



Ricerca di Sistema elettrico

Prosecuzione di analisi termografiche su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di “second life”

Francesco D'Annibale, Francesco Vellucci

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

Francesco D'Annibale, Francesco Vellucci (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia"

Obiettivo: Analisi sperimentali e validazioni di sistemi d'accumulo per una tramvia leggera e per la "second life" e l'invecchiamento di celle litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 STRUMENTAZIONE E PROCEDURA DI TEST.....	5
3 PROVE SPERIMENTALI.....	7
3.1 RIEPILOGO CICLI DI CARATTERIZZAZIONE E METODOLOGIA DELL'ELABORAZIONE DEI DATI.....	7
3.2 CICLI DI LAVORO.....	9
<i>Cella 1 – Ciclo di lavoro “Pro”</i>	9
<i>Cella 4 – Ciclo di lavoro “Light”</i>	18
<i>Cella 5 – Ciclo di lavoro “Intermedio”</i>	24
3.3 CONFRONTO COMPLESSIVO DELLE TRE PROVE SPERIMENTALI.....	27
4 CONCLUSIONI.....	29
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	30
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30

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 ambiti non automotive. 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 al valore di temperatura dell'ambiente di prova è sempre contenuta, ma aumenta quando la cella è invecchiata e le sue prestazioni si sono ridotte notevolmente. Comunque, proprio la riduzione delle prestazioni causa minori tempi o correnti e quindi limita l'aumento del riscaldamento. Il grado di invecchiamento diminuisce notevolmente se la cella viene sottoposta allo stesso tipo di cicli di lavoro ma con correnti meno intense (e quindi con tempi più lunghi).

1 Introduzione

Le celle oggetto di studio sono di tipo litio-ione 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.

Durante tutti i 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 stesse fasi (a parità di corrente e di energia scambiata) 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.

2 Strumentazione e procedura di test

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 (Figura 1). Questo permette di correlare la mappatura delle temperature della superficie con lo stato di carica e l'intensità della corrente della batteria.

Per motivi di sicurezza, le prove sono state eseguite all'interno di una cappa aspirante chiusa (Figura 2).

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
- Frequenza: 50 fps

Per l'impostazione del valore di emissività della superficie delle celle in fase di configurazione delle prove, è stata installata una termocoppia (tipo K, diametro 0.5 mm) sulla cella, confrontando la temperatura letta dalla termocoppia con quella fornita dalla termocamera nella stessa zona. Il valore dell'emissività che minimizza la differenza dei valori letti dai due strumenti (e quindi consente la taratura della termocamera) è $\varepsilon=1$.

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 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, come mostrato in Figura 3a. 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.

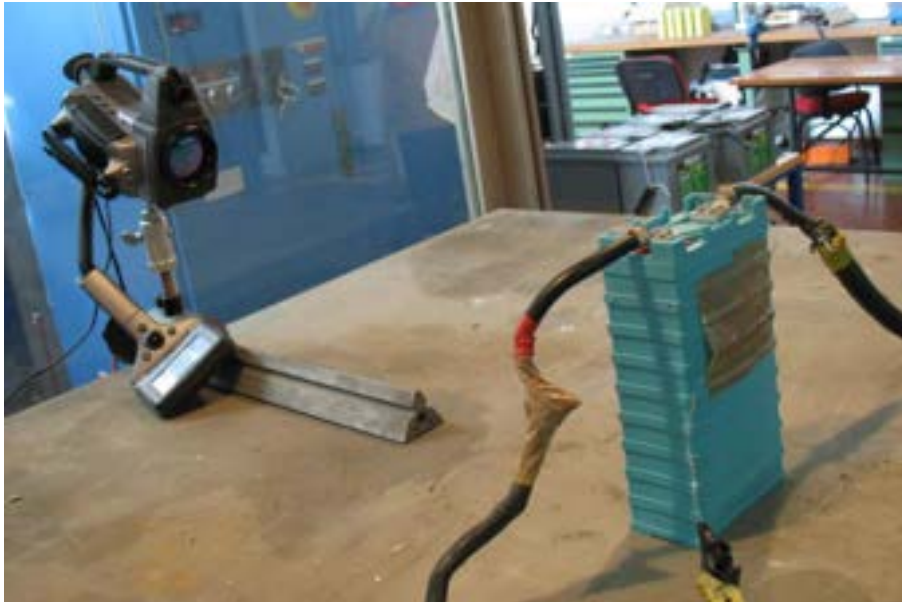


Figura 1. Termografia su batteria in esercizio



Figura 2. Disposizione confinata della attrezzatura

I tre file 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 ed energia 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 del ciclatore che comprendono l'istante in cui viene eseguita la

termografia. 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 3b.

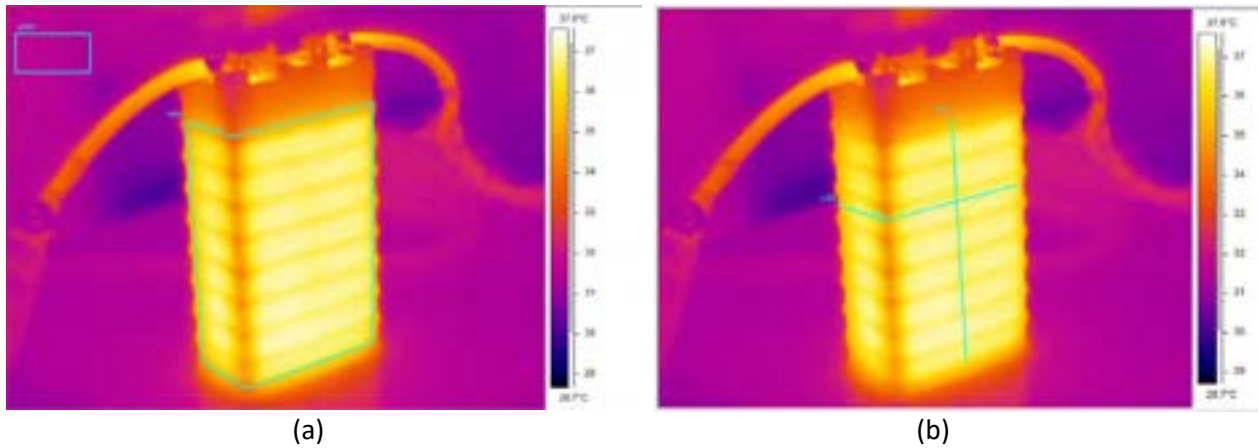


Figura 3. (a) Tipiche aree di controllo per gli andamenti di temperatura nel tempo; (b) linee per il controllo della distribuzione della temperatura sulla superficie

3 Prove sperimentali

Come già descritto nel Report [1] della precedente annualità, dapprima le celle sono state sottoposte ad alcuni cicli di verifica della capacità (che indicheremo come “cicli di caratterizzazione”) poi, in base ai risultati ottenuti, sono state scelte quelle da sottoporre a una serie di cicli per la simulazione dell’uso reale (“cicli di lavoro”) in applicazioni di “second life”.

3.1 Riepilogo cicli di caratterizzazione e metodologia dell’elaborazione dei dati

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 a 30 A (1/3 C) fino alla tensione massima (3.8 V),
- Pausa per 1800 s

Le prime celle sono state sottoposte a controllo termografico anche durante questa caratterizzazione. Il nome convenzionale che sarà usato nel presente report ed il relativo numero di serie sono:

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

Di queste, in base al comportamento elettrico, solo la prima è stata ritenuta utilizzabile per i cicli di lavoro, per cui ne sono state provate ed infine sono state scelte le seguenti:

- Cella 4: s/n 12011500182
- Cella 5: s/n 11100612503

Per quanto riguarda il metodo di elaborazione e presentazione dei dati, come descritto in [1], per annullare l’effetto della temperatura iniziale e quella ambiente non costanti, si è definito 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'auto-riscaldamento del sensore della termocamera in istanti non correlati con l'acquisizione delle immagini.

I grafici ottenuti con questi DT per alcuni cicli di caratterizzazione (Figura 4a) mostrano un sensibile miglioramento nella regolarità degli andamenti rispetto alle temperature $T(t)$ acquisite direttamente (Figura 4b). Tenendo presente, però, che i DT ottenuti permettono il confronto delle fasi di riscaldamento della cella tra diversi cicli, mentre non hanno utilità per la fase di raffreddamento, le parti a $DT < 0$ non sono state visualizzate.

Da Figura 4 si vede che i picchi maggiori si hanno in corrispondenza della fase finale della scarica. Considerando che carica e scarica sono con la stessa intensità 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 T_{max} . In Figura 5, che riporta le temperature in funzione della capacità raggiunta al progredire della fase di carica/scarica, si vede che il riscaldamento è identico nelle due cariche ($Ah < 0$) e molto simile tra le tre scariche.

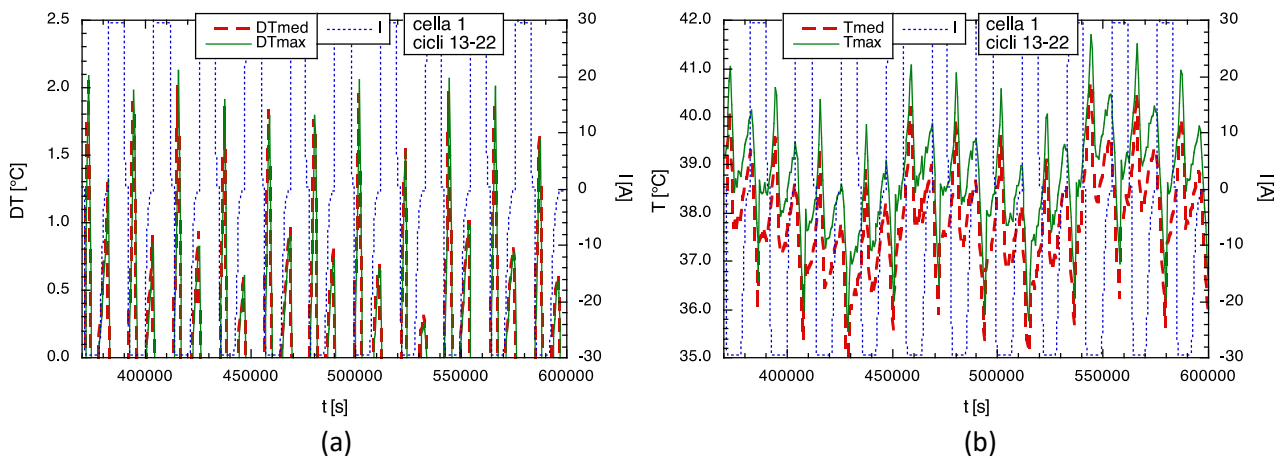


Figura 4. Variazioni di temperatura media e massima durante i cicli, individuabili dal segno della corrente (positiva=scarica, negativa=carica): a) DT dalla equazione (1); b) temperatura acquisita

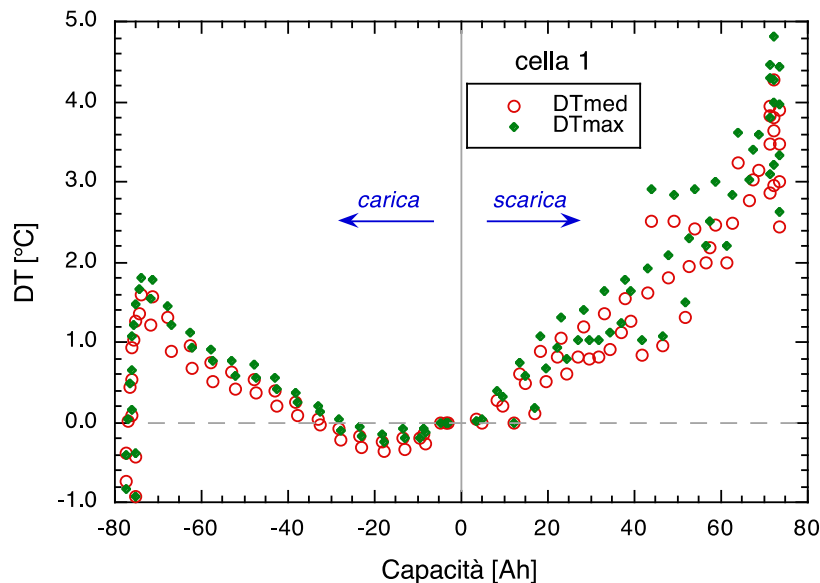


Figura 5. DT media e massima in funzione della quantità di carica

3.2 Cicli di lavoro

Si riportano i risultati relativi alle prove su tre celle, sottoposte a cicli diversi. I risultati della prima, la “cella 1”, erano già stati riportati nel report precedente [1], ma sono ripetuti ed ampliati per permettere il confronto diretto con le altre due. La seconda e la terza sono chiamate “cella 4” e “cella 5” per distinguerle dalle altre riportate nel citato report [1].

- Cella 1: s/n 11100612504
- Cella 4: s/n 12011500182
- Cella 5: s/n 11100612503

Cella 1 – Ciclo di lavoro “Pro”

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 a 30 A (1/3 C) fino alla tensione massima (3.8 V),
- Pausa per 1800 s

Nel corrispondente report “Prosecuzione delle analisi sperimentali per la “second life” di celle litio-ione: approfondimento ad un’applicazione stazionaria” della presente annualità, questo profilo di lavoro viene chiamato ciclo “Pro”.

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 6.

Per motivi di sicurezza la cella è stata posizionata in una struttura chiusa ed inoltre è stata bloccata alla base, per cui l’inquadratura, condizionata dallo spazio a disposizione, ha permesso di ottenere quanto mostrato in Figura 7. Per questo motivo dall’area di controllo della termocamera manca una piccola porzione in basso, che però dovrebbe influenzare in modo non rilevante i valori delle temperature ed essere trascurabile per quanto riguarda le loro variazioni DTmed e DTmax rispetto all’inizio delle fasi.



Figura 6. Rigonfiamento della cella 1 dopo circa 70 cicli

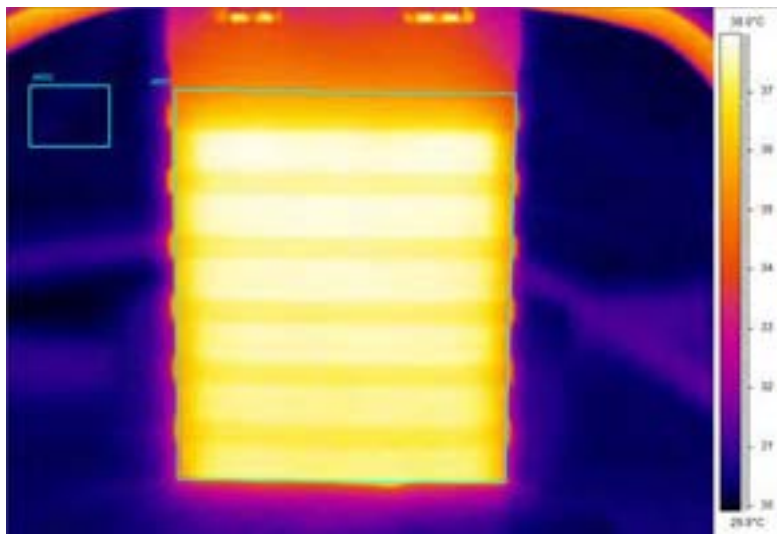


Figura 7. Inquadratura utilizzata per i cicli di lavoro

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 per permettere un confronto più immediato.

In Figura 8 sono mostrati, per la durata di un giorno, gli andamenti delle tensioni, correnti e quantità di carica all’inizio ed alla fine della prova. Si può notare che le prestazioni elettriche si sono notevolmente ridotte col procedere della prova, con la tensione che sia in carica che in scarica raggiunge il limite molto più rapidamente, ma con una quantità di carica elettrica diminuita a meno della metà di quella dei primi cicli. Nonostante però l’energia immagazzinata sia diminuita, la frazione rilasciata all’interno della cella non scende nello stesso modo, infatti dagli andamenti temperature di Figura 9 si vede che il riscaldamento è aumentato. Prendendo in considerazione le variazioni rispetto all’inizio delle fasi di scarica, da Figura 10 e Figura 11 si vede che durante la carica (Ah negativi) si continuano a raggiungere al massimo $DT=2^{\circ}C$ (anche se all’inizio dopo 70 Ah, alla fine dopo soli 20Ah), mentre in scarica si è passati da poco più di $3^{\circ}C$ (dopo 60Ah) a quasi $8^{\circ}C$ dopo circa 30Ah. Questo dimostra che la notevole perdita di rendimento al progredire dell’usura della cella si traduce in una sia minore capacità, sia in un aumento della resistenza interna e quindi del calore prodotto.

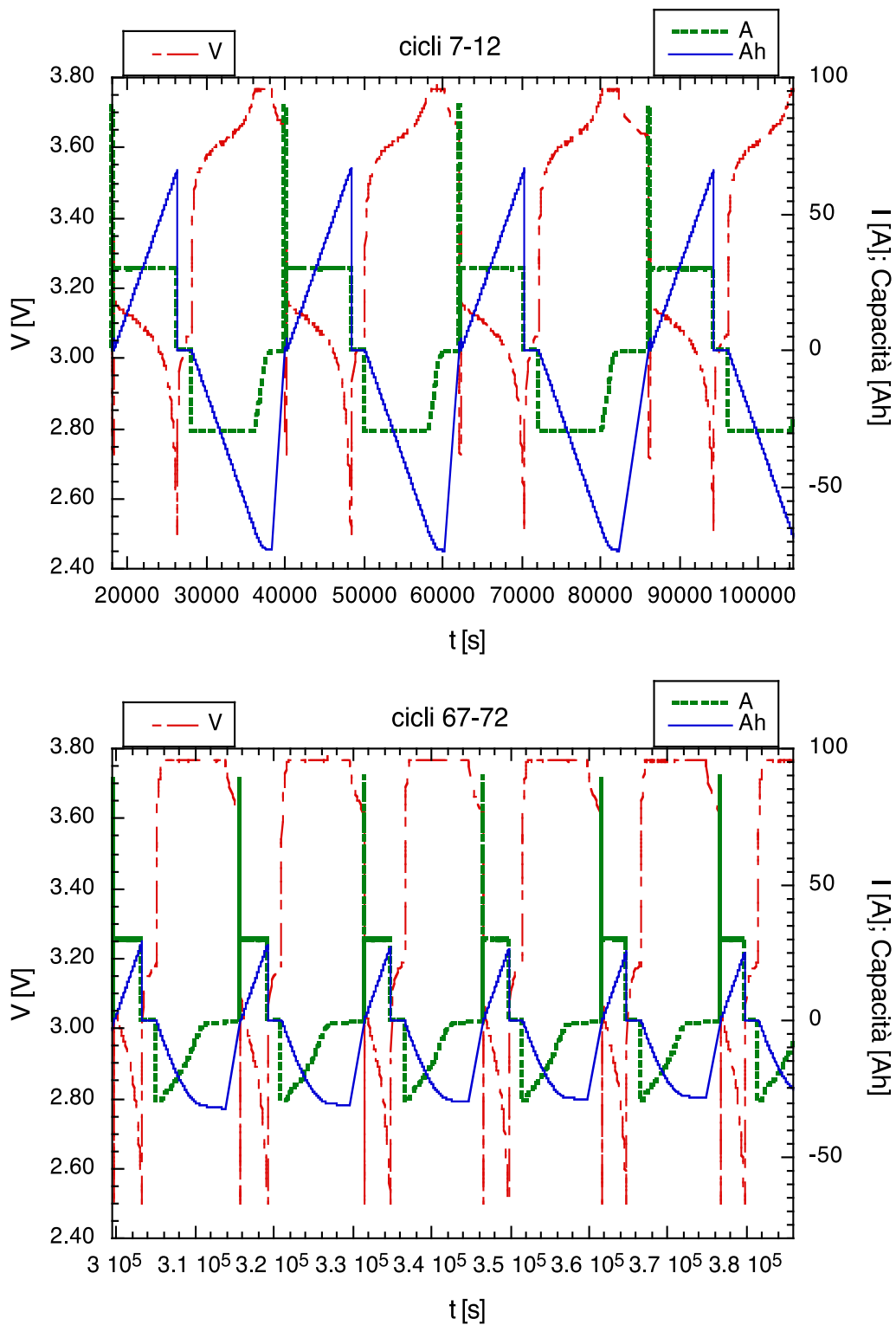


Figura 8. Andamento della tensione, corrente e quantità di carica elettrica fornita durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

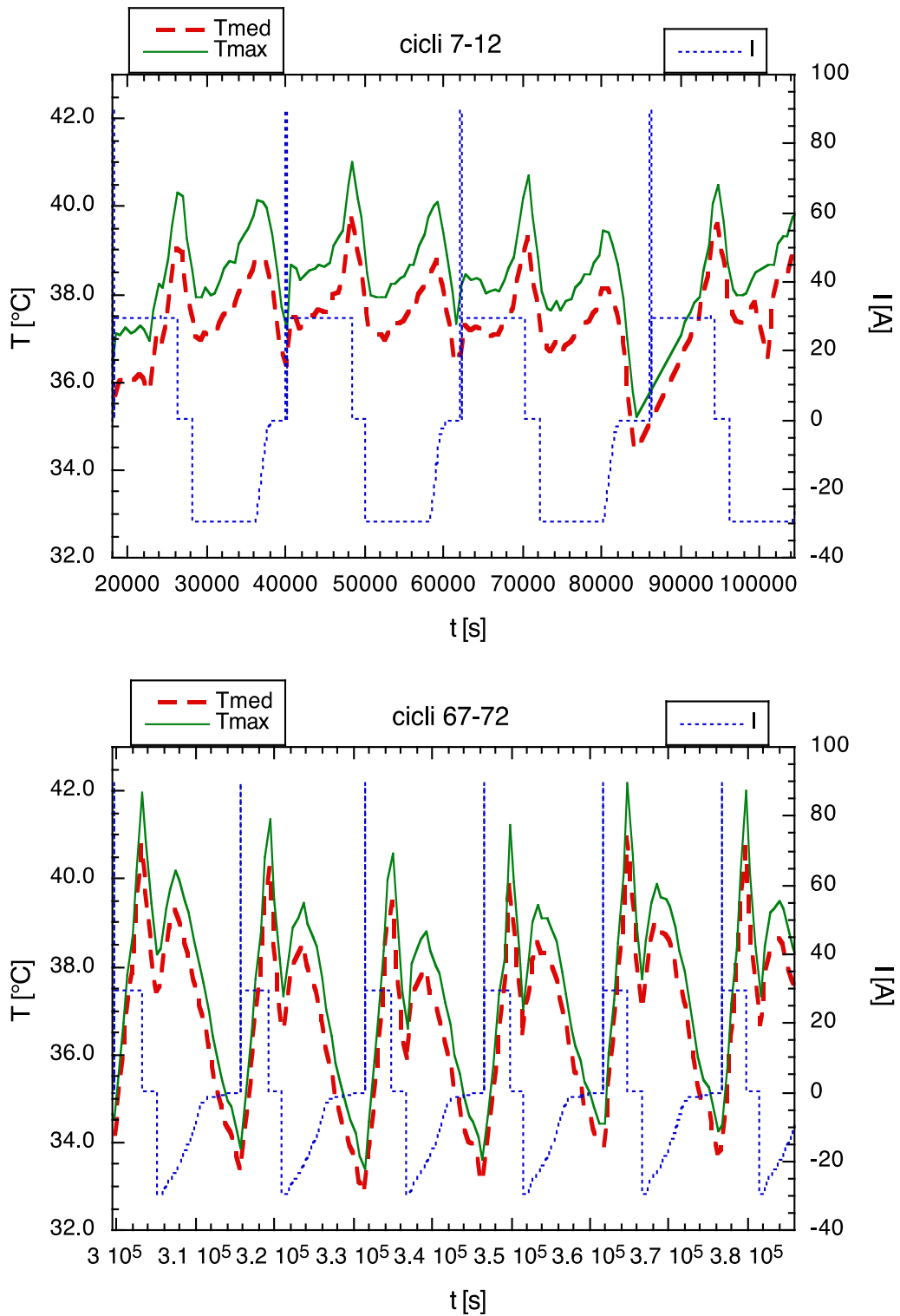


Figura 9. Temperatura media e massima durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

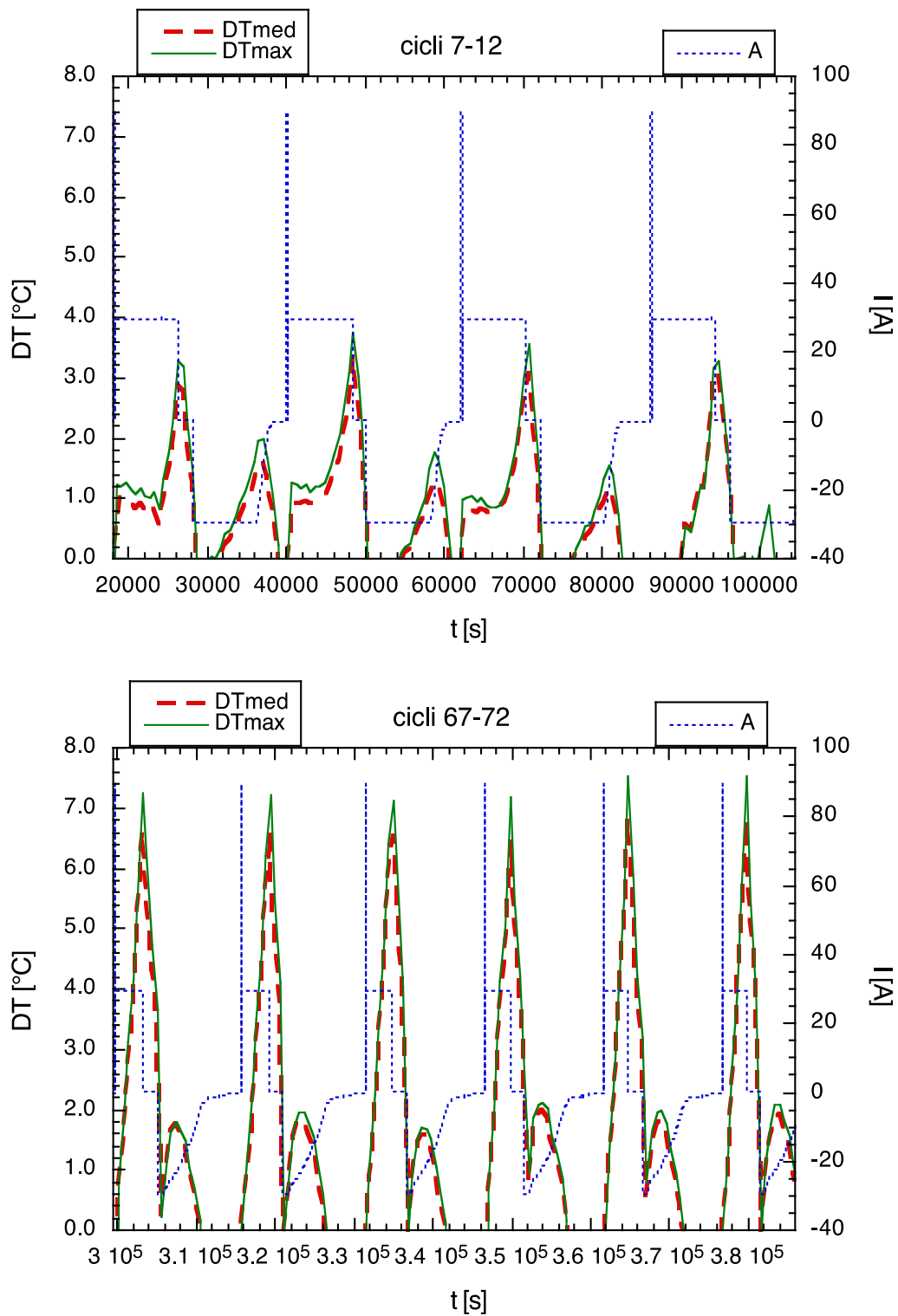


Figura 10. DT media e massima durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

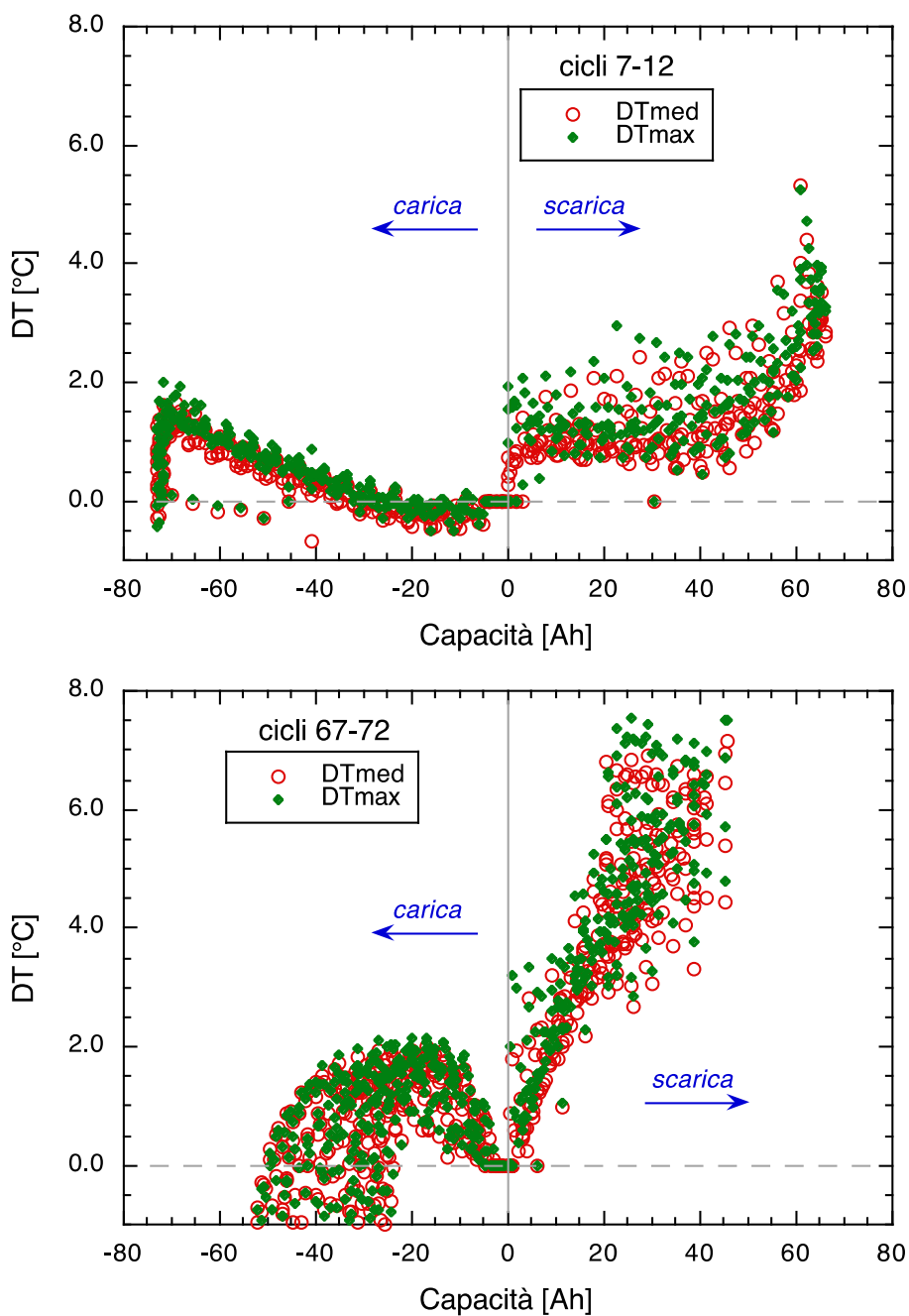


Figura 11. DT media e massima in funzione della quantità di carica elettrica, durante i primi cicli (in alto) e gli ultimi (in basso)

Le Figura 8 e 11 mostrano che c'è stata una notevole variazione del comportamento sia elettrico che termico. Per mostrarlo in modo più completo, sono stati estratti solo i valori massimi raggiunti nella fase di scarica e di carica di ogni ciclo. In Figura 12 e Figura 13 si vede il peggioramento delle prestazioni elettriche, con la quantità di carica elettrica che da circa 65 Ah iniziali si mantiene abbastanza alta per i primi 40 cicli, per poi diminuire rapidamente con l'invecchiamento fino a 20 ÷ 30 Ah alla fine, dopo 70 cicli. In termini di energia il peggioramento è ancora maggiore, scendendo da 200 a 65 Wh. Il riscaldamento delle celle, mostrato in Figura 14, ha un comportamento molto simile, passando da variazioni massime sotto i 5°C per 40 cicli, per aumentare poi a oltre 7°C proprio nella fase di diminuzione della capacità. Questo dimostra un notevole aumento delle dispersioni interne in quanto, nonostante le energie fornite siano diminuite notevolmente, il riscaldamento comunque aumenta.

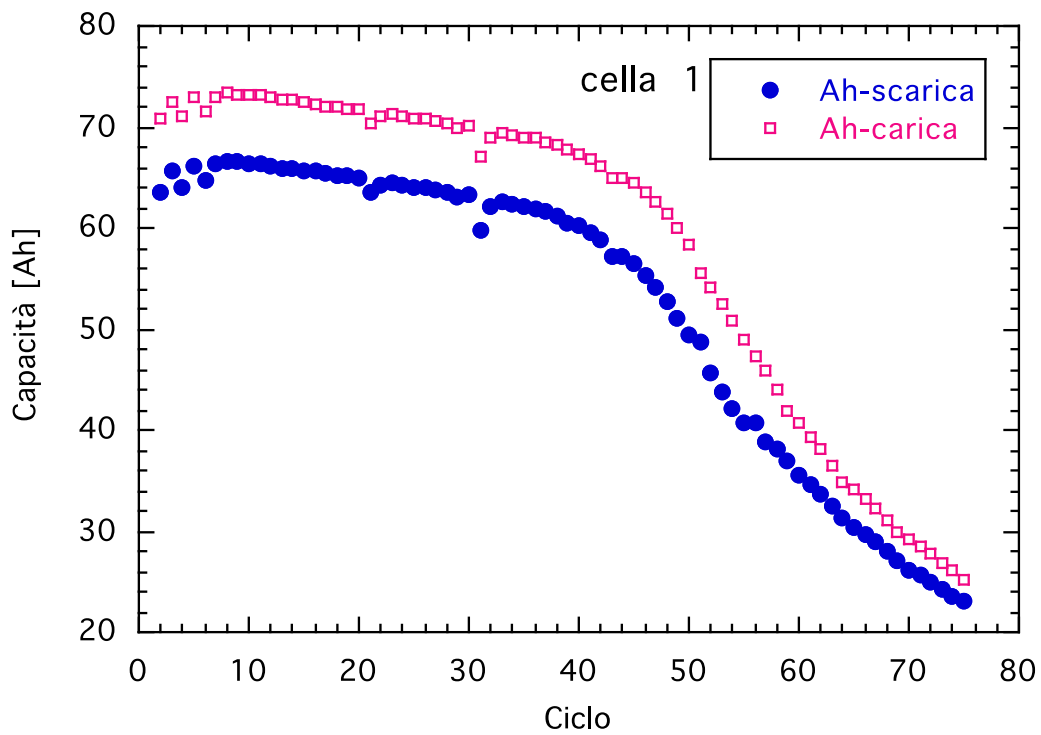


Figura 12. Quantità di carica elettrica ceduta o fornita al progredire dei cicli di prova

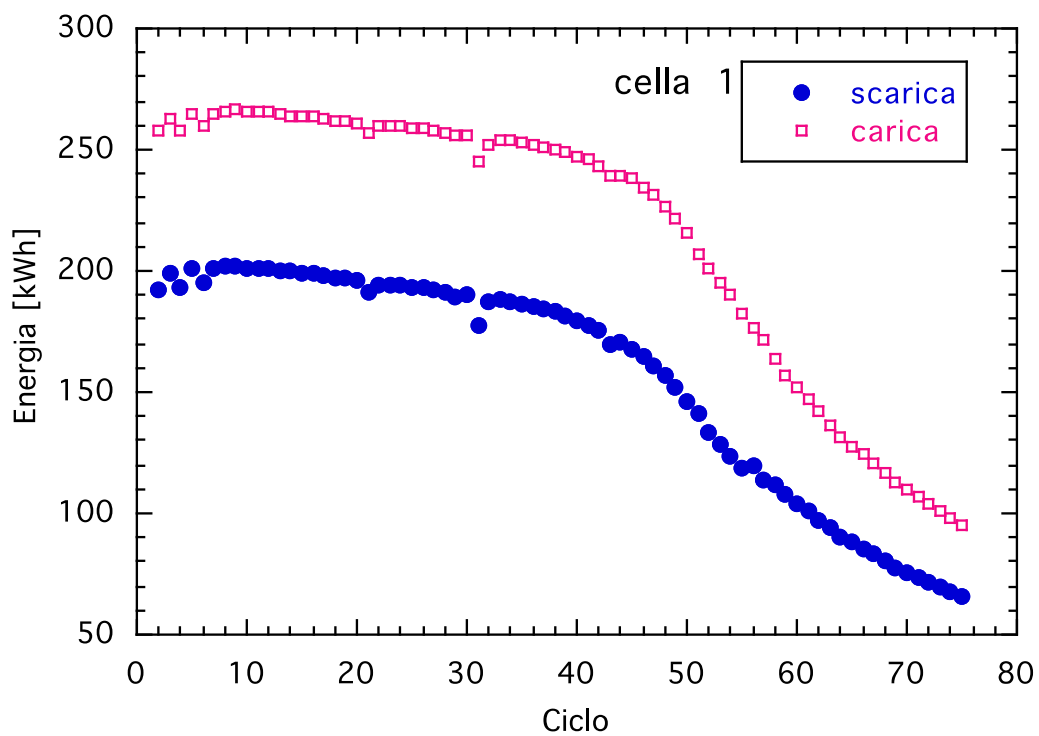


Figura 13. Energia ceduta o fornita al progredire dei cicli di prova

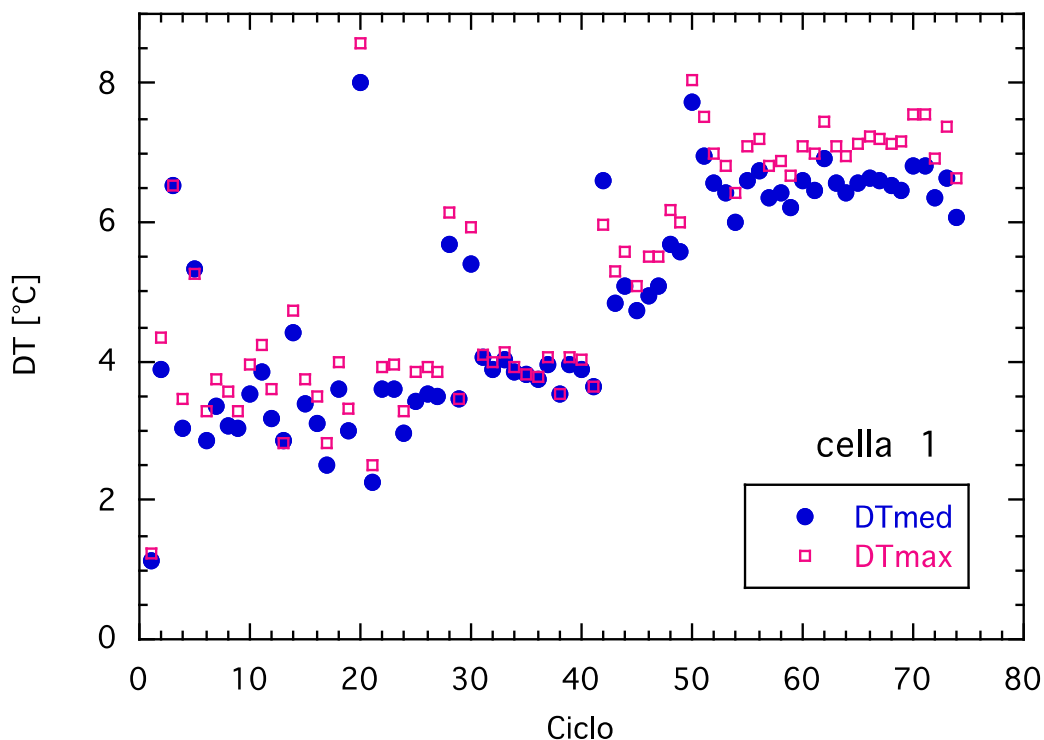


Figura 14. Picchi di temperatura media e massima, al progredire dei cicli di prova

Le termografie permettono anche di studiare la distribuzione superficiale delle temperature. Considerando che anche da un controllo visivo si nota una variazione tra inizio e fine prova, come mostrato ad esempio in Figura 15, per ottenere una valutazione quantitativa di tali distribuzioni le temperature sono state acquisite lungo due rette verticali (di tre scelte inizialmente) e due orizzontali, come mostrato in Figura 16. Gli andamenti hanno mostrato una notevole ripetibilità per cicli vicini. Esempi relativi alle acquisizioni della temperatura, nel momento di massimo riscaldamento, in due cicli nel primo e ultimo periodo del test sono mostrati in Figura 17 per la direzione verticale (dall’alto verso il basso) e Figura 18 per la direzione orizzontale (da sinistra a destra) . Oltre a confermare la non-uniformità verticale (comunque abbastanza ridotta, minore a 1°C), si nota che questa varia al progredire dell’invecchiamento, passando da una situazione con la parte superiore più calda, ad un riscaldamento maggiore della zona sotto il centro (si ricorda che dalla zona inquadrata manca circa ¼ dal basso).

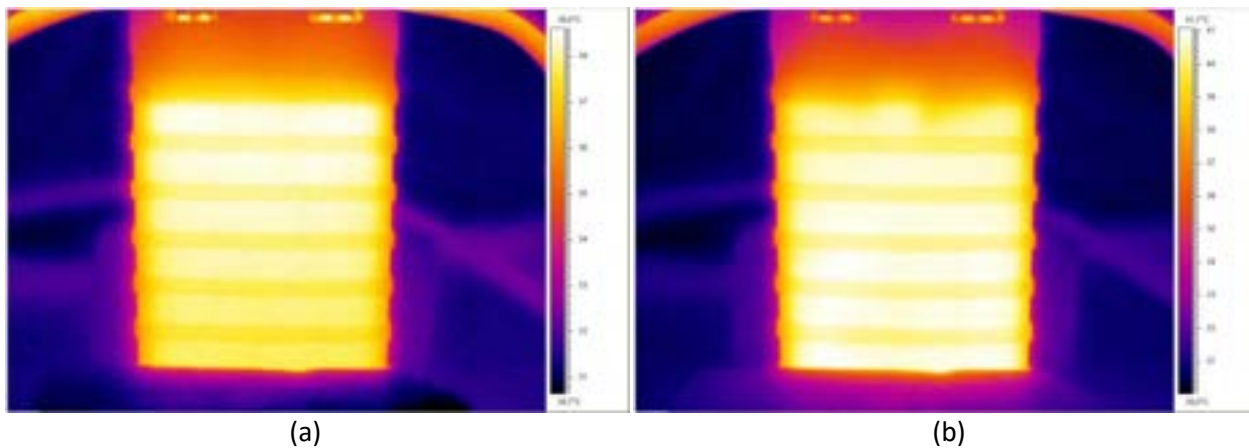


Figura 15. Distribuzione delle temperature al ciclo 17 (a) e 66 (b)

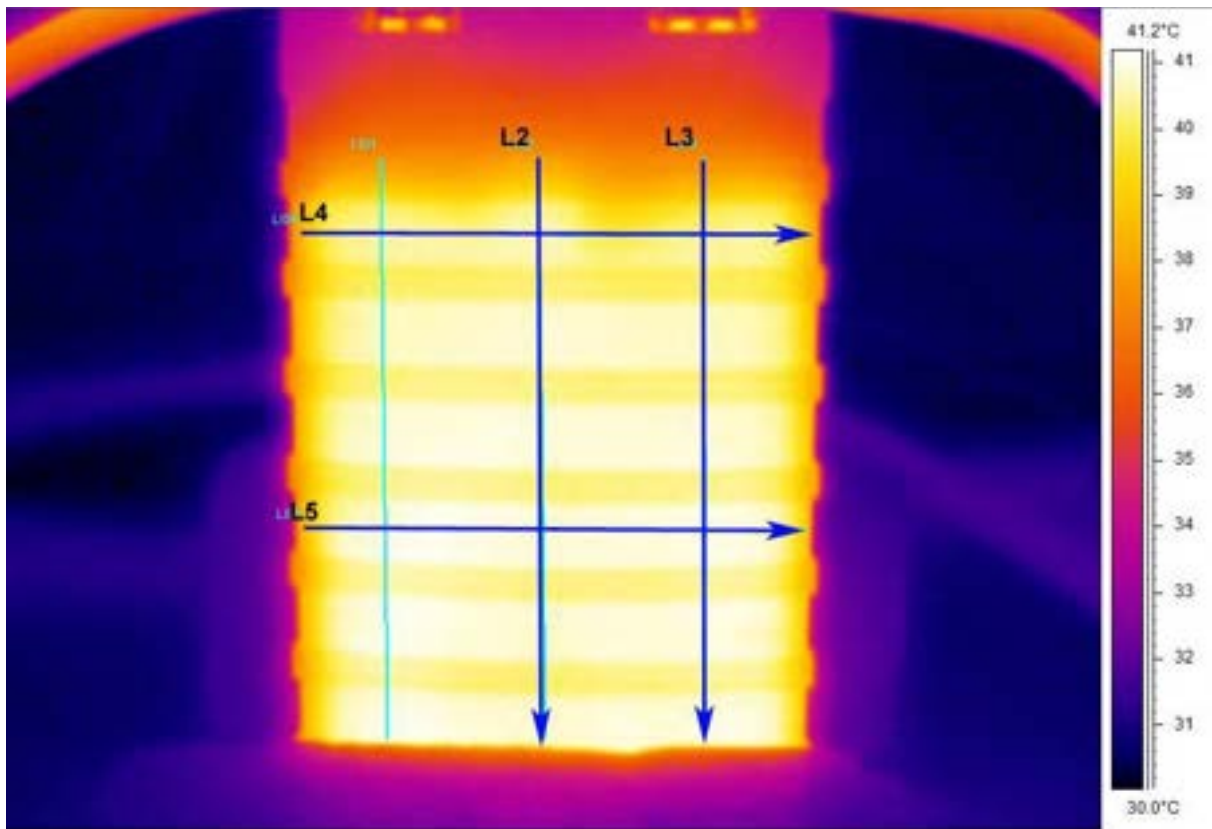


Figura 16. Linee usate per i profili di temperatura

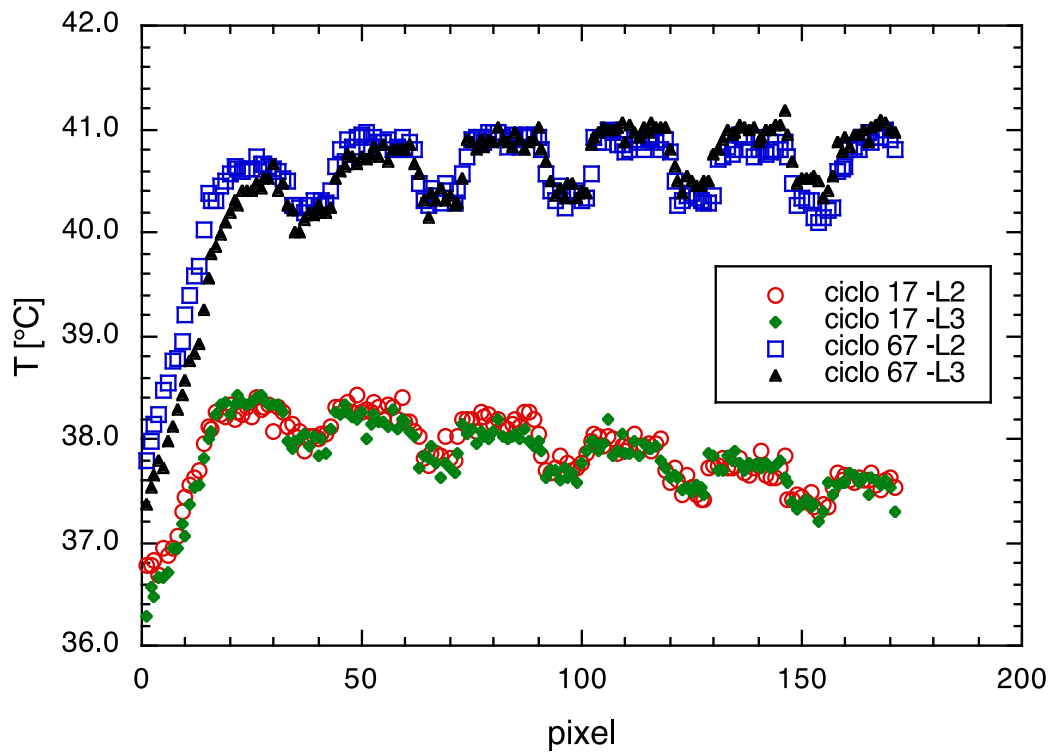


Figura 17. Profili di temperatura sulle due rette verticali ad inizio e fine prova (cicli 17 e 67)

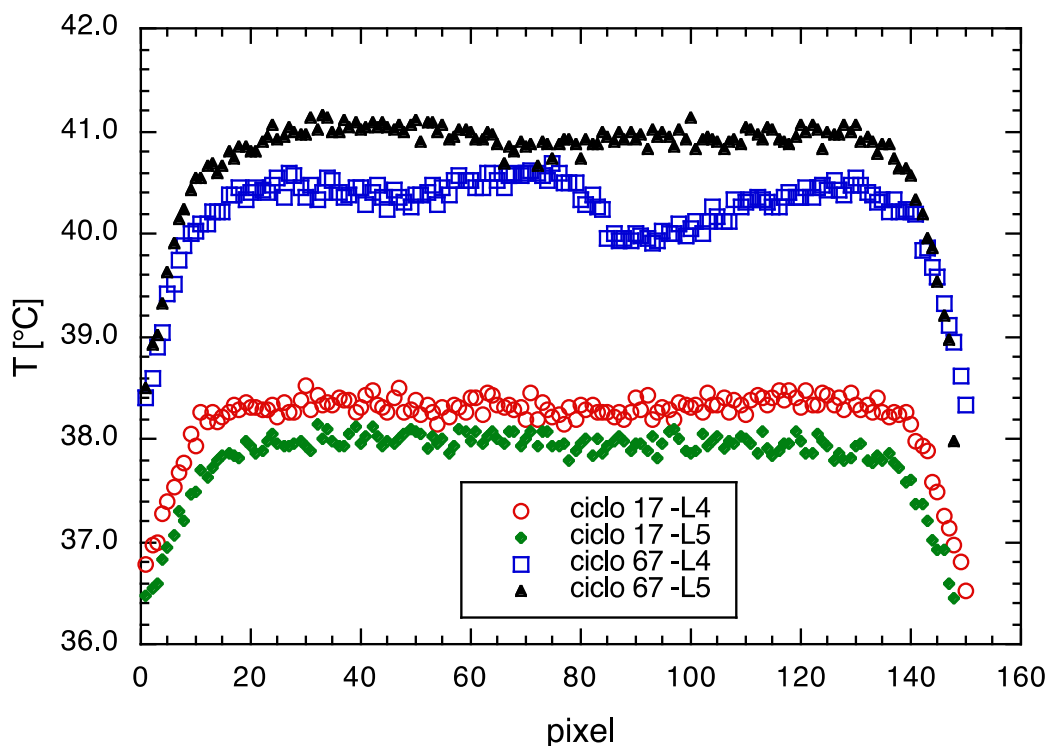


Figura 18. Profili di temperatura sulle due rette orizzontali ad inizio e fine prova (cicli 17 e 67)

Questo aspetto non è rilevante ai fini dell’eventuale raffreddamento, che oltre ad essersi dimostrato non necessario in questi casi, andrebbe comunque previsto su tutta la superficie. Può invece essere interessante per valutare il tipo di danneggiamento (dal punto di vista chimico) avvenuto nella cella durante l’invecchiamento.

Cella 4 – Ciclo di lavoro “Light”

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 a 15 A (1/6 C) fino alla tensione massima (3.8 V),
- Pausa per 1800 s

Nel corrispondente report “Prosecuzione delle analisi sperimentali per la “second life” di celle litio-ione: approfondimento ad un’applicazione stazionaria” della presente annualità, questo profilo di lavoro viene chiamato ciclo “Light”.

I cicli sono stati 344 ed hanno mostrato un comportamento costante nel tempo senza evidenti peggioramenti delle prestazioni e del riscaldamento, come si vede anche dalle due termografie di Figura 19.

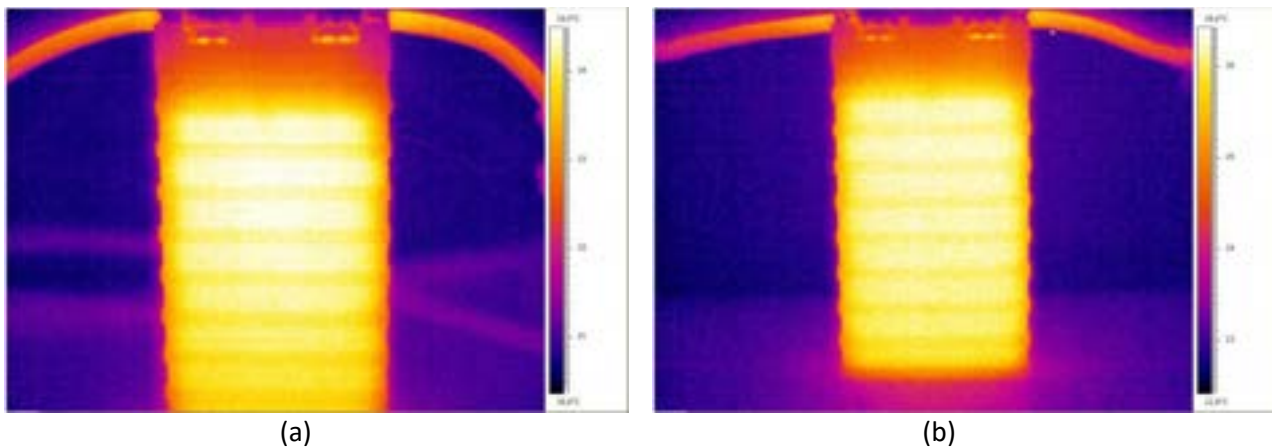


Figura 19. Termografie nella fase di massimo riscaldamento, ad inizio (a) e fine prova (b), cicli 4 e 310

Dato il grande numero di cicli, per mostrare il comportamento della cella nell'intera durata della prova saranno mostrati solo confronti tra pochi cicli in fasi diverse oppure l'andamento dei valori massimi raggiunti in ogni ciclo.

I risultati elettrici ottenuti nei primi cicli, precisamente dall'8 al 12 sono riportati nei grafici di Figura 20a, mentre l'ultima fase, dal 300 al 304, in Figura 20b. Tali grafici non mostrano differenze di prestazioni.

In questo caso, essendo più basse le correnti, le variazioni di temperatura durante i cicli sono molto minori rispetto ai cicli più intensi descritti in precedenza per la cella 1. Facendo attenzione ai valori limite della barra dei colori, il confronto delle termografie di Figura 19 con quelle di Figura 15 mostra anche visivamente la grande differenza. Le variazioni della temperatura ambiente durante i vari mesi della prova, influenzano 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 (equazione 1), la Figura 21 mostra che il riscaldamento massimo è minore di 2 °C, confermando che per utilizzi simili è inutile predisporre eventuali sistemi di refrigerazione. Infatti, in Figura 22 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 elettrica ha superato la metà del massimo ottenibile. Sempre da queste due figure si conferma che l'effetto dell'invecchiamento sulla temperatura della cella è abbastanza ridotto dopo 300 cicli. In particolare da Figura 22, dove sono mostrate le temperature massime in funzione della quantità di carica elettrica, si vede che la loro variazione è praticamente nulla per tutta la durata della prova.

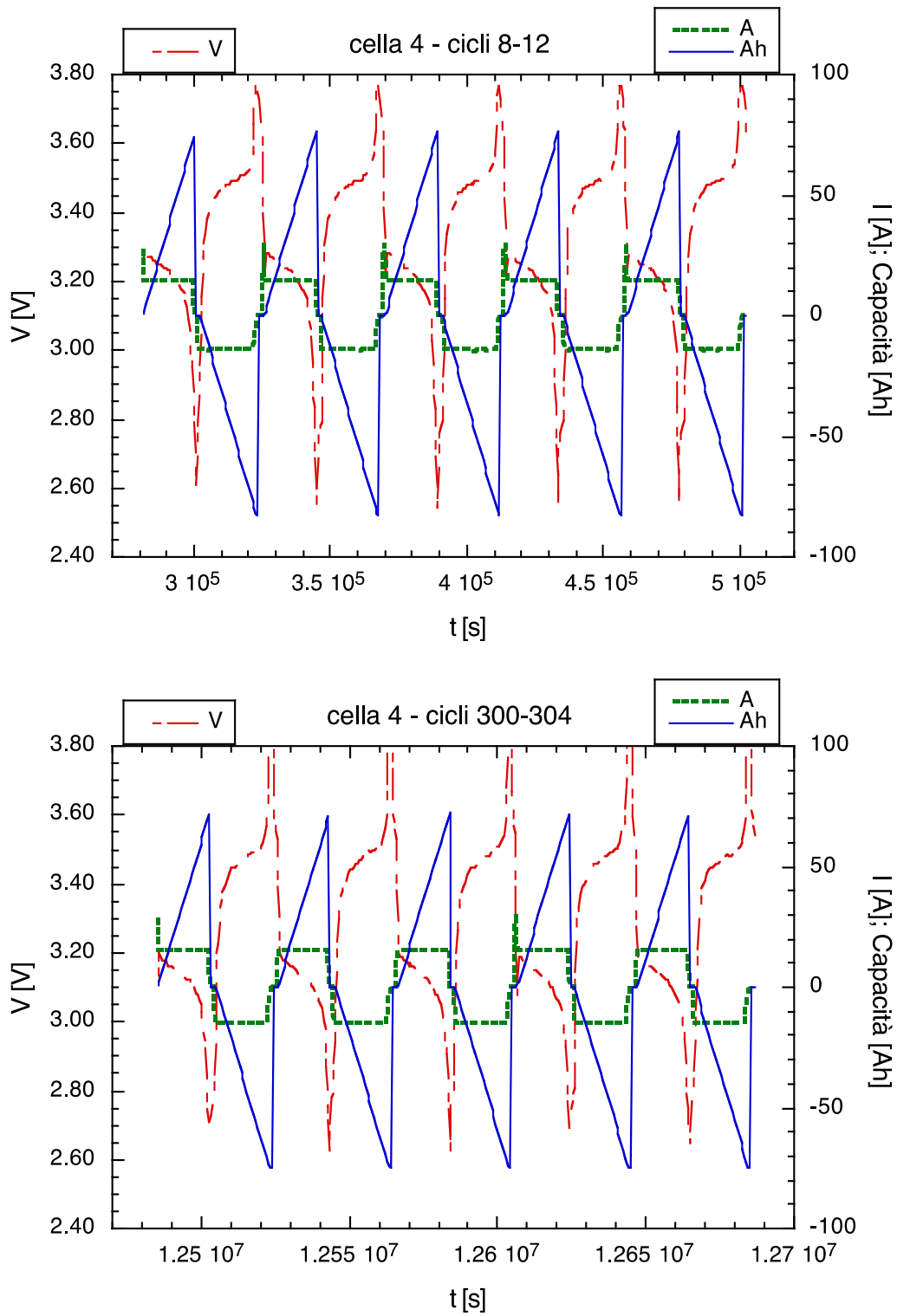


Figura 20. Andamento della tensione, corrente e quantità di elettrica fornita

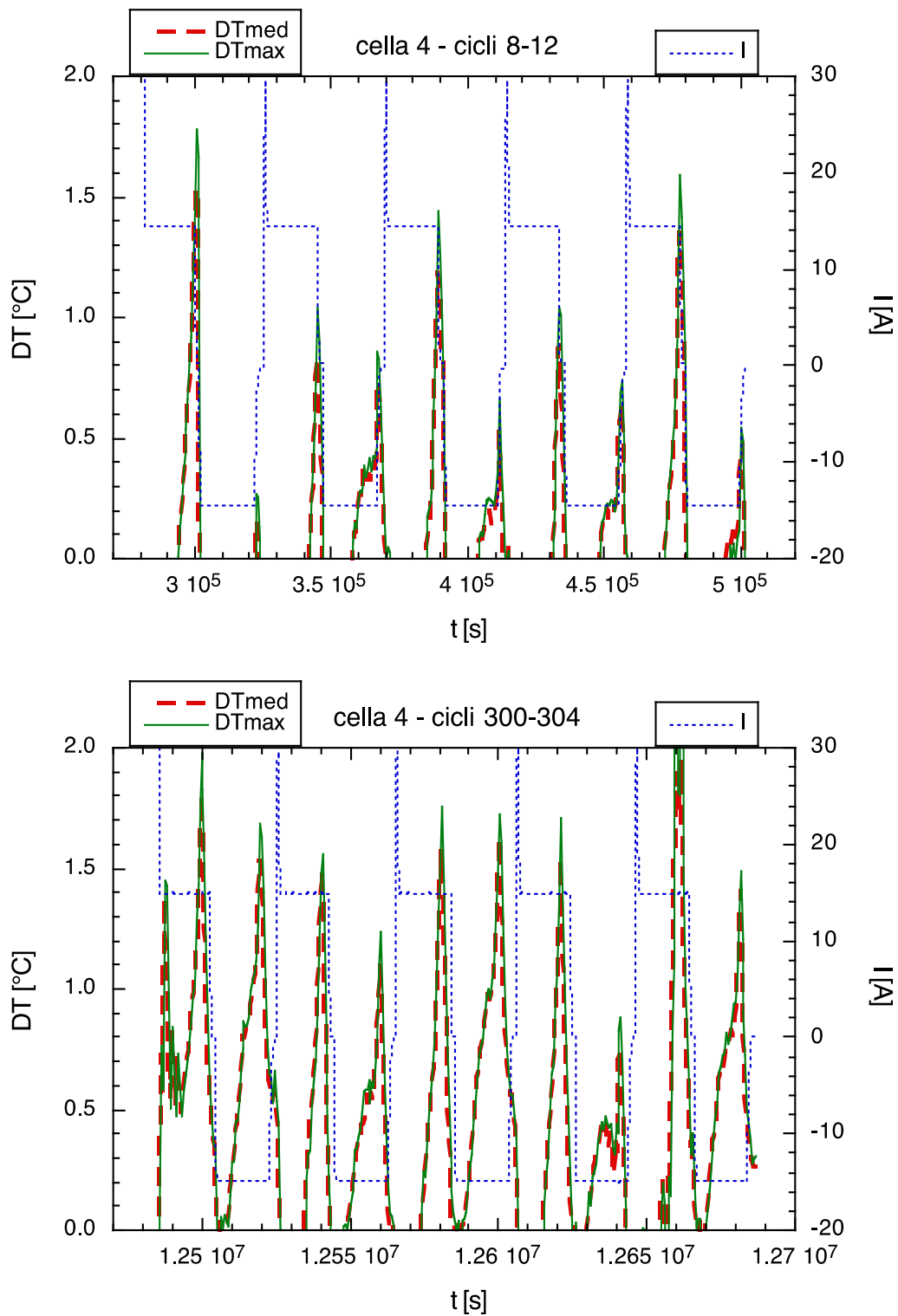


Figura 21. DT media e massima

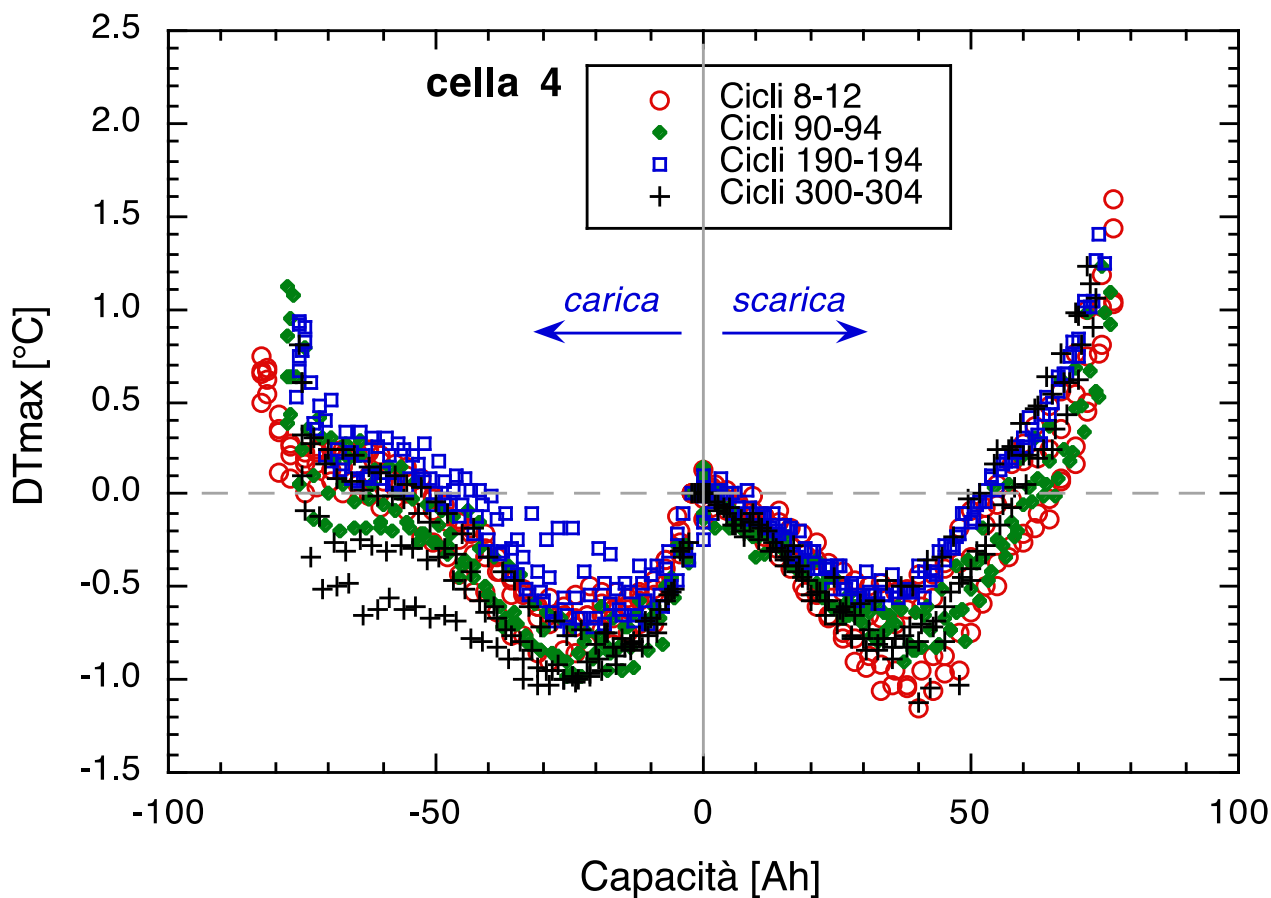


Figura 22. DT massima in funzione della quantità di carica elettrica, al progredire della prova

Per avere una visione completa dell'andamento della prova, sono riportati i grafici dei valori di picco della quantità di carica elettrica e delle temperature. All'aumentare del numero di cicli, infatti, la diminuzione della quantità di carica elettrica accumulata e l'incremento del riscaldamento sono stati relativamente piccoli, come si può vedere analizzando l'andamento della quantità di carica elettrica e dell'energia mostrati in Figura 23 e le relative temperature raggiunte, Figura 24. I punti con capacità minore che si notano in Figura 23 sono relativi al primo ciclo di ogni blocco di 30, in quanto i 344 cicli sono stati ottenuti programmando una successione di 30 cicli e poi rilanciando questo blocco ogni volta. Dato che prima dell'inizio del nuovo blocco possono trascorrere vari giorni, il primo ciclo avviene con la batteria leggermente scaricata.

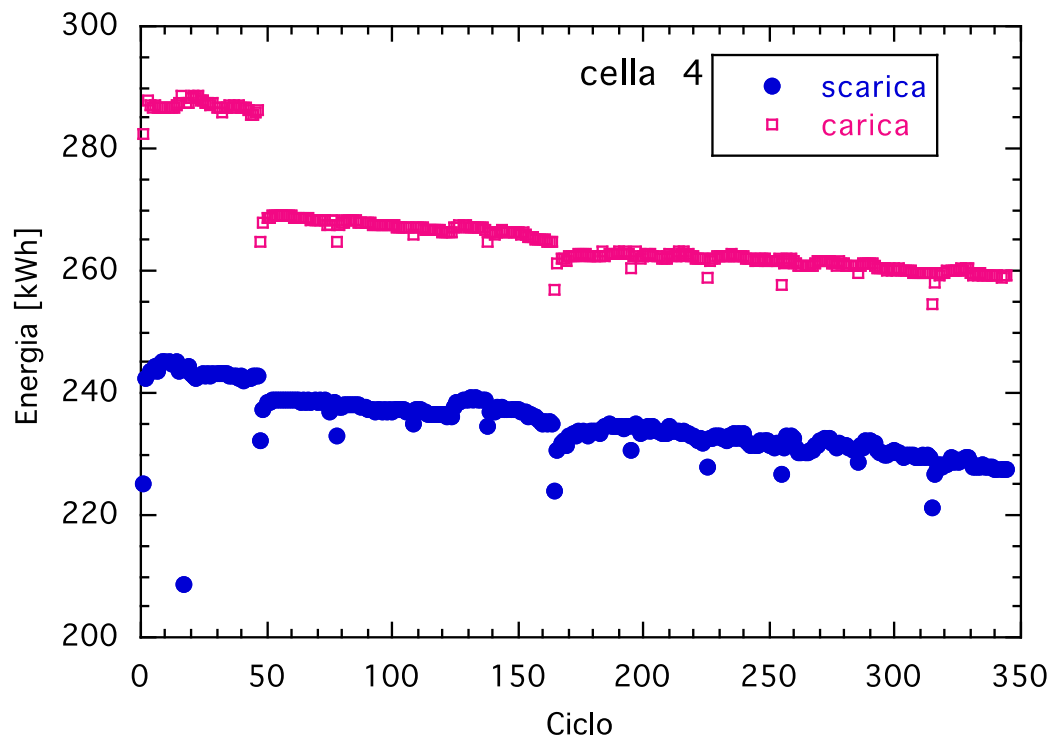
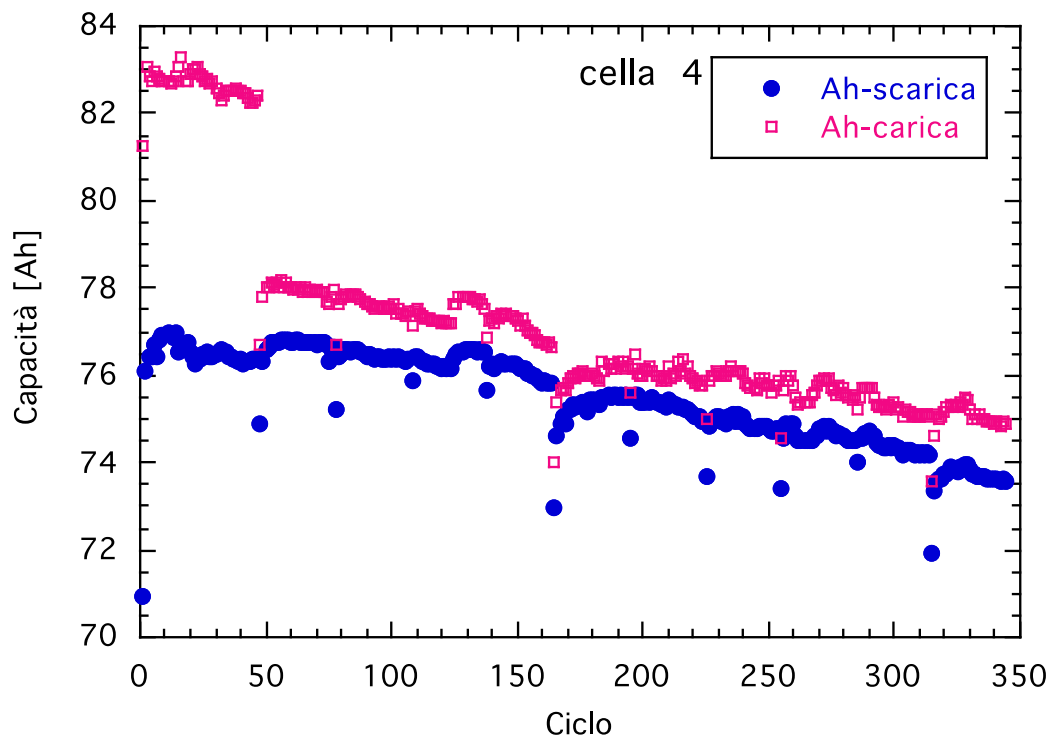


Figura 23. Quantità di carica elettrica (a) ed energia (b) ceduta o fornita al progredire dei cicli di prova

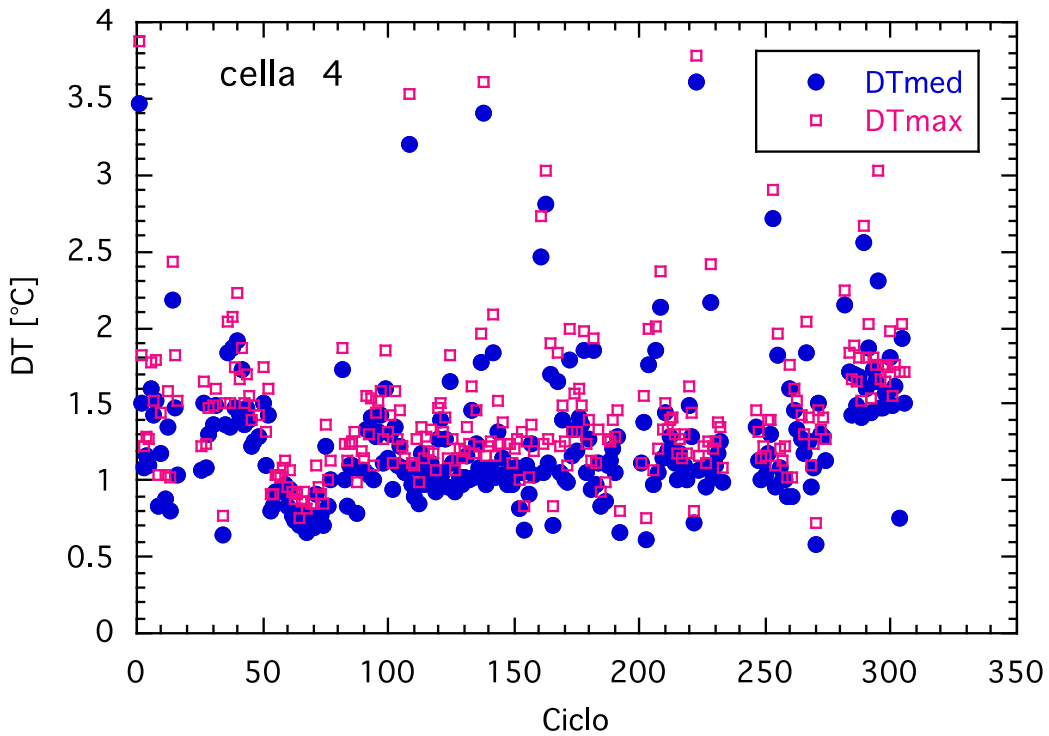


Figura 24. Picchi di temperatura media e massima, al progredire dei cicli di prova

Un parametro interessante è anche il rendimento delle batterie, cioè il rapporto tra la quantità di energia fornita nella scarica e quella richiesta durante la carica. In Figura 125 sono mostrate le variazioni di questi valori per le due celle analizzate (oltre alle energie, cioè al rapporto dei kWh, sono riportate anche le capacità Ah). Si vede che per le scariche più intense il rendimento parte dal 75% per poi diminuire fino al 65%. Nell'ultima fase, a cella ormai danneggiata, la quantità di energia accumulata è molto piccola ma il rapporto risale leggermente.

Per la cella 4, con scariche meno intense, dopo la prima fase in cui probabilmente i cicli hanno "ri-formato" la cella, il rendimento energetico si è portato intorno all'85% rimanendo pressoché costante per tutti i 344 cicli.

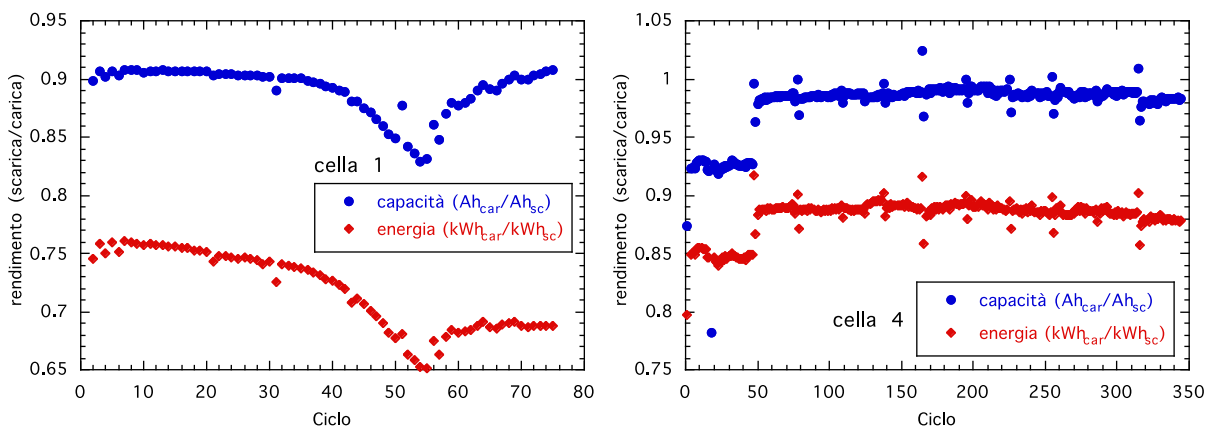


Figura 25. Rendimento elettrico, rapporto tra i valori ottenuti e quelli forniti, per la capacità e l'energia

Cella 5 – Ciclo di lavoro "Intermedio"

In questo caso l'intensità delle correnti di carica/scarica è intermedia rispetto ai due precedenti (scarica a 22.5 A con picco di 45, carica a 22.5 A):

- Scarica a 45 A (1/2 C) per 180 s
- Pausa per 30 s
- Scarica a 22.5 A (1/4 C) fino alla tensione minima (2.5 V)
- Pausa per 1800 s
- Carica del tipo corrente costante/tensione costante a 22.5 A (1/4 C) fino alla tensione massima (3.8 V)
- Pausa per 1800 s

I cicli sono stati 121 in 39 giorni ed hanno mostrato un evidente danneggiamento dimostrato sia dalla riduzione delle prestazioni elettriche e dal riscaldamento (Figura 26a) che anche visivamente dal progressivo rigonfiamento, visibile in Figura 26b. In Figura 26a sono mostrati gli andamenti della temperatura massima, di quella ambiente e della capacità, per tutta la durata della prova. Da esse si vede che la capacità della cella nell'ultima parte della prova diminuisce notevolmente. La variazione della temperatura massima della superficie invece è causata dalla sovrapposizione dell'effetto del riscaldamento (oscillazione per ogni ciclo) e della temperatura ambiente da cui dipende la T_{max} iniziale prima delle fasi di carica o scarica. Anche in questo caso quindi i dati saranno presentati, come nei paragrafi precedenti, usando i valori di picco ed i DT depurati dalla T_{amb} .

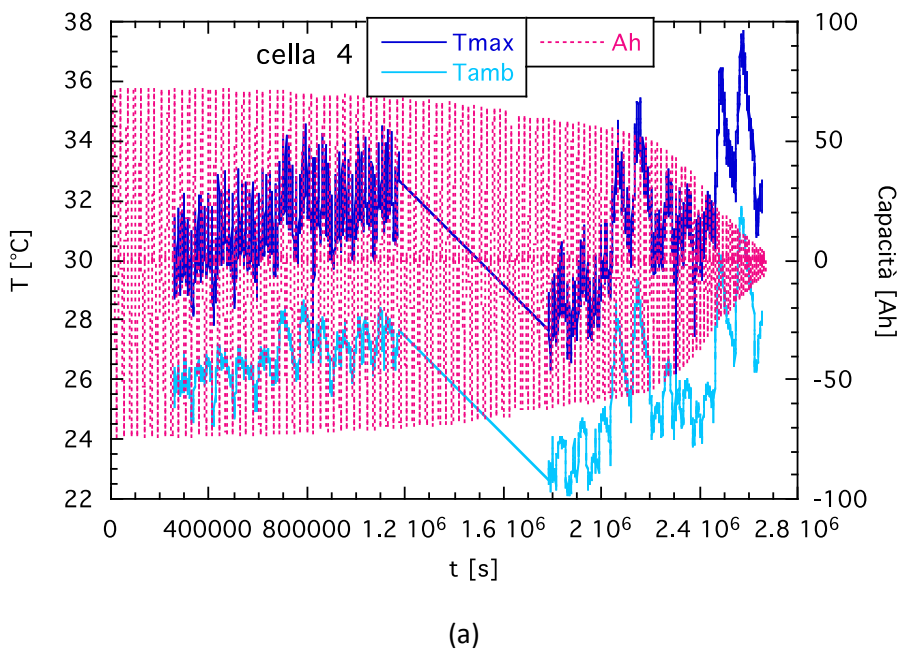


Figura 26. a) Andamento della temperatura massima, di quella ambiente e della capacità; b) Rigonfiamento della cella 5 dopo i 121 cicli

In Figura 27 è mostrata la capacità raggiunta durante la carica e la scarica, in Figura 28 il corrispondente riscaldamento massimo e medio della faccia controllata dalla termo camera, ed in Figura 29 il riscaldamento in funzione della quantità di carica elettrica al procedere della fase di carica o scarica. Il riscaldamento durante i cicli rimane sempre minore di 3°C, e si riduce 1°C nell'ultima fase della prova. Infatti, in questo caso la diminuzione della capacità negli ultimi cicli è talmente grande che l'energia immagazzinata diventa così bassa che anche quella dispersa all'interno si riduce, nonostante l'aumento della resistenza interna dovuta al danneggiamento.

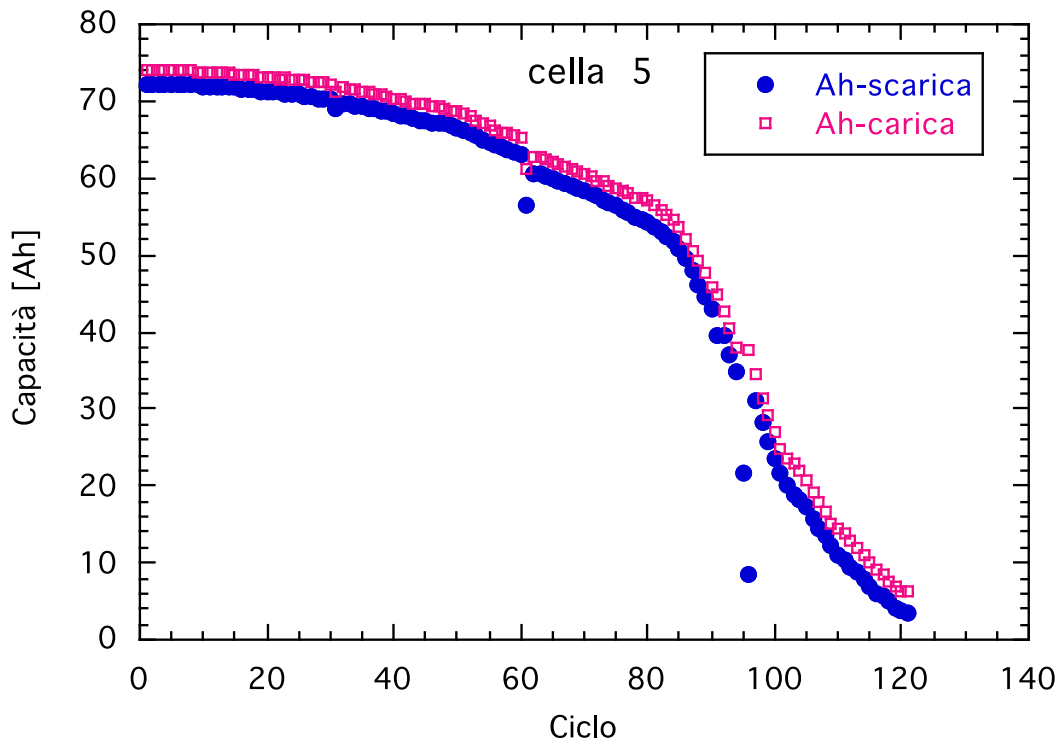


Figura 27. Quantità di carica elettrica ceduta o fornita al progredire dei cicli di prova

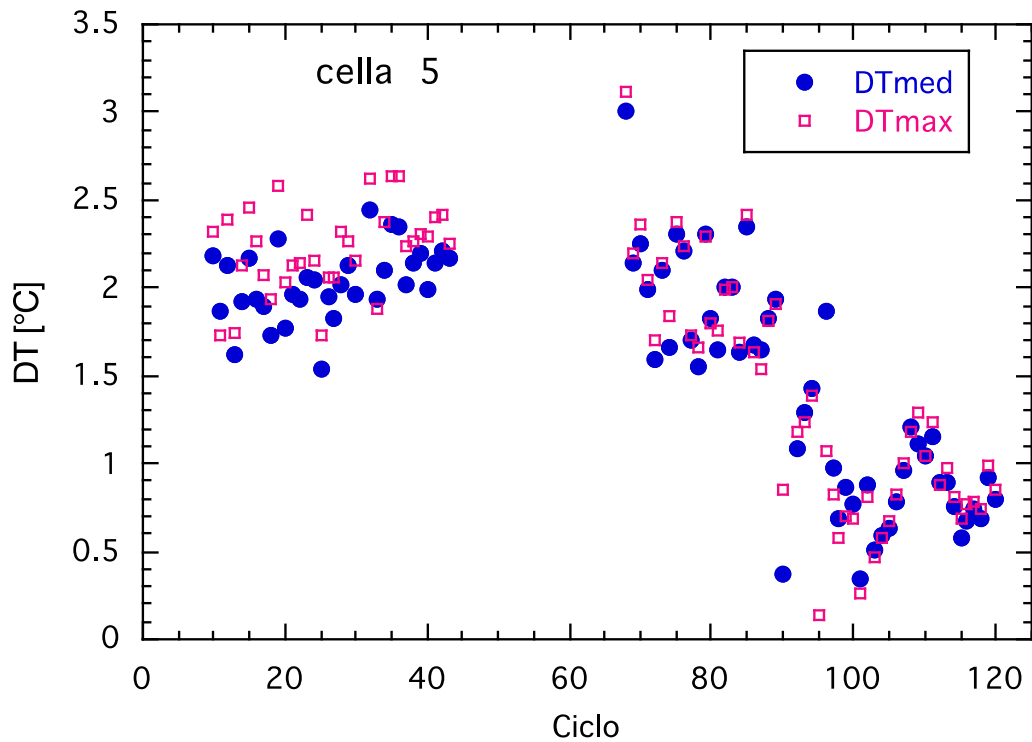


Figura 28. Picchi di temperatura media e massima, al progredire dei cicli di prova

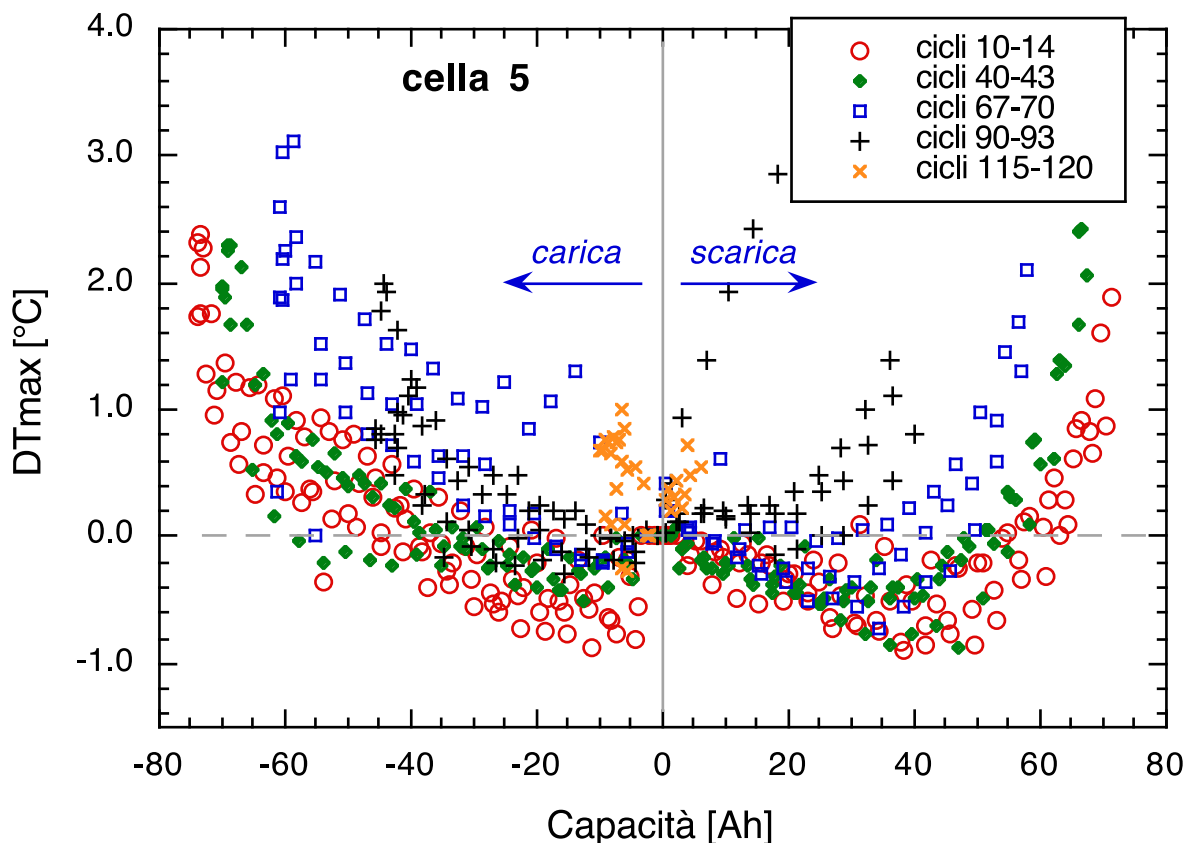


Figura 29. DT massima in funzione della quantità di carica elettrica, al progredire della prova

3.3 Confronto complessivo delle tre prove sperimentali

In questo paragrafo saranno riepilogati i confronti del comportamento delle tre celle, per evidenziare l'influenza dell'intensità dei cicli, che nella fase principale sia della carica che della scarica sono caratterizzati rispettivamente dalle seguenti correnti:

- Cella 1 – Ciclo "Pro": 1/3 C
- Cella 5 – Ciclo "Intermedio": 1/4 C
- Cella 4 – Ciclo "Light": 1/6 C

I grafici in Figura 30 sono stati già riportati nei paragrafi precedenti ma vengono ripetuti per permettere un confronto diretto tra le tre prove. Essi mostrano, per ciascuna cella, a sinistra le prestazioni elettriche e a destra il riscaldamento massimo rispetto alle condizioni iniziali di ogni ciclo.

Considerando solo alcuni cicli della fase iniziale, in cui le prestazioni sono abbastanza costanti, in Figura 31 è mostrato il confronto tra le tre celle per quanto riguarda il riscaldamento in funzione della quantità di carica elettrica durante i cicli. La cella 1, sottoposta al ciclo più intenso, durante le scariche subisce un riscaldamento molto maggiore, mentre le altre due hanno un comportamento molto simile. La cella 5 si differenzierà molto dalla cella 1 solo al progredire dei cicli, quando inizierà il suo danneggiamento. Il comportamento più asimmetrico rispetto alla scarica è in gran parte dovuto al raffreddamento non completo nella pausa dopo la scarica, che quindi fa aumentare la temperatura iniziale della fase di carica. Dopo la carica invece il tempo disponibile per il raffreddamento è maggiore, in quanto l'ultima fase della carica avviene a corrente decrescente.

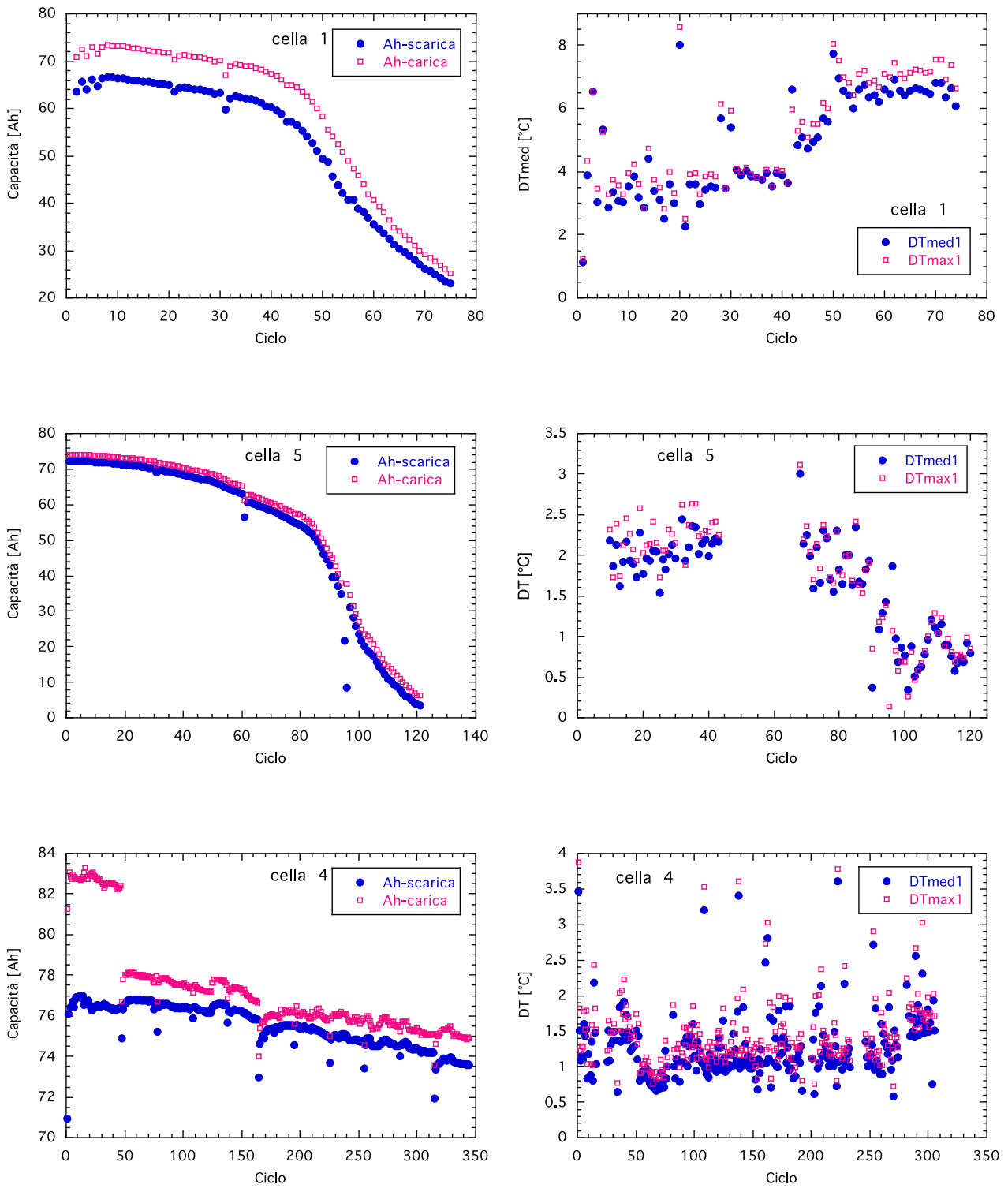


Figura 30. Capacità e riscaldamento al progredire dei cicli di prova, per le tre celle (in ordine di intensità di corrente decrescente)

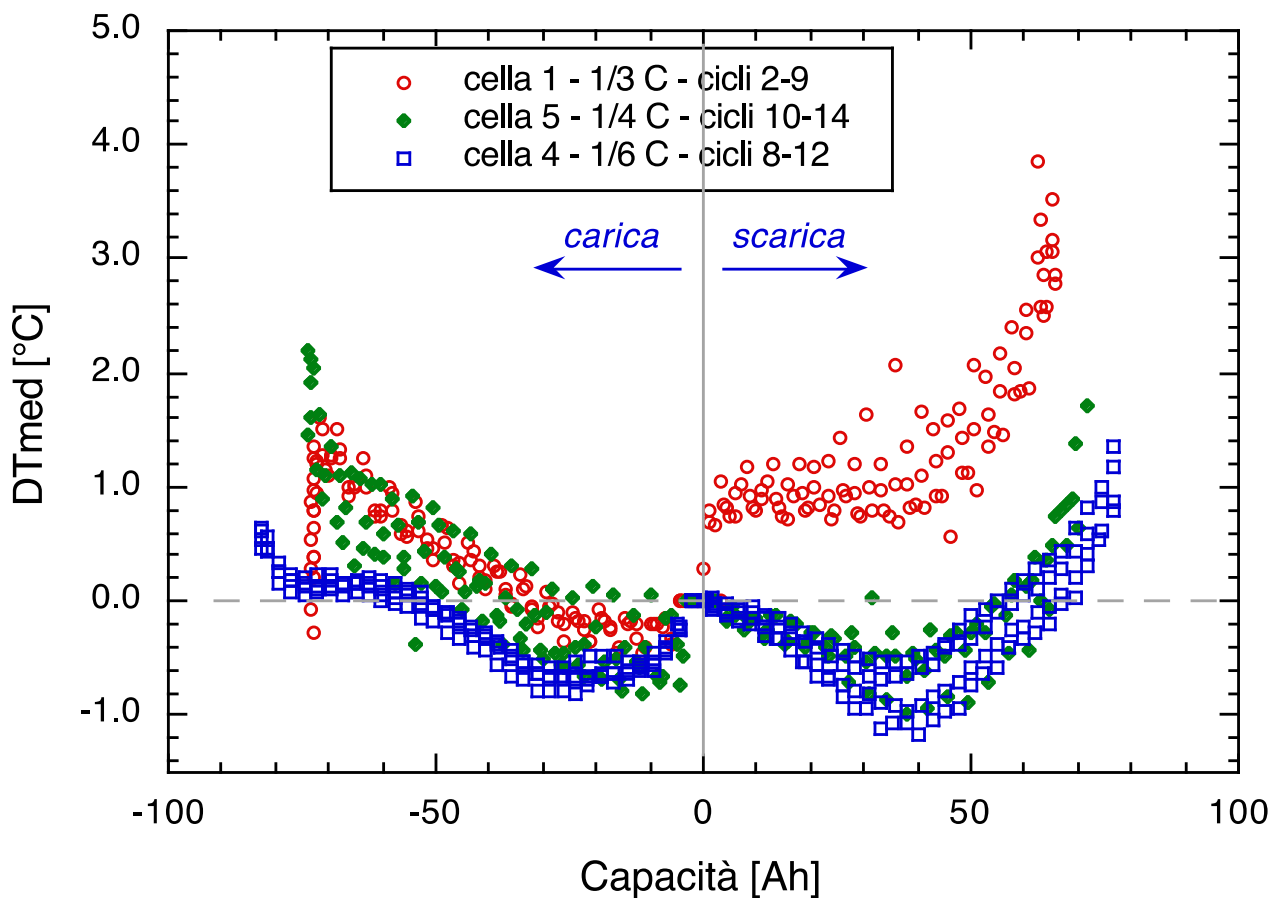


Figura 31. DT massima in funzione della quantità di carica elettriche per le tre celle, per i cicli iniziali

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. Il riscaldamento, a parità di corrente, 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: per correnti 1/3 C si rimane sotto i 4°C nei primi cicli, per avvicinarsi agli 8°C quando la cella, dopo circa 40 cicli, si è danneggiata e le sue prestazioni si sono notevolmente ridotte. Anche la distribuzione superficiale della temperatura è variata in corrispondenza di questo danneggiamento.

Nel caso di correnti minori, 1/6 C, il riscaldamento si è ridotto ulteriormente a valori massimi minori di 2°C, e con una variazione molto ridotta sia delle prestazioni che del comportamento termico. Quindi anche in questo caso si è confermato il legame tra il riscaldamento e il danneggiamento, che per queste correnti è stato molto più piccolo nonostante i 344 cicli.

Con la corrente 1/4 C si è avuto di nuovo un notevole danneggiamento dopo circa 80 cicli dei 121 totali, ed il riscaldamento è stato intermedio tra i due casi precedenti.

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. Quindi, 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.

5 Riferimenti bibliografici

1. F. D'Annibale, F. Vellucci, "Analisi termografica su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di second life", report RdS/PAR2013/191, Settembre 2014.

6 Abbreviazioni ed acronimi

$DT(t)$	differenza di temperatura della cella all'istante t
ε	emissività
Fps	frame per secondo
T_{amb}	temperatura ambiente
T_{amb0}	temperatura ambiente iniziale
$T_{amb}(t)$	temperatura ambiente all'istante t
T_{max}	temperatura massima della cella
T_{med}	temperatura media della cella
$T(t)$	temperatura della cella all'istante t
T_0	temperatura iniziale della cella