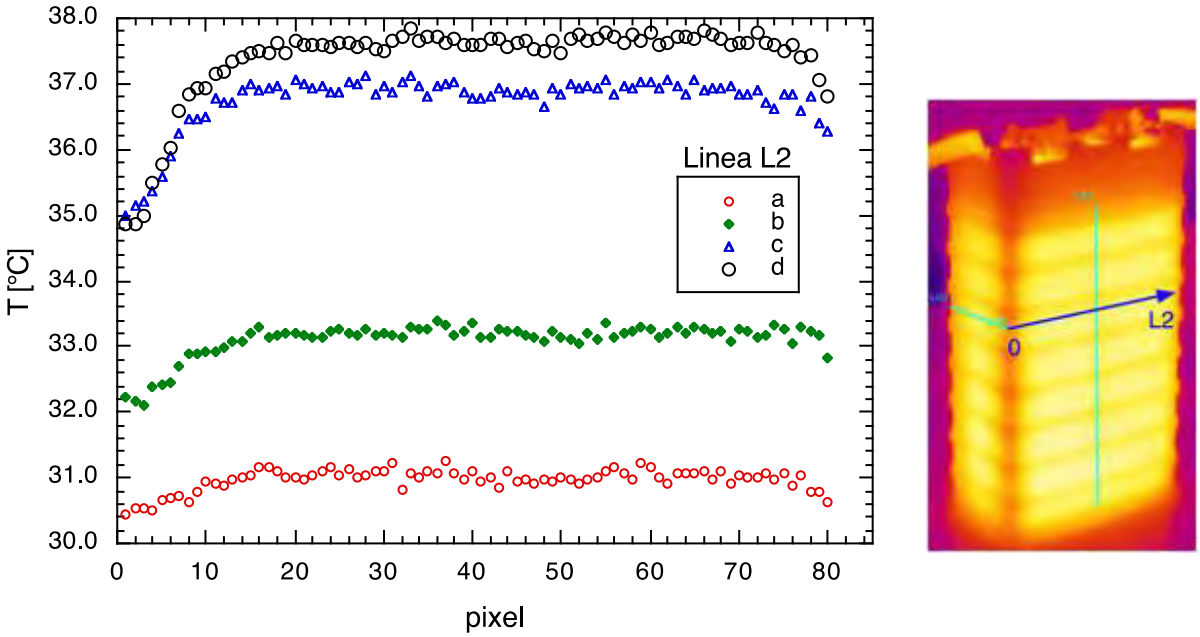


Figura 9. Profili di temperatura sulla linea di riferimento orizzontale per i quattro diversi stati di riscaldamento

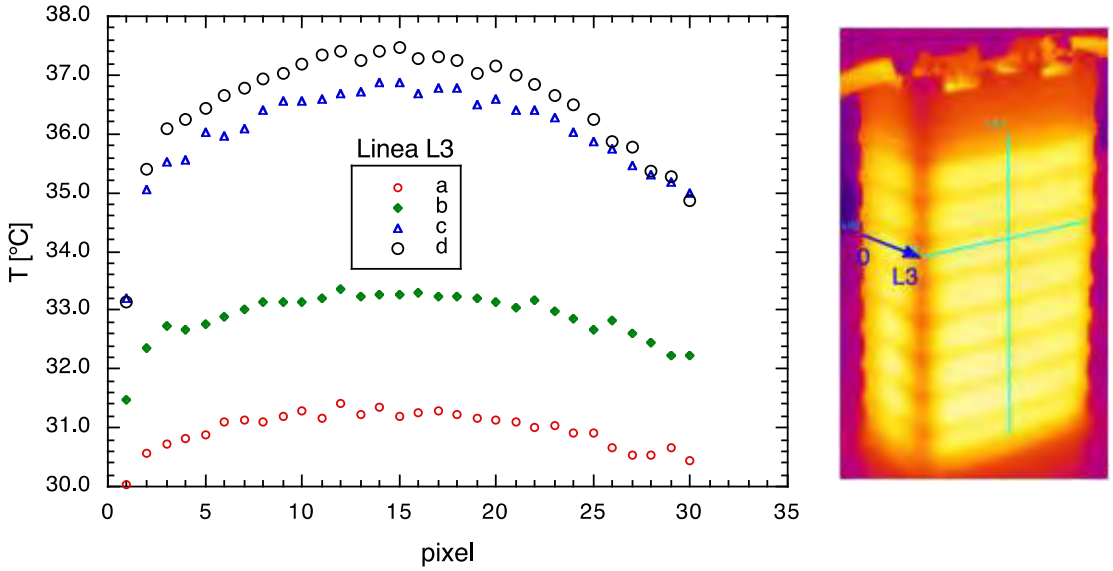


Figura 10. Profili di temperatura sulla linea di riferimento laterale per i quattro diversi stati di riscaldamento

Cella 2

Nella caratterizzazione, la cella 2 si è dimostrata meno usurata della cella 1. Per quanto riguarda la quantità di carica, Figura 11, essa ha raggiunto valori più alti sia in scarica (87 Ah contro 72 Ah) che in carica (89 Ah contro 78 Ah), rimanendo per un tempo maggiore alle tensioni di circa 3.2 V e 3.5 V rispettivamente. Anche dal punto di vista termico si ha un comportamento migliore, con le temperature di picco leggermente più basse, circa 1 °C (Figura 12), e soprattutto con il riscaldamento DT dell'eq. (1) che da Figura 13 e Figura 14 risulta inferiore a 4°C dopo aver scaricato 90Ah mentre nel caso dell'altra cella raggiungeva i 5°C con 80Ah.

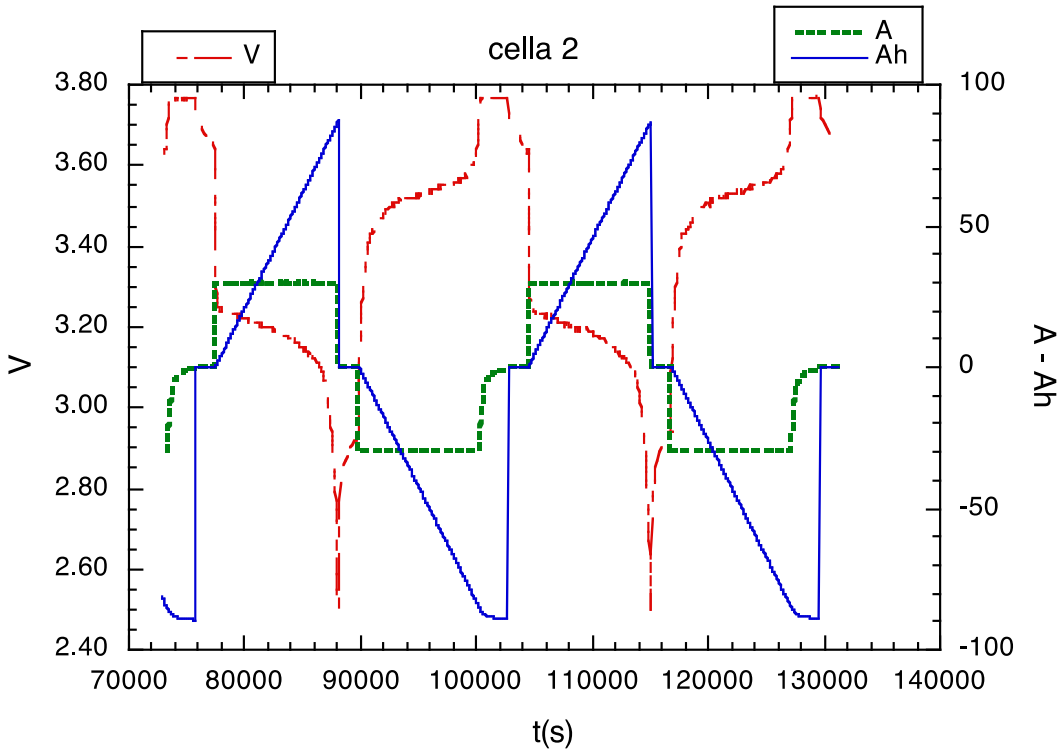


Figura 11. Andamento della tensione, corrente e carica fornita (la scala destra indica sia gli Ampere che gli Ah, ed i valori negativi sono relativi alle fasi di carica)

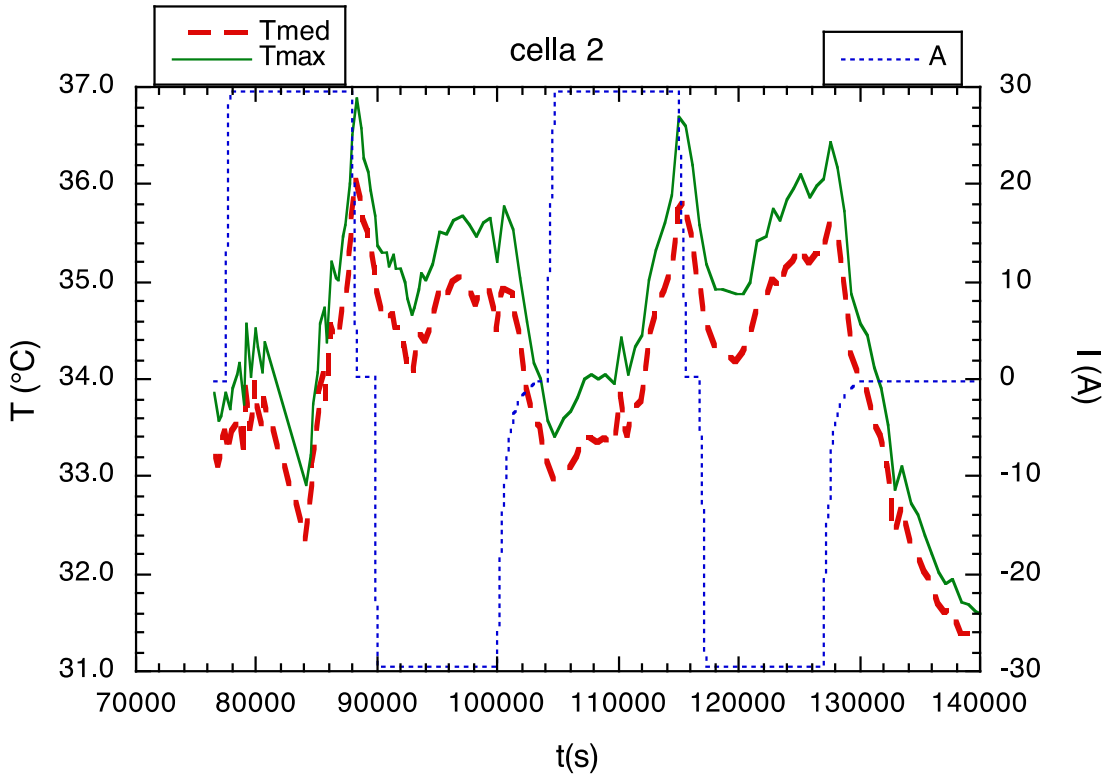


Figura 12. Temperatura media e massima durante i cicli, individuabili dalla corrente (positiva = scarica, negativa = carica)

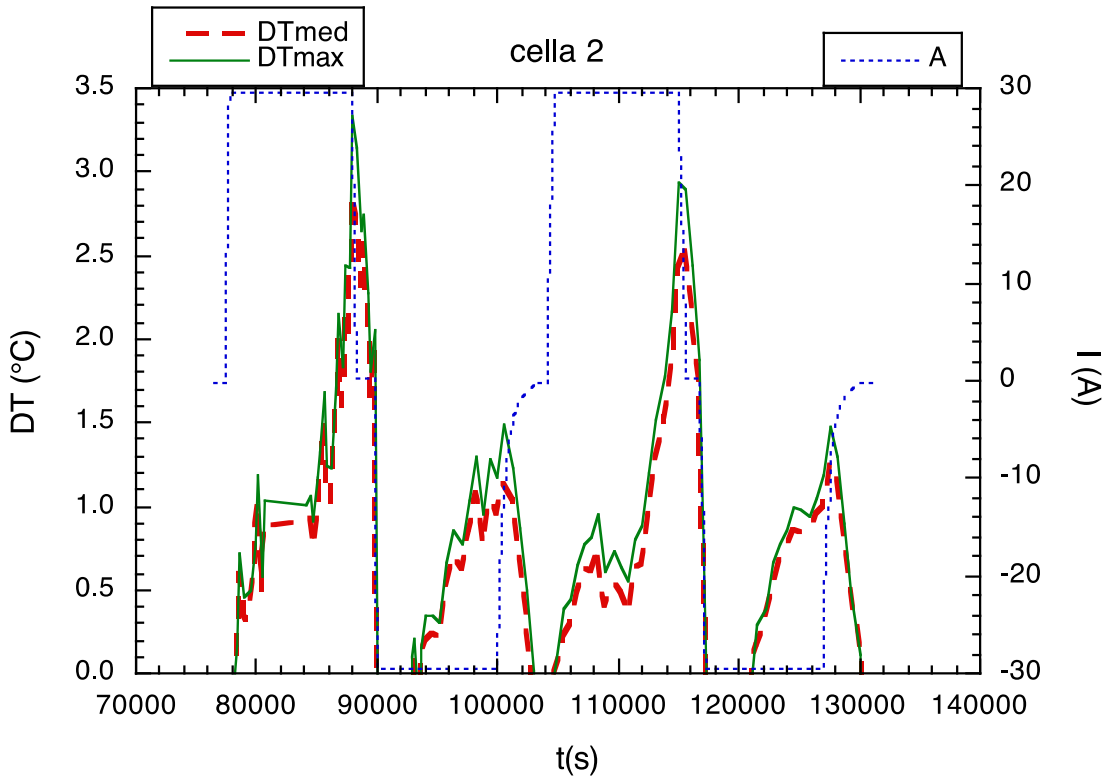


Figura 13. DT media e massima durante i cicli, individuabili dalla corrente (positiva = scarica, negativa = carica)

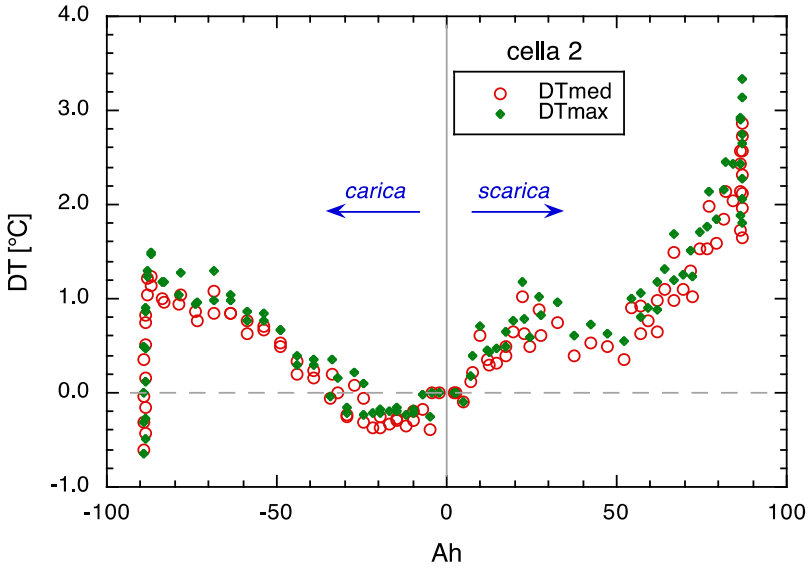


Figura 14. DT media e massima in funzione della quantità di carica

Cella 3

Nella caratterizzazione della cella 3 sono stati monitorati tutti i cinque cicli, ottenendo per le caratteristiche elettriche di Figura 15 un comportamento intermedio rispetto alle due celle precedenti. Le temperature hanno avuto un andamento apparentemente più irregolare, ma riportando in questo caso in Figura 16 anche la temperatura ambiente Tamb si nota che la diminuzione delle temperature della cella tra gli 80000 s e i 100000 s è legata ad un raffreddamento dell'ambiente di circa 2 °C, a cui è seguita anche una fase di carica molto più lunga a causa di un'interruzione durante la prova sperimentale. La successiva scarica, partita da una temperatura minore, ha provocato un riscaldamento maggiore, visibile nell'ultimo picco di Figura 17. Questa parte della prova e quella iniziale con le termografie partite con la prima scarica già in corso, sono la causa della maggior dispersione dei punti di Figura 18. Comunque, anche per la cella 3 le temperature non sono mai aumentate più di 5 °C.

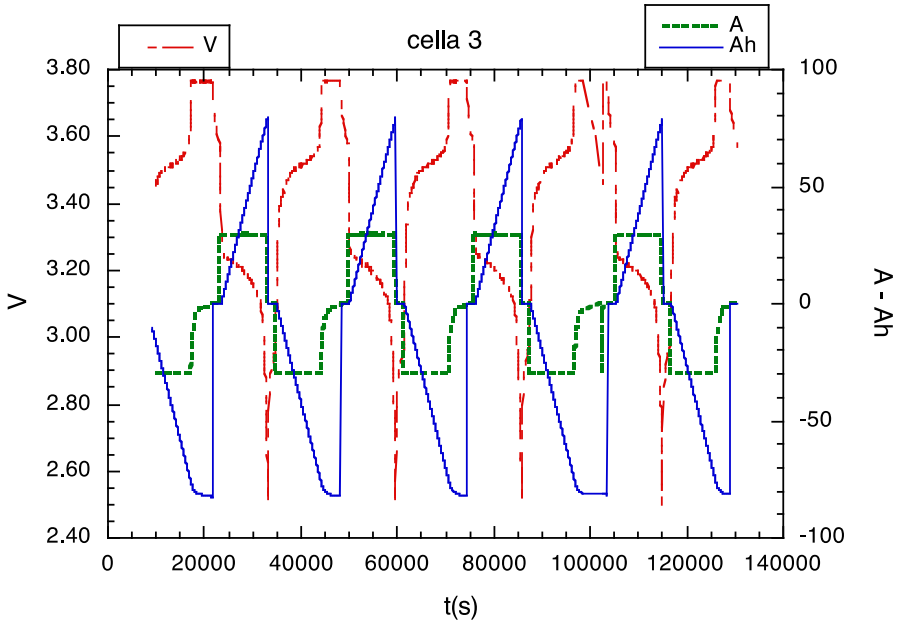


Figura 15. Andamento della tensione, corrente e quantità di carica fornita (la scala destra indica sia gli Ampere che gli Ah, ed i valori negativi sono relativi alle fasi di carica)

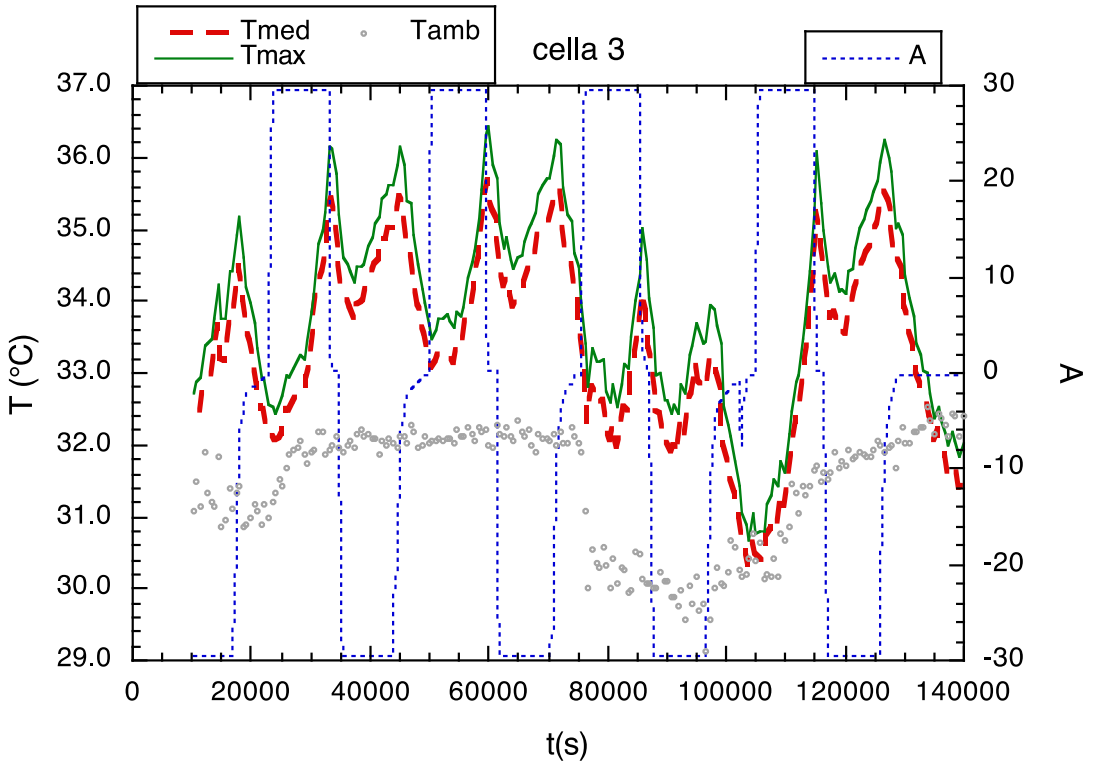


Figura 16. Temperatura media, massima e ambiente durante i cicli, individuabili dalla corrente (positiva = scarica, negativa = carica)

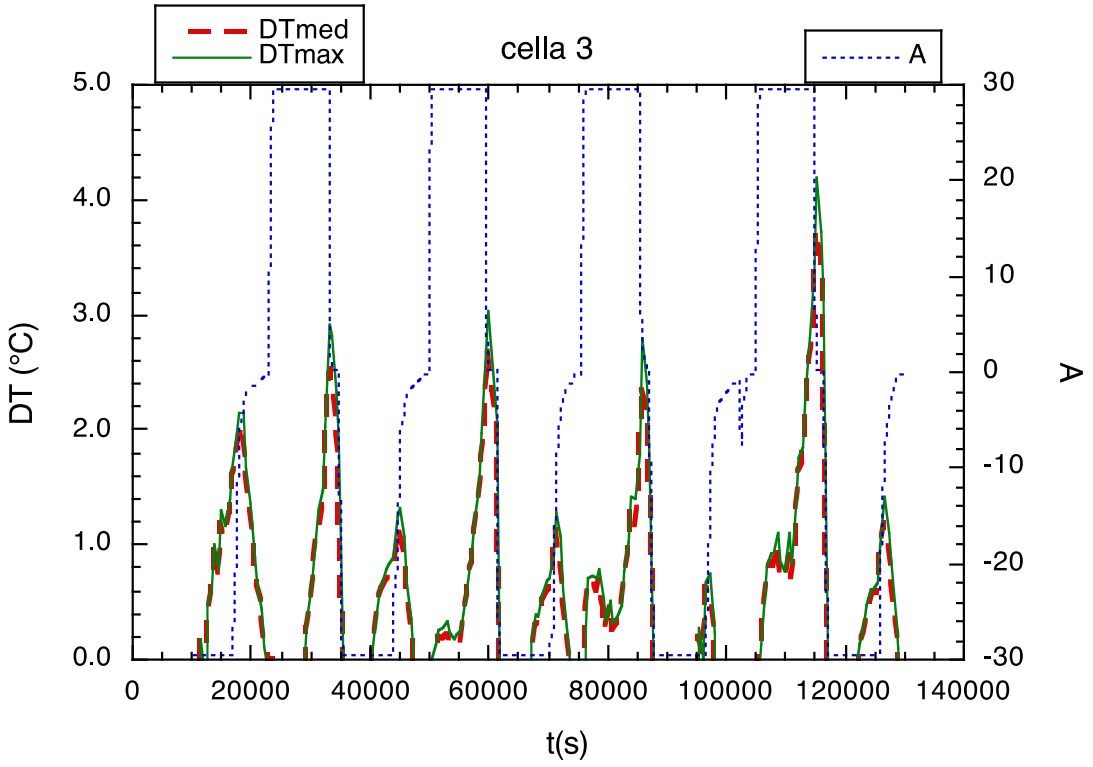


Figura 17. DT media e massima durante i cicli, individuabili dalla corrente (positiva = scarica, negativa = carica)

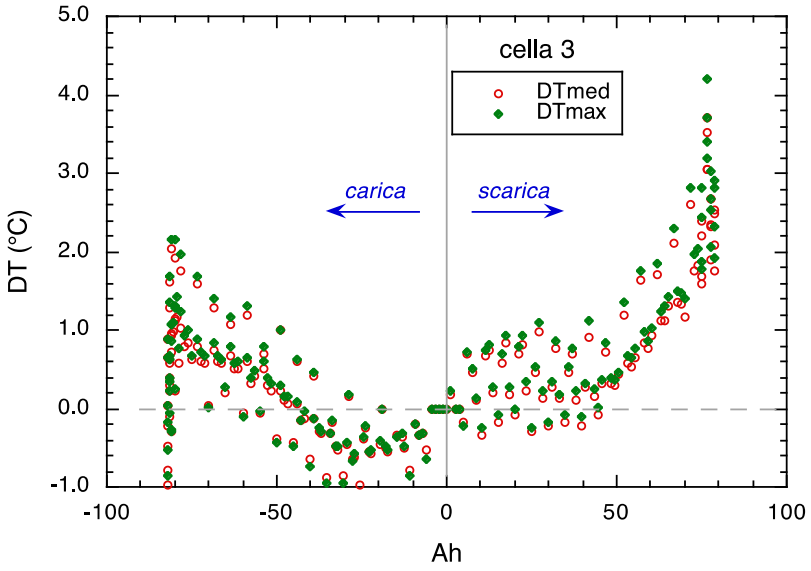


Figura 18. DT media e massima in funzione della quantità di carica

3.2 Cicli di lavoro

Si riportano i risultati relativi a due celle, sottoposte a cicli diversi. La prima è la stessa "cella 1" già trattata nel paragrafo precedente, la seconda sarà chiamata "cella 4" per distinguerla dalle altre due precedenti.

Cella 1: s/n 11100612504
Cella 4: s/n 12011500182

Cella 1

Per quanto riguarda le prove per la simulazione dell'uso reale, ogni ciclo a cui è stata sottoposta la cella 1 è composto da :

- Scarica a 90 A (1 C) per 180 s
- Pausa per 30 s
- Scarica a 30 A (1/3 C) fino alla tensione minima (2.5 V)
- Pausa per 1800 s
- Carica del tipo corrente costante/tensione costante: corrente costante di valore 30 A (1/3 C) fino al raggiungimento della tensione massima (3.8 V), quindi tensione costante e corrente decrescente fino al valore minimo di 1 A
- Pausa per 1800 s

I risultati sono simili a quelli relativi ai cicli di caratterizzazione, ma riferiti ad un numero di cicli maggiore.
La cella è stata sottoposta a 75 cicli in 22 giorni, ed ha avuto un evidente danneggiamento dimostrato anche visivamente dal progressivo rigonfiamento, visibile in Figura 19.
Per motivi di sicurezza, la prova si è svolta con la cella posizionata in una struttura chiusa e bloccata alla base, per cui l'inquadratura è stata condizionata dallo spazio a disposizione, che ha permesso di ottenere quanto mostrato in Figura 20. Dall'area di controllo manca solo una piccola porzione in basso, che però dovrebbe influenzare in modo non rilevante i valori delle temperature e ancora meno le variazioni rispetto all'inizio delle fasi.

Figura 19. Rigonfiamento della cella dopo circa 70 cicli

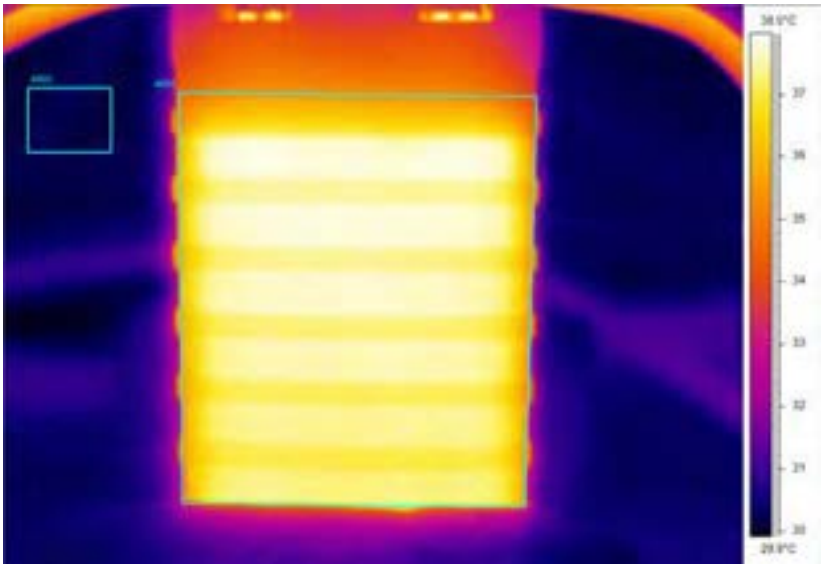


Figura 20. Inquadratura utilizzata per i cicli di lavoro

Per valutare le variazioni avvenute durante la prova sperimentale, le coppie di grafici relativi ad alcuni tra i primi e tra gli ultimi cicli sono state impostate con le stesse scale delle ordinate, per permettere un confronto più immediato.

Le tensioni, correnti e quantità di carica all'inizio ed alla fine della prova sono mostrati in Figura 21, che grafica gli andamenti per la durata di un giorno. Si può notare che le prestazioni elettriche si sono notevolmente ridotte, ma da Figura 21 si vede che le temperature continuano a raggiungere gli stessi valori dei cicli di caratterizzazione, ed anzi il riscaldamento rispetto all'inizio delle fasi di scarica è aumentato. Infatti da Figura 23 e Figura 24 si vede che durante la carica (Ah negativi) si continuano a raggiungere al massimo DT=2°C (anche se all'inizio dopo 70 Ah, alla fine dopo soli 20Ah), mentre in scarica si è passati da poco più di 3°C (dopo 60Ah) a quasi 8°C (dopo circa 30Ah). Questo dimostra una notevole perdita di

rendimento al progredire dell'usura della cella, che si traduce in una minore capacità e un aumento del calore prodotto.

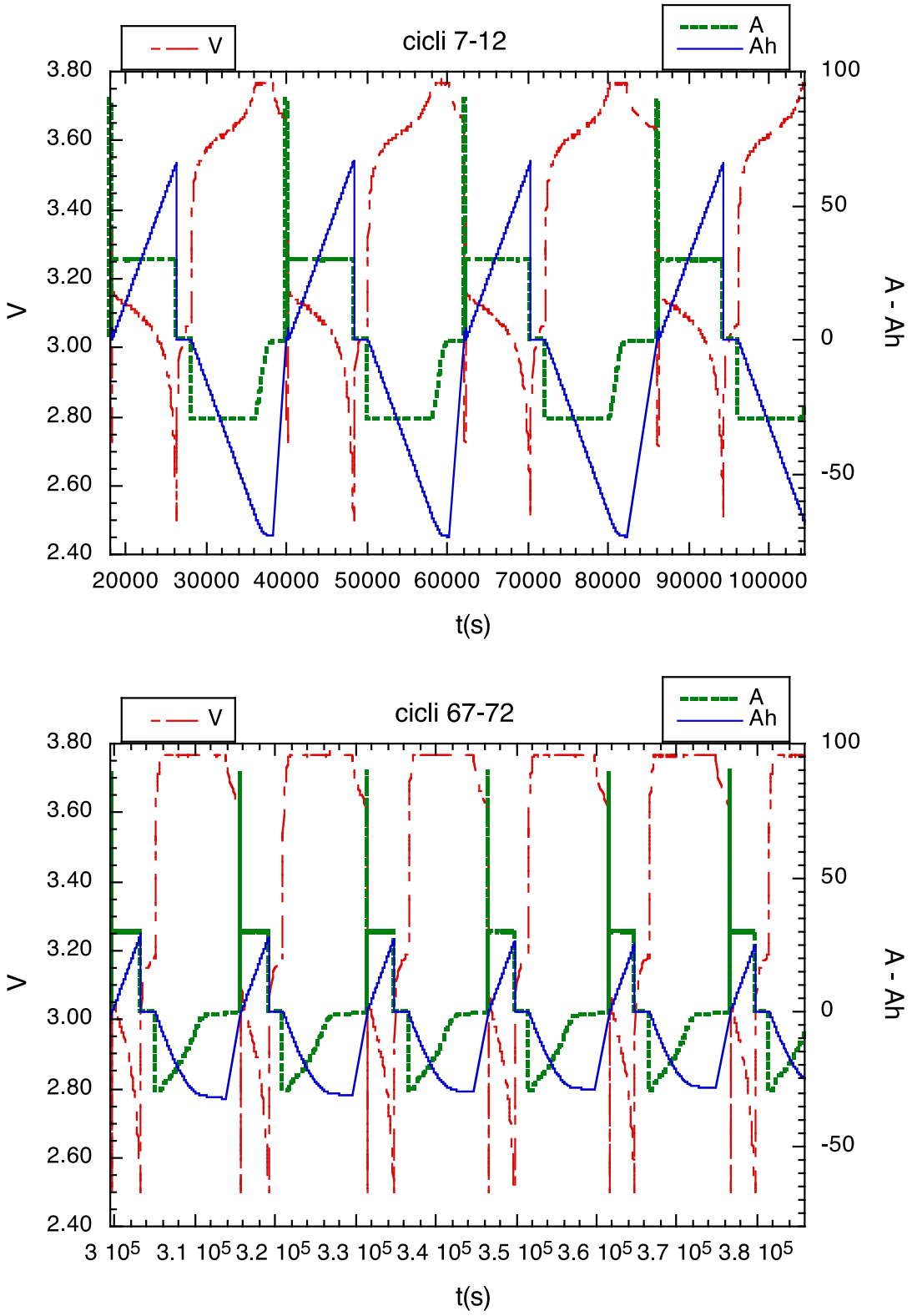


Figura 21. Andamento della tensione, corrente e quantità di carica (positiva = scarica, negativa = carica) fornita durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

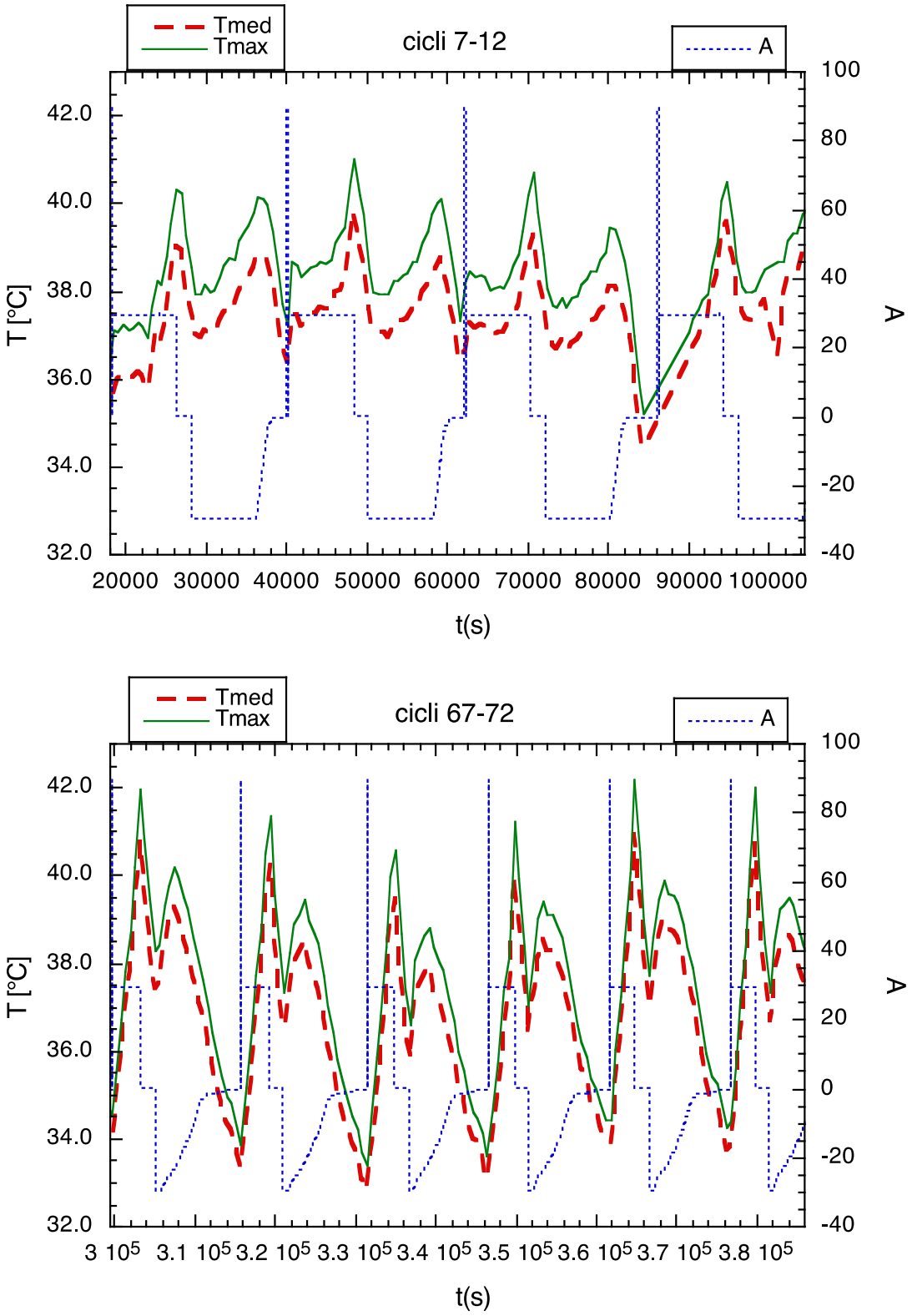


Figura 22. Temperatura media e massima durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

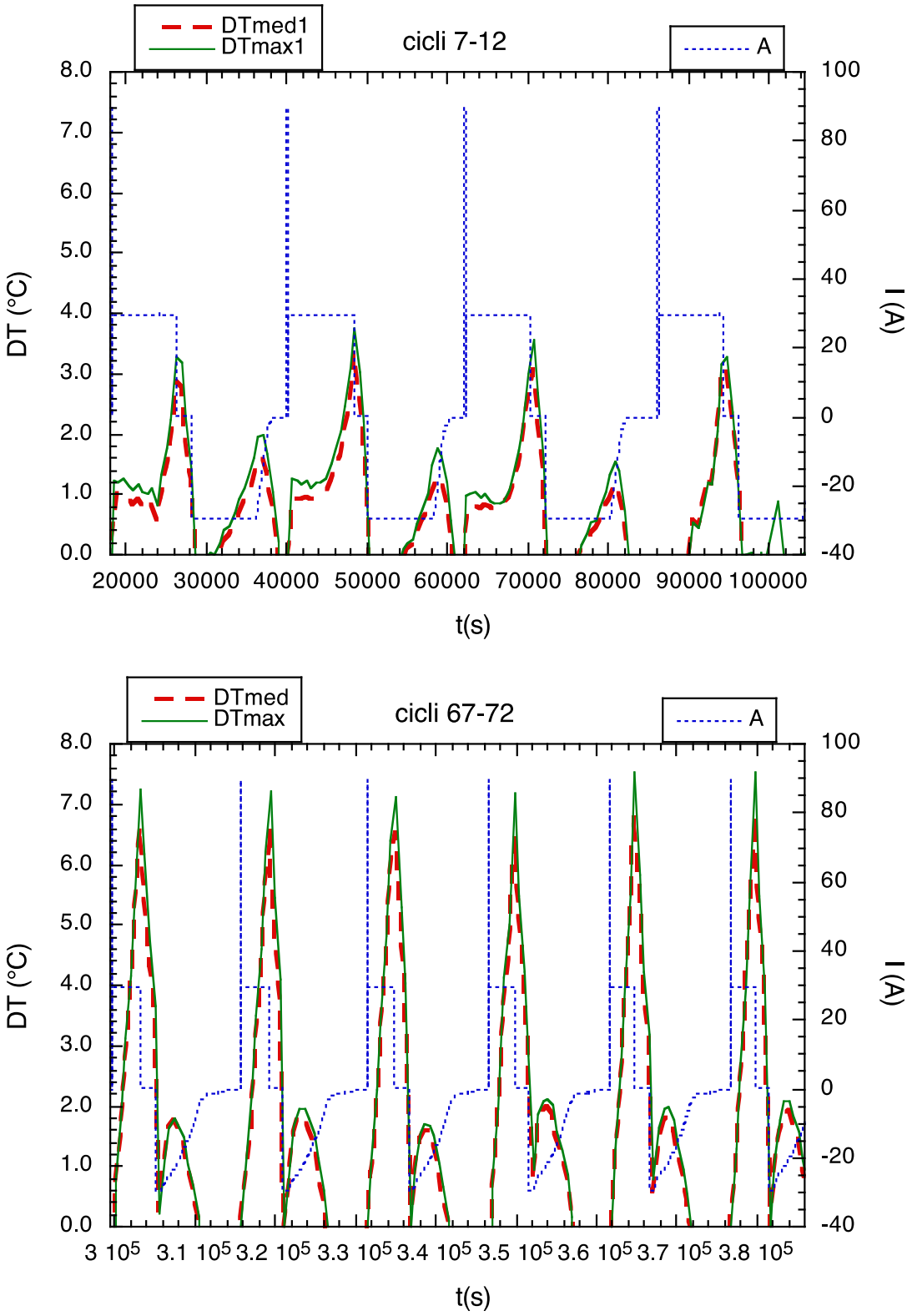


Figura 23. DT media e massima durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

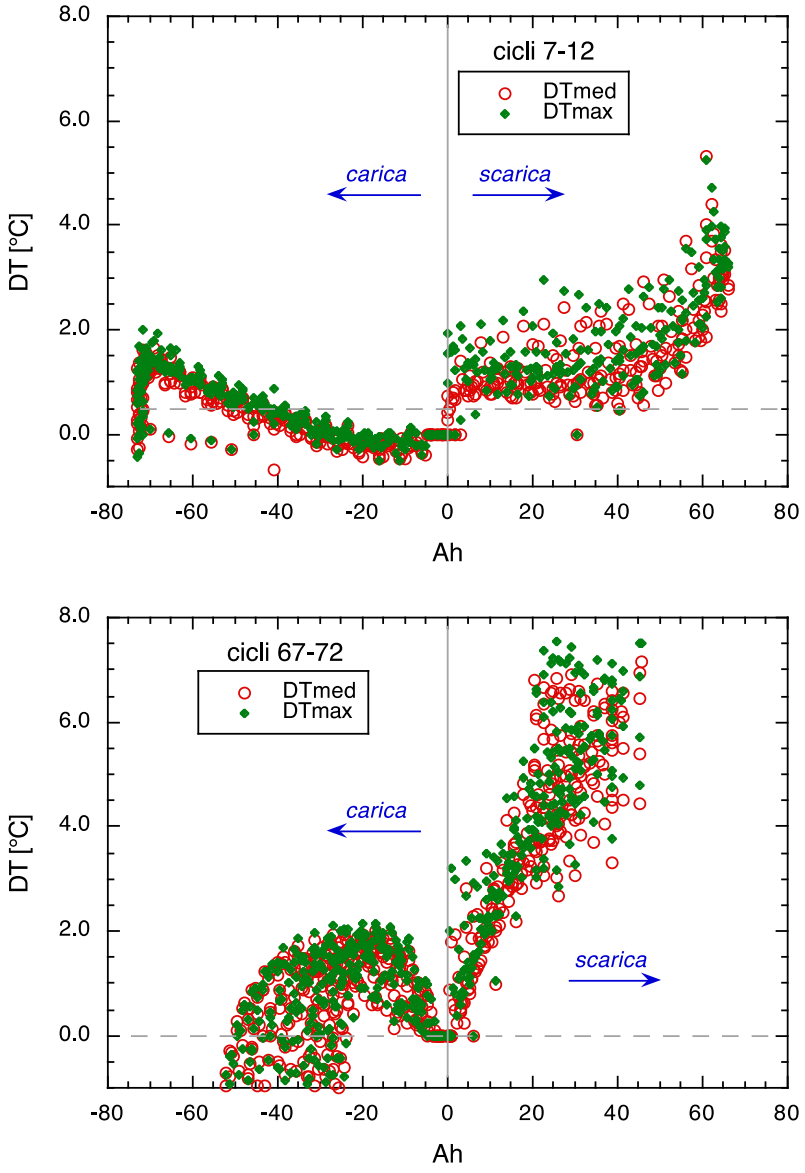


Figura 24. DT media e massima in funzione della quantità di carica, durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

Cella 4

In questo caso i cicli hanno le stesse fasi, ma con correnti minori (scarica a 15 A con picco di 30, carica a 15 A):

- 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: corrente costante di valore 15 A (1/6 C) fino alla tensione massima (3,8 V), quindi tensione costante e corrente decrescente fino al valore minimo di 1 A
- Pausa per 1800 s

Saranno analizzati i risultati ottenuti nei primi cicli, dal 3 al 14, le cui caratteristiche elettriche sono graficate in Figura 25. In questo caso, essendo più basse le correnti, le variazioni di temperatura sono molto minori.

Le oscillazioni visibili in Figura 26 sono principalmente dovute alla temperatura ambiente, che influenza la temperatura iniziale dopo il raffreddamento ottenuto nelle pause di 1800 s.
Depurando i dati da questo effetto attraverso l'uso della differenza di temperatura rispetto a quella di inizio-fase, Figura 27 mostra che il riscaldamento massimo è minore di 2 °C, dimostrando che per utilizzi simili è inutile predisporre eventuali sistemi di refrigerazione. Infatti in Figura 28 si vede che il riscaldamento è talmente ridotto che nella prima fase (sia della scarica che della carica) la superficie continua a diminuire di temperatura, per poi risalire dopo che la quantità di carica ha superato la metà del massimo ottenibile.

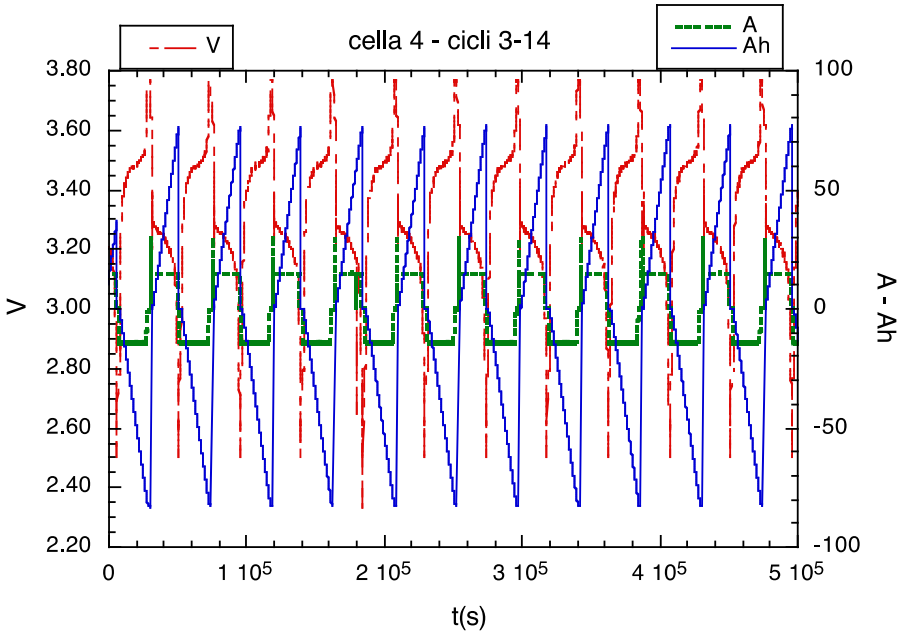


Figura 25. Andamento della tensione, corrente e quantità di carica (positiva = scarica, negativa = carica)

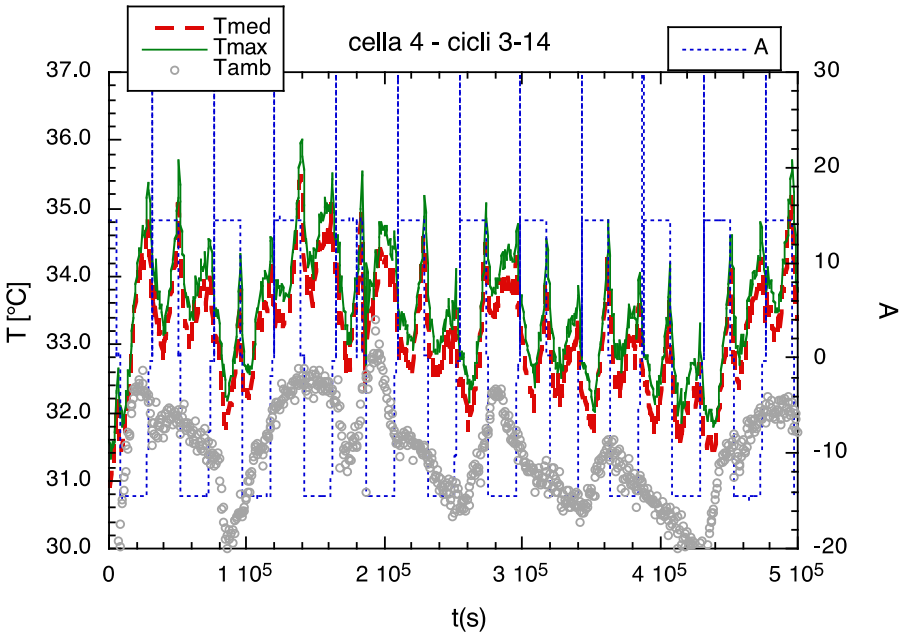


Figura 26. Temperatura media, massima e ambiente

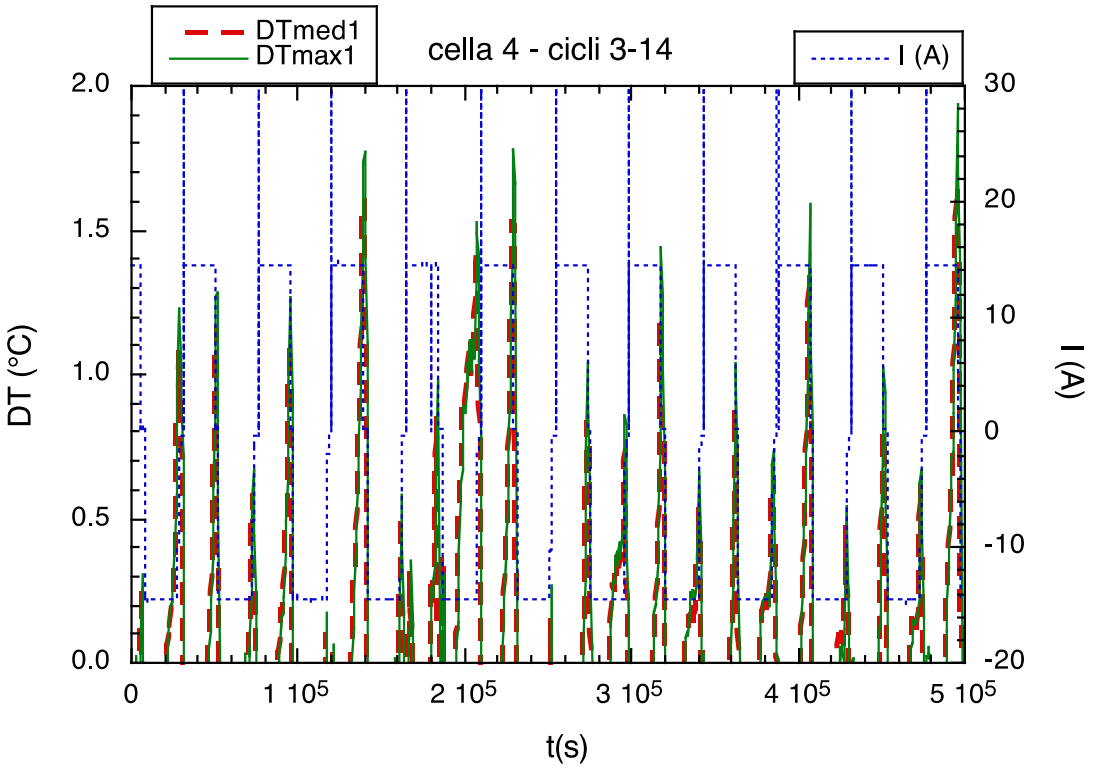


Figura 27. DT media e massima

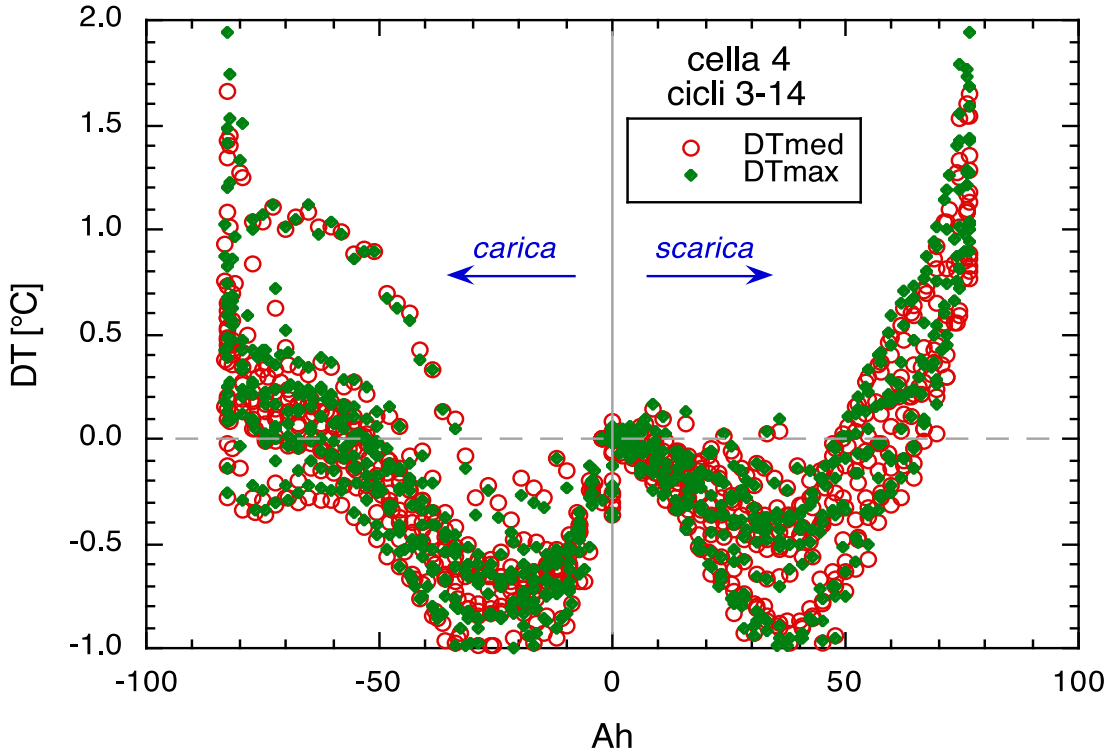


Figura 28. DT media e massima in funzione della quantità di carica

4 Conclusioni

I risultati dell'analisi termografica durante i cicli di lavoro hanno mostrato che per questo tipo di utilizzo l'aumento di temperatura non raggiunge mai valori pericolosi. Con correnti di 1C il riscaldamento, a parità di corrente e di energia scambiata, è sempre maggiore durante la scarica e raggiunge il massimo riscaldamento nell'ultimo periodo, quando la tensione subisce una brusca diminuzione. Comunque la variazione di temperatura è sempre contenuta, sotto i 5°C nei primi cicli, per avvicinarsi ai 10°C quando la cella si è danneggiata e le sue prestazioni si sono notevolmente ridotte. Si può concludere che l'eventuale danneggiamento della cella provocherebbe un aumento del riscaldamento, ma la contemporanea riduzione delle prestazioni e quindi dell'energia totale scaricata porta ad una limitazione di questo aumento. Una ulteriore informazione ricavata dall'analisi è che non si verificano riscaldamenti locali sulla superficie, che rimane sempre a temperatura abbastanza uniforme.

Nel caso di correnti minori, 1/3 C, il riscaldamento si riduce ulteriormente a valori massimi minori di 2°C.

Si può concludere quindi, che, per quanto riguarda l'aspetto termico, nell'esecuzione di esperienze di *second life* non sono stati individuati punti di criticità e non è emersa la necessità di raffreddamento in esercizio. Si rimanda invece al già citato report "Analisi sperimentali per la second life di celle litio-ione" [1] per quanto riguarda le conclusioni circa la limitazione delle prestazioni elettriche e l'influenza che tale limitazione comporta sulla potenzialità applicativa delle celle in usi stazionari.

5 Riferimenti bibliografici

1. Manlio Pasquali, Francesco Vellucci, "Analisi sperimentali per la "second life" di celle litio-ione", Rapporto ENEA, RDS_PAR2013_190, 2014.