



Ricerca di Sistema elettrico

Stato di avanzamento dei test di invecchiamento di elementi di batterie per autotrazione

N. Andrenacci, F. Vellucci, F. Sacco

STATO DI AVANZAMENTO DEI TEST DI INVECCHIAMENTO DI ELEMENTI DI BATTERIE PER AUTOTRAZIONE

N. Andrenacci (ENEA), F. Vellucci (ENEA), F. Sacco (ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

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

Work package: Mobilità

Linea di attività: LA 2.2- Accumuli elettrochimici automotive: test di abuso elettrico e invecchiamento e sviluppo di sistemi per il controllo termico - avvio dei test e realizzazione del dispositivo

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Indice

1	SOMMARIO	4
2	INTRODUZIONE	5
3	LA RICARICA RAPIDA E I TEST DI DEGRADO	5
3.1	PROTOCOLLI DI RICARICA E IMPOSTAZIONE DEI TEST.....	8
4	MODELLAZIONE DELLA BATTERIA ED IDENTIFICAZIONE DEI PARAMETRI	14
4.1	MODELLO A CIRCUITO EQUIVALENTE	14
4.2	IDENTIFICAZIONE DEI PARAMETRI.....	15
5	EFFETTI DELLA RICARICA RAPIDA SULLA BATTERIA: EVIDENZE SPERIMENTALI.....	17
5.1	LCO-GRAFITE	19
5.2	LCO-LTO	24
6	CONCLUSIONI E PROSPETTIVE	32
	BIBLIOGRAFIA	33

1 Sommario

Il lavoro svolto durante la presente annualità è presentato in questo documento riguarda la realizzazione di prove sperimentali per la verifica dell'impatto che la ricarica rapida ha sulle celle di batterie e si pone in continuità con le attività di ricerca condotte all'interno del Piano della Ricerca di Sistema Elettrico nelle ultime annualità.

Sebbene il potenziale impatto della ricarica rapida sulle batterie sia oggetto di ampio studio, la grande varietà di effetti, di condizioni al contorno e le possibili risposte delle diverse batterie, che dipendono dalla chimica e dalla tecnologia di costruzione usata, fanno sì che l'argomento di studio sia tutt'altro che esaurito dalla letteratura presente.

In particolare, non sembra essere stato investigato l'impatto di ricariche veloci compatibili con un protocollo di ricarica che ricalchi ciò che avviene nella realtà nel trasposto pubblico elettrificato. Lo studio si pone nell'ottica di illustrare gli effetti di questi protocolli sulla durata di vita di diversi tipi di batterie. Nel documento, sono illustrati i risultati della prima annualità di prove sperimentali.

2 Introduzione

Il presente lavoro si inquadra nell'ambito del "WP2 - LA2.2: Accumuli elettrochimici automotive: test di abuso elettrico e invecchiamento e sviluppo di sistemi per il controllo termico" del Piano Triennale 2019-2021 per la ricerca. In particolare, vengono riportati i risultati relativi al primo anno di attività sperimentali sulla verifica dell'impatto della ricarica rapida sulle batterie. La predisposizione e la realizzazione di opportuni set di prove sperimentali è avvenuta tenendo conto di diverse architetture di ricarica presenti nel trasporto pubblico elettrificato.

La motivazione alla base di questa ricerca risiede nel ruolo fondamentale che è giocato dai sistemi di accumulo per quanto riguarda la mobilità elettrica. Infatti, le batterie rappresentano una parte importante della spesa iniziale di acquisto del veicolo elettrico, ne determinano l'autonomia di utilizzo e la loro durata costituisce una delle principali preoccupazioni per i potenziali acquirenti. Valutare la durata di un investimento per un sistema di accumulo è di fondamentale importanza nella progettazione di molti sistemi, e la questione è oggetto di discussione e studio. È quindi importante studiare gli effetti dell'utilizzo sulla vita utile della batteria (invecchiamento), in particolare per quanto riguarda la ricarica veloce, che si sta evolvendo e diffondendo rapidamente. Infatti, l'elevato tempo di ricarica degli accumulatori elettrochimici viene percepito come uno dei principali ostacoli alla diffusione dei veicoli elettrici. Per questo, le case produttrici di veicoli e di infrastrutture di ricarica stanno sviluppando dei sistemi ad alta potenza per la ricarica rapida. Tuttavia, ricaricare una batteria ad elevate correnti rappresenta uno stress che in generale riduce la vita utile delle batterie. Lo studio dell'invecchiamento consente di valutare quale ciclo di ricarica rapida potrebbe essere il più adatto ad un determinato tipo di cella, considerato dal punto di vista del degrado delle batterie.

Il documento presenta una panoramica sul concetto di ricarica rapida e sui test di degrado proposti nello studio, presentandone gli aspetti salienti (Capitolo 1). Nel Capitolo 2 viene presentato un tipo di modello di batteria che permette di fare un parallelo tra il funzionamento della batteria e quello di un circuito elettrico appropriatamente disegnato, in modo da individuare le caratteristiche principali che sono state investigate nello studio, ossia la capacità e la resistenza interna. Le evidenze sperimentali sono riportate nel Capitolo 3 e le osservazioni più rilevanti sono raccolte nelle Conclusioni.

3 La ricarica rapida e i test di degrado

La ricarica rapida rappresenta attualmente una quota di energia che va dal 5% al 10% circa dell'energia totale caricata dai veicoli elettrici [1]. È considerata un'opzione di riserva se la batteria si esaurisce durante i viaggi più lunghi o quando non vi è sufficiente infrastruttura di ricarica lenta nelle vicinanze, oppure quando si ha la possibilità di ricaricare in brevi tempi morti o ancora quando

si può approfittare di una ricarica gratuita o conveniente, come ad esempio nei supermercati. Altri potenziali utenti della ricarica rapida sono i taxi, i veicoli delle flotte di car-sharing o i veicoli per il trasporto merci, per i quali il rapporto tra tempo di attività e tempo disponibile per la ricarica è alto, e quindi la ricarica lenta non è sempre un'opzione percorribile [1]. Gli sviluppi nella ricarica rapida portano a particolari sfide legate all'integrazione delle strutture di ricarica nella rete, ai requisiti di alimentazione, all'impatto della ricarica rapida sulle batterie (con o senza nuove chimiche delle batterie), al valore aggiunto degli impianti di stoccaggio, nonché alla compatibilità con le fonti di energia rinnovabile. Attualmente, le società che producono i sistemi per la ricarica di veicoli elettrici (EVSE) espandono costantemente le loro reti di ricarica rapida. Ad Aprile 2021, Tesla Supercharger dichiara di avere una rete globale di più di duemila stazioni Supercharger con più di ventimila colonnine Supercharger [2]; I punti di ricarica compatibili con CHAdeMO hanno la più ampia diffusione, con 16.100 punti di ricarica in Europa, 6.000 in Nord America, 7.700 in Giappone e 5.100 in Asia, e con 700 altri punti distribuiti nel globo, per un totale di 35.600. [3]. Il sistema di ricarica rapida CSS ha circa diciottomila punti in Europa, 3.024 in America del Nord e 9258 in Asia [4]. Nonostante questo progresso nell'aumento della diffusione delle stazioni di ricarica, la velocità di ricarica non è ancora paragonabile alla velocità di rifornimento dei motori a benzina convenzionali, che è tipicamente inferiore a 10 minuti [5], mentre la ricarica rapida per auto elettriche si assesta sui 30 minuti. Attualmente, il Supercharger Tesla da 120 kW ricarica l'80% della capacità della batteria in 30 minuti [2], il CHAdeMo da 50 kW DCFC di Nissan Leaf ricarica il pacco batteria da quasi vuoto all'80% in meno di 30 minuti e il pacco batterie della Chevrolet Bolt impiega un'ora per ricaricarsi fino all'80% con un caricatore del sistema di ricarica combinato da 50 kW.

La diminuzione del prezzo delle batterie per veicoli elettrici fa sì che le nuove auto elettriche montino batterie con capacità sempre più alte. Per soddisfare la domanda di ricarica rapida per queste batterie di grandi dimensioni, è necessario aumentare la potenza di ricarica fornita dalla colonnina. Una nuova edizione del protocollo CHAdeMO che consente la ricarica da 200kW a 400kW è stata sviluppata dall'Associazione e dai suoi membri, che ora si stanno preparando per 900kW. Le stazioni di ricarica ad alta potenza fino a 400 kW e veicoli compatibili possono rendere il tempo di ricarica del veicolo elettrico a batteria paragonabile al tempo di rifornimento dei motori a benzina, ma la realizzazione di questa velocità di ricarica estrema presenta moltissime sfide, dalle celle della batteria ai sistemi dei veicoli e dall'hardware dell'infrastruttura di ricarica alla fattibilità economica della rete di ricarica.

Nella realtà, la velocità di ricarica effettiva è limitata sia dalle proprietà del caricatore che dalle proprietà dell'auto, principalmente dalla batteria. Le limitazioni sul lato del caricatore riguardano solitamente il cavo di ricarica e la potenza disponibile sul sito. Le elevate potenze utilizzate per la ricarica richiedono un diametro del cavo sufficiente per ridurre la resistenza e la formazione di calore, che a sua volta determina un aumento del peso rendendo il cavo non adatto all'uso da parte dei consumatori se le potenze arrivano all'ordine dei centinaia di kW. Per questo, si stanno studiando cavi di ricarica raffreddati a liquido per ridurre le dimensioni e il trasferimento di calore.

Per potenze di ricarica superiori (> 1 MW), impiegate per autobus e camion, si fa uso di pantografi che eliminano la necessità di un cavo. Inoltre, l'efficienza delle apparecchiature di ricarica rapida è spesso fortemente dipendente dalla temperatura, con efficienze di conversione di potenza di caricabatterie da 50 kW segnalate fino al 93% e fino al 39% per il funzionamento a $+25$ °C e -25 °C, rispettivamente, principalmente a causa del declassamento dei livelli di potenza richiesti dai BMS a temperature inferiori. L'efficienza in questo caso è definita come il rapporto tra la potenza in corrente continua istantanea erogata dal caricatore al veicolo e la corrente alternata istantanea fornita al caricabatteria dalla rete. Il livello di questa dipendenza dalla temperatura varia tra i modelli di caricabatterie, con alcuni ancora in grado di mantenere un'efficienza di circa il 70% a -25 °C e altri che non funzionano affatto [6]. Lato autovettura, le limitazioni arrivano soprattutto dalla batteria che, tramite il BMS, governa il processo di ricarica secondo una logica master-slave, riducendo la corrente assorbibile man mano che la batteria raggiunge il limite di tensione massimo. Inoltre, anche la tipologia di batteria gioca un ruolo fondamentale. In generale, le caratteristiche di potenza e di energia di una batteria sono mutuamente esclusive a causa delle caratteristiche fisiche legate a ciascuna di queste proprietà. Ad esempio, gli elettrodi più spessi necessari per un'elevata densità di energia soffrono in modo più acuto della concentrazione e dei potenziali gradienti derivanti dalla carica rapida, per cui le batterie ad alta energia sono meno adatte alla ricarica rapida rispetto a quelle ad alta potenza. Uno dei fattori di degrado delle batterie ricaricate con correnti alte è la temperatura elevata che si raggiunge con le correnti a causa dell'effetto Joule, per cui il raffreddamento attivo del pacco batteria sembra essere necessario per aumentare le velocità di ricarica in futuro [1].

Mentre gli sforzi in corso per aumentare la velocità di ricarica ed espandere la rete di stazioni di ricarica sono rassicuranti per i consumatori, la maggiore velocità di ricarica associata alla ricarica rapida potrebbe influire negativamente sulle prestazioni e sulla durata della batteria. Pertanto, è fondamentale comprendere gli effetti della ricarica rapida sulle prestazioni e sulla durata di una batteria, sia a livello di pacco che a livello di cella, e identificare i fattori più critici che influenzano lo stato di salute della batteria. [7] In effetti, uno studio effettuato confrontando l'invecchiamento di pacchi batterie sottoposti a ricarica rapida in corrente continua da 50 kW, che corrisponde a circa 2C per le taglie di batterie più usuali nei veicoli elettrici, con quello di pacchi batterie caricate a 3,3 kW, ha evidenziato che l'invecchiamento dei pacchi batteria è molto più marcato rispetto all'invecchiamento ottenuto sottoponendo delle singole celle a cicli di invecchiamento analoghi. L'invecchiamento del pacco batterie, quindi, non può essere semplicemente estrapolato dall'invecchiamento delle celle [7], [8]. Tuttavia, la conoscenza degli effetti sulle celle è necessaria per progettare e gestire correttamente il pacco batterie.

3.1 Protocolli di ricarica e impostazione dei test

Nel trasporto pubblico, si prendono spesso in considerazione le cosiddette “ricariche di opportunità”, ovvero quelle ricariche effettuate senza interrompere il regolare servizio dei bus. Le tipologie di ricarica prese normalmente in considerazione sono di tre tipi:

La ricarica al deposito. Si tratta di ricariche lente, ovvero tali che la ricarica completa impiega anche svariate ore per essere completata.

La ricarica al capolinea, realizzata durante le soste fra una corsa e l'altra. In questo caso, si impiega la ricarica veloce, con tempi di ricarica dell'ordine dei minuti.

La ricarica alle fermate, durante la sosta per la salita e la discesa dei passeggeri. In questo caso, si utilizza la ricarica ultrarapida che, compatibilmente con i vincoli e con la capacità di assorbimento delle batterie, riduce i tempi di ricarica all'ordine dei secondi.

Le tipologie di ricarica C e B non prevedono la ricarica totale della batteria. Infatti, per la natura della ricarica CC-CV¹ e per la definizione di ricarica veloce e ultrarapida non è possibile arrivare oltre il 75%-80% del SOC con l'attuale tecnologia disponibile per le batterie. La ricarica al deposito deve quindi essere inclusa per poter utilizzare tutta la capacità potenziale della batteria ed anche per attuare il bilanciamento delle celle operato dal sistema elettronico di gestione e controllo.

Per testare gli effetti della ricarica, consideriamo uno dei cicli di utilizzo standard per la valutazione delle emissioni per il trasporto pubblico [9]. In particolare, abbiamo utilizzato i dati di sintesi relativi al ciclo “Braunschweig City Driving Cycle”, che è uno dei cicli di riferimento per il calcolo delle emissioni dei bus urbani in Europa, per creare un ciclo di lavoro sintetico. Poiché non ci interessa, in questo contesto, valutare i consumi e le emissioni, semplificheremo il ciclo considerando solo i dati di sintesi, riportati in Tabella 1.

Tabella 1: Dati di sintesi per il Braunschweig City Driving Cycle [9].

Lunghezza del ciclo	10900.32 m
Durata del ciclo	1740 s
Tempo di viaggio	1452 s
Numero di fermate	26
Distanza media fra le fermate	419.24 m
Durata media della fermata	11.08 s

I parametri di utilizzo reale della batteria di un autobus variano grandemente a seconda del contesto urbano e ambientale. Con lo scopo di valutare l'impatto della ricarica, noi terremo conto

¹ Con la sigla CC-CV ci si riferisce ad una modalità di ricarica che prevede una prima fase a corrente costante (CC) che si interrompe quando il limite di tensione massima della batterie viene raggiunto, seguito da una fase a tensione costante (CV) che prosegue fino a che la corrente non scende al di sotto di un certo limite.

di un uso altamente idealizzato, in cui si scarica la batteria nel periodo fra una ricarica e l'altra con una corrente costante, trascurando quindi gli effetti delle ricariche rigenerative e delle accelerazioni. Ipotizziamo inoltre che ricariche flash avvengano ogni 2 fermate e che la sosta al capolinea duri 10 minuti.

La campagna sperimentale riguarda l'impatto delle tre tipologie di ricarica sulla durata di vita di diversi tipi di batterie commerciali e il confronto tra le prestazioni osservate. In particolare, ci siamo focalizzati su due tipologie di celle a polimeri di litio (LiPo) e una a ioni di litio (Li-ion) le cui caratteristiche principali sono riportate in Tabella 2, insieme alla denominazione che sarà usata nel seguito per riferirsi a ciascuna tecnologia. Nell'annualità oggetto del presente report, sono state analizzate con particolare attenzione le celle con titanato di litio all'anodo (LTO), che sono particolarmente vocate alla ricarica rapida, ed i risultati per l'architettura C, che risulta la più onerosa dal punto di vista della ricarica rapida, sono stati confrontati con quanto ottenuto per le celle con anodo di grafite e stesso catodo (LCO).

Tabella 2: Principali caratteristiche delle tecnologie di batteria.

No me	Tipol ogia	An odo	Cat odo	Corr ente scarica max continua	Corr ente scarica max picco	Corr ente carica max continua
LiP o	LiPo - pouch	Gra fite	NM C	8 C	15 C (<10 sec, > SOC 50%)	3 C
LC O	LiPo - pouch	Gra fite	LC O	30 C	35 C (<5 sec)	1.7 C
LT O	Li- ion - cilindrich e	LT O	LC O	4 C	10 C	4 C

Per le architetture B e C, la corrente di scarica è fissata a 1 C. In questo modo, il ciclo Braunschweig può essere completato anche con la sola ricarica al capolinea. Per rendere la ricarica alle fermate più consistente, il tempo di fermata è stato raddoppiato (22 secondi) nell'architettura C. Per l'architettura A è richiesta invece una batteria di dimensioni più grandi per portare a termine il servizio, il che implica una corrente più bassa richiesta alla singola cella. Considerando che un turno

completo di 6 ore e 30 minuti, che è stato ipotizzato è composto da 10 corse, si ottiene un tempo di marcia per il turno pari a 4 ore e 02 minuti. Ipotizzando che la batteria parta completamente carica ad inizio turno, la corrente di scarica nelle ore di lavoro che ogni singola cella deve sostenere deve avere una $C\text{-rate} \leq 0.25C$ (senza tenere conto della diminuzione della capacità disponibile dovuta all'invecchiamento della batteria). Questo significa che una batteria a carica notturna deve essere circa 4 volte più grande di una batteria con ricarica di opportunità. Nelle figure Figura 1, Figura 2 e Figura 3 sono riportati gli schemi per i cicli di lavoro relativi a ciascuna architettura, ricavati tenendo conto del tempo di marcia del ciclo e delle altre ipotesi di lavoro illustrate sopra

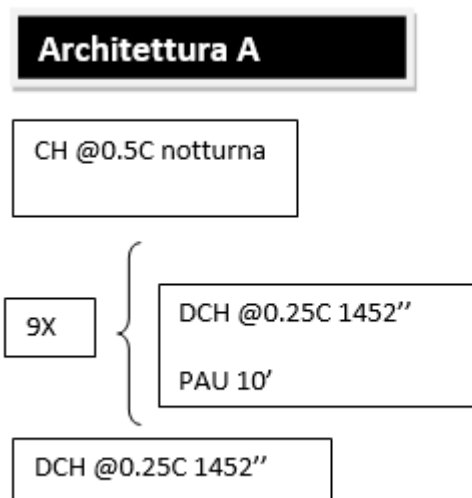


Figura 1: Schema del il ciclo di lavoro per l'architettura di ricarica A.

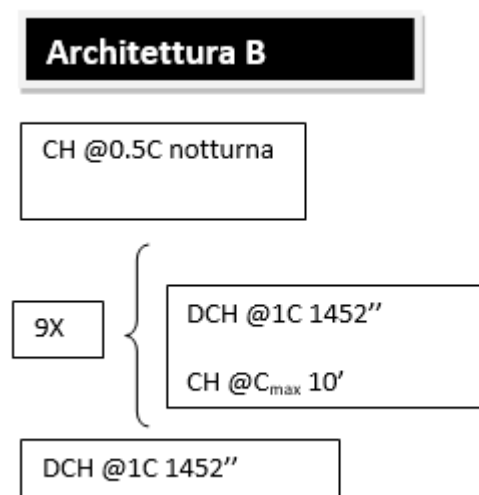


Figura 2: Schema del il ciclo di lavoro per l'architettura di ricarica B.

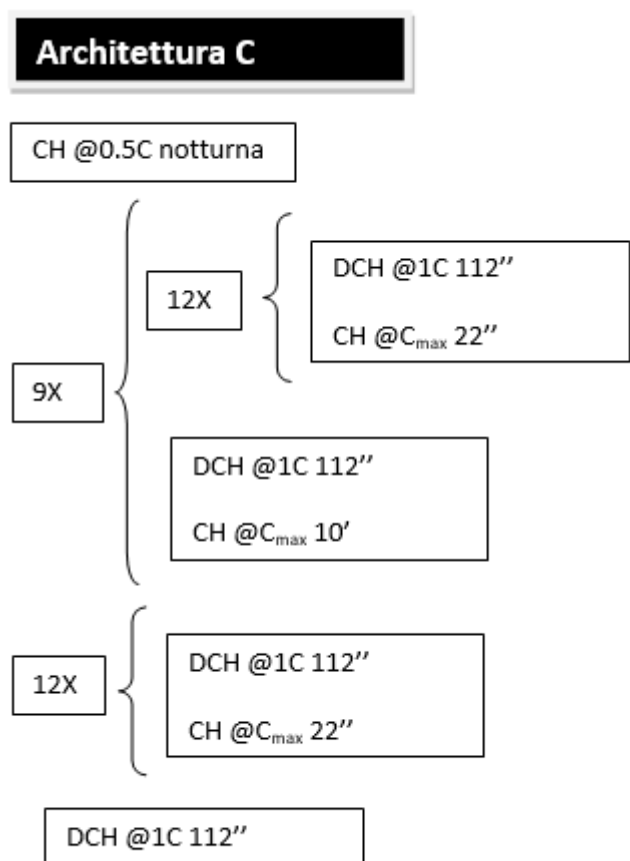


Figura 3: Schema del il ciclo di lavoro per l'architettura di ricarica C.

Nei nostri test, abbiamo assunto che la corrente di ricarica rapida è la massima accettabile dalla cella: quindi, per la ricarica rapida alle fermate e al capolinea utilizzeremo i limiti di corrente forniti dal costruttore, mentre la ricarica lenta è effettuata sempre a 0.5 C. I valori per ogni tipologia di celle sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3: Intensità delle correnti per le diverse tipologie di ricarica.

	Ricarica alle fermate e al capolinea	Ricarica al deposito
LiPo	3 C	0.5 C
LCO	1.7 C	0.5 C
LTO	4 C	0.5 C

La Tabella 4 identifica le celle (riportando la tipologia seguita dal numero assegnato al campione) e i test a cui sono state sottoposte.

Tabella 4: Corrispondenza fra batterie e test vita eseguiti

Batterie	Test vita	Inizio test
LCO1	Arch. C	Marzo 2020
LTO 8	Arch. C	Marzo 2020
LTO 9	Arch. B	Marzo 2020
LTO 10	Arch. C	Marzo 2020
LTO 11	Arch. A	Marzo 2020
LCO2	Arc. C 42 gradi	Novembre 2020
LCO3	Arch. C ²	Novembre 2020
LTO 1	Arc C 42gradi	Novembre 2020
LTO 7	Arch C 42gradi	Novembre 2020
LTO 3	Arch B 42gradi	Novembre 2020
LTO6	Arch A 42gradi	Novembre 2020
LTO 12	Arch B	Novembre 2020
LTO 13	Arch A ³	Novembre 2020

Per il primo round, i test periodici di verifica del decadimento prestazionale sono stati svolti inizialmente dopo 20 cicli di lavoro, dove ogni ciclo simula un giorno di lavoro. Poiché questo corrisponde ad un tempo di circa 1 settimana e risultava troppo frequente rispetto agli andamenti delle grandezze, è stato deciso di diradare la frequenza dei test e quindi i successivi sono fatti ogni 40 cicli di lavoro. Il test del 30/04/2020 sulla cella LCO1 è stato fatto dopo 60 cicli invece che 40. Per il round 2, i test sono avvenuti ogni 40 cicli (giorni) di invecchiamento fino al test del 8/03/2021, dopo di che i test sono stati fatti ogni 20 giorni. Le batterie LTO3 e LTO6 hanno interrotto i cicli di invecchiamento dopo il test del 14/04/2021 per raggiungimento del valore di capacità di fine vita. In Figura 4 è riportato il set-up sperimentale per la cella LCO. Il sostegno è stato creato in ENEA, così come quelli per le celle LTO, il cui set-up sperimentale è raffigurato in Figura 5.

² LCO3 stava ripetendo la prova di LCO1, ma il canale del ciclatore DIGATRON ha dato errore dopo i primi 40 cicli. La cella è stata messa a riposo per mancanza di canali disponibili e si è provveduto a riesumare le prove appena si sono resi disponibili canali di ciclatore.

³ Si è fermata per 1 mese dopo il test del 16/02, per poi riprendere il ciclo vita.

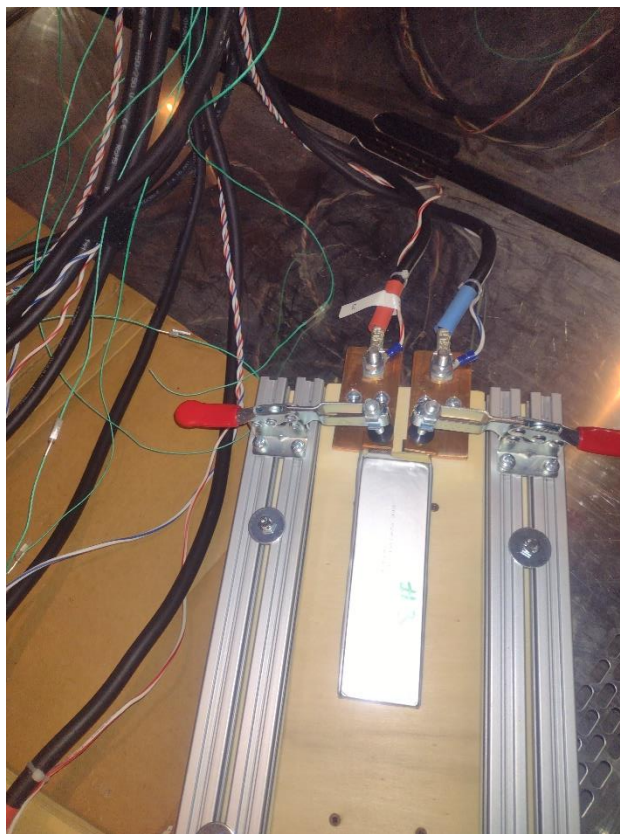


Figura 4: Set-up di prova della cella LCO

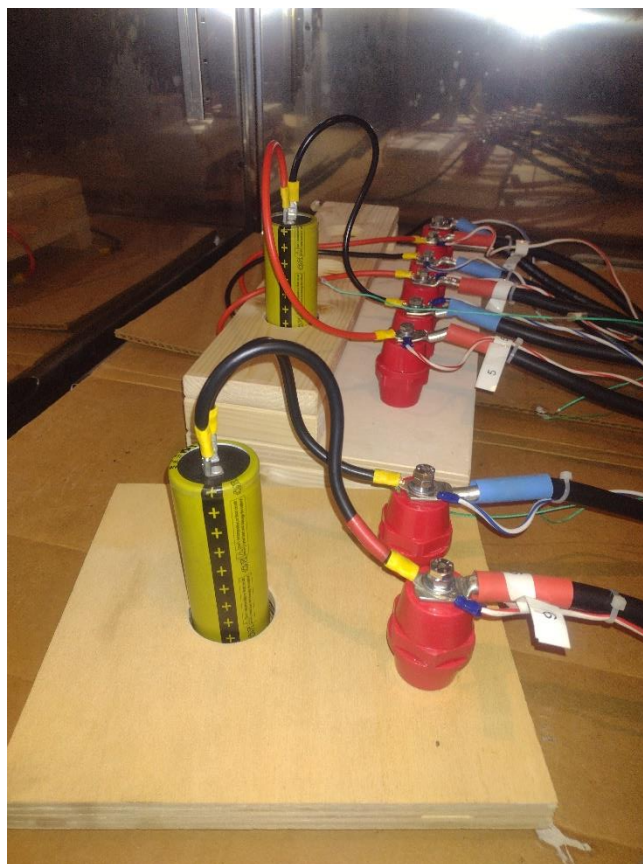


Figura 5: Set-up di prova delle celle LCO

4 Modellazione della batteria ed identificazione dei parametri

Esistono molti approcci alla modellazione delle batterie in letteratura. Alcuni approcci si basano sui fenomeni fisico-chimici che si verificano all'interno della batteria e richiedono una conoscenza approfondita dei materiali che compongono la batteria e delle loro interazioni. In altri approcci, il modello della batteria può essere visto come una scatola nera, per la quale il funzionamento del sistema è ricostruito a partire dai dati sperimentali relativi alle variabili di input e output del sistema. Un modello a scatola nera è completamente avulso dalla fisica dei processi del sistema, quali le reazioni chimiche che si verificano all'interno della batteria. Per questo motivo il modello a scatola nera trova applicazione nei casi in cui le leggi elementari costitutive del fenomeno non sono facilmente identificabili, oppure quando si ha la necessità di riprodurre in modo semplice fenomeni molto complessi. L'accuratezza del modello dipende spesso dalla quantità e dalla qualità dei dati disponibili. In generale, la scelta dei parametri di input e output dipende dalle applicazioni di interesse.

Per la modellazione del funzionamento delle batterie, gli input più generali sono la corrente (I), lo stato di carica (SOC) e la temperatura (T). L'uscita è la tensione (V), mentre i parametri di modellazione sono la tensione a circuito aperto (E_0), la capacità iniziale (C_i) e la resistenza interna (R_i) (vedi Figura 6).

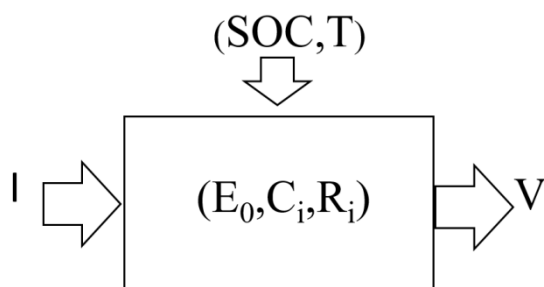


Figura 6: Modello generico di batteria.

Tuttavia, questa scelta di valori potrebbe cambiare se lo studio è finalizzato ad altri scopi, quali l'invecchiamento o la determinazione del SOC della batteria.

4.1 Modello a circuito equivalente

I modelli a circuiti equivalenti sono tra i modelli più popolari poiché mostrano un livello soddisfacente di accuratezza con una complessità inferiore rispetto ai modelli elettrochimici e tempi di simulazione significativamente più brevi.

Il circuito equivalente più semplice possibile è costituito da una sorgente di tensione ideale e da un resistore. Questo semplice sistema riproduce le caratteristiche principali di una batteria in condizione quasi stazionaria, mentre la sua precisione è molto bassa se si considerano condizioni dinamiche rapide. Aggiungendo un ramo capacità-resistenza (RC), il

modello può riprodurre gli effetti di polarizzazione della batteria e diventa più affidabile. Questi tipi di circuiti equivalenti sono chiamati "modelli di Thevenin", ed un esempio è presentato in Figura 7. Aggiungendo ulteriori reti RC al circuito equivalente, è possibile ottenere modelli più realistici, con una maggiore risoluzione.

D'altra parte, i modelli di circuiti equivalenti hanno mostrato di funzionare meglio di alcuni modelli elettrochimici semplificati in termini di accuratezza poiché tengono conto dei fenomeni di rilassamento [10].

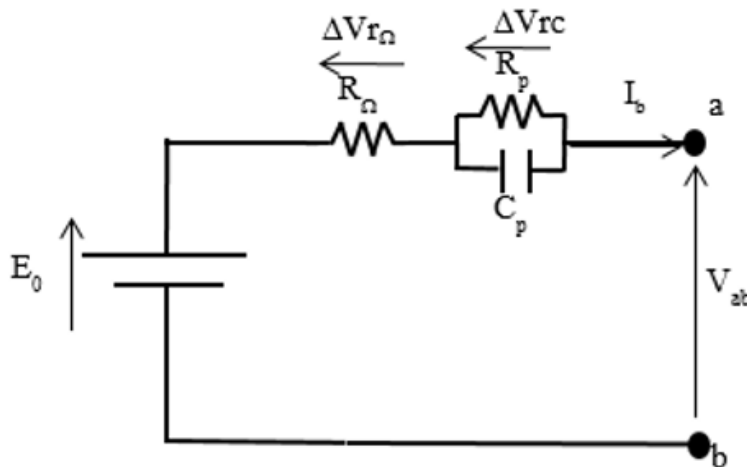


Figura 7: Modello di Thevenin per la batteria.

4.2 Identificazione dei parametri

La maggior parte dei modelli di batteria richiede ampi set di dati ottenuti con apparecchiature di laboratorio per determinarne i parametri. Tuttavia, è possibile parametrizzare un modello di circuito equivalente utilizzando le informazioni contenute nella scheda tecnica di un tipico produttore di celle agli ioni di litio commerciale.

Per determinare la forza elettromotrice E_0 , viene applicata una corrente costante per un tempo sufficientemente lungo da impostare il circuito elettrico su uno stato stazionario. A questo punto si interrompe la corrente e si misura la risposta in tensione delle batterie a tale gradino di corrente con E_0 corrispondente al valore di tensione asintotico. La corrente di ingresso e la tipica risposta in tensione sono mostrate rispettivamente nella Figura 8 (a) e (b).

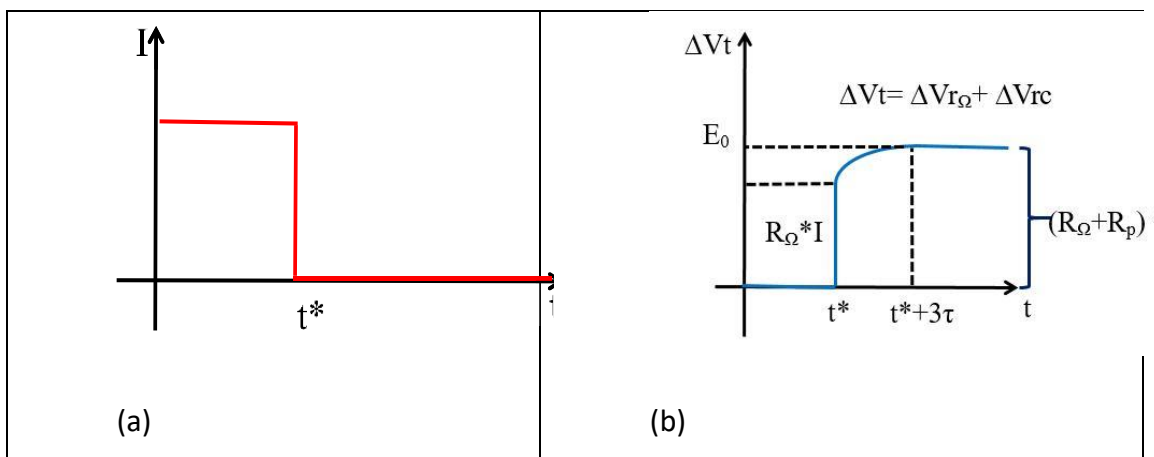


Figura 8: Corrente a scalino e risposta in tensione

Dall'analisi della risposta in tensione al gradino di corrente è possibile estrarre i parametri del circuito equivalente. La resistenza interna è calcolata come il rapporto tra la caduta di tensione e l'ampiezza del gradino di corrente. Nel potenziale calo si possono identificare due tempi. La prima caduta di potenziale è dovuta alla parte resistiva del circuito R_Ω , mentre la seconda fase è dovuta ai fenomeni di rilassamento R_p . Il valore del condensatore C_p è calcolato dalla costante di tempo di rilassamento $\tau = R_p C_p$ assumendo che il tempo di estinzione del transiente sia di circa 3τ .

Esistono molti metodi per calcolare la resistenza interna della batteria in funzione del SOC [7]. La resistenza interna viene solitamente calcolata da più impulsi di scarica / carica a diversi SOC. In questo modo si ottiene la resistenza interna dipendente dal SOC. A seconda della durata della misurazione della tensione nell'impulso, il gradiente rappresenterà un fenomeno tra la pura resistenza ohmica R_Ω (millisecondi) e la resistenza totale della cella (secondi) ($R_\Omega + R_p$). Il profilo del test di resistenza interna applicato a una cella è mostrato nella Figura 9 per la cella LCO1.

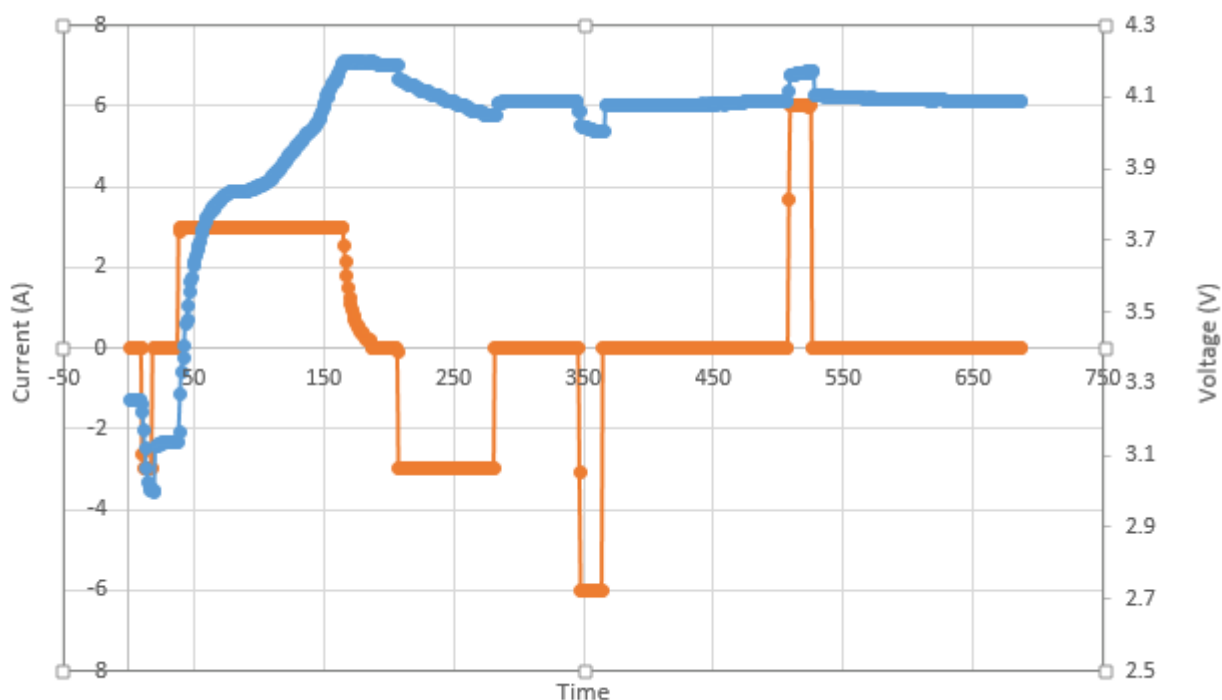


Figura 9: Profilo di tensione (blu) e corrente (rosso) per il test di misura della resistenza interna.

La procedura di test viene eseguita in camera climatica alla temperatura di 20°C.

Il test di misura della capacità consiste nel misurare il valore della capacità, dopo una pausa di stabilizzazione termica, per la cella sottoposta ad un ciclo standard. La cella viene scaricata CC a $I=0,5C$ e in seguito sottoposta ad una carica CC-CV a $I=0,5C$ fino a SOC=100%. La procedura è ripetuta per una corrente di 1C. Ognuno di questi processi è intervallato da pause opportunamente calibrate. Il test viene ripetuto due volte ad ogni sessione di misurazione. Le apparecchiature utilizzate e le loro principali caratteristiche sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5: Apparecchiature sperimentali utilizzate

Tipologia	Marca e modello	Note	Rating
Ciclatore	DIGATRON 80V	8 Canali indipendenti	V=0-100V I=50A
Camera climatica	Angelantoni EOS 1000	Vol = 1000 l Dimensioni: 1,0m x 1,0m x 1,0m	-40°C, +180°C; U.R. 15-98%

I parametri di capacità e di resistenza interna sono l'oggetto della nostra indagine ai fini dell'identificazione degli effetti della ricarica rapida.

5 Effetti della ricarica rapida sulla batteria: evidenze sperimentali

Sebbene la ricarica rapida sia considerata una possibilità per ridurre l'ansia da autonomia e aumentare la diffusione dei veicoli elettrici, gli effetti sulla batteria sono molteplici [8].

Il più importante è la placcatura del litio, che consiste nella deposizione di litio metallico o composti di litio nella struttura porosa dell'anodo quando questo è composta da grafite e che può essere particolarmente grave a basse temperature e per batterie di alta potenza [11]. Gli studi sono concentrati sulle batterie con anodo al litio perché queste sono attualmente le più diffuse. Le alti correnti aumentano la probabilità di placcatura del litio a causa della piccola differenza tra il potenziale di placcatura al litio e il potenziale operativo della grafite. La placcatura del litio riduce la quantità di litio disponibile, riducendo così la capacità, e quindi la durata di vita, della batteria. Tra le strategie suggerite per mantenere le prestazioni e la durata previste della batteria quando si utilizza la carica rapida, ci sono la temperatura elevata durante la ricarica rapida, e l'uso di diversi protocolli di ricarica, che variano la tensione di carica, il profilo della corrente di carica, ecc. Inoltre, il rischio di placcatura al litio durante la carica aumenta in modo significativo con la diminuzione delle temperature, influenzando sul mantenimento della capacità. Il valore di soglia della temperatura al di sotto della quale diventa probabile la placcatura al litio dipende da molti fattori, inclusi i parametri della cella, l'età e l'intensità della corrente (C-rate), ma può instaurarsi già a 25 °C e anche a temperature più alte quando vengono utilizzate celle ad alta densità di energia [6] [11].

Poiché numerosi studi hanno esplorato il ruolo della degradazione del catodo e della crescita dello strato di interfase elettrolitica catodica (CEI) concludendo che questi processi, sebbene importanti, generalmente non limitano la velocità per sistemi di tipo Li-ionici, le attenzioni degli studiosi si sono concentrate sui processi che avvengono all'anodo durante la carica. La crescita della "solid electrolyte interphase" (SEI) all'interfaccia anodo / elettrolita è una dei principali meccanismi di degradazione nelle celle agli ioni di litio nella maggior parte delle condizioni dei cicli. La crescita della SEI aumenta l'impedenza di cella e diminuisce la sua potenza. Inoltre, il litio consumato dalla SEI non è recuperabile, e questo porta ad una diminuzione della capacità.

All'anodo, il litio metallico può iniziare a depositarsi sulla superficie della grafite in determinate condizioni durante la carica. Ciò può derivare dalla mancanza di siti di intercalazione accessibili all'interno dell'elettrodo se il litio raggiunge la superficie quando la concentrazione superficiale è già elevata. In determinate circostanze, il litio può continuare a depositarsi preferenzialmente dove esistono già depositi, formando strutture aghiformi note come dendriti che presentano un rischio di perforare il separatore e causare un cortocircuito. Poiché la cella viene ciclata ripetutamente, i dendriti possono anche rompersi e disconnettersi elettricamente dall'anodo, riducendo la quantità di litio riciclabile. Tuttavia, anche la placcatura al litio relativamente uniforme rimuove una quantità significativamente maggiore di litio dalla disponibilità attiva rispetto alla tipica formazione di strati della SEI sulla grafite, portando a notevoli perdite di capacità. I fattori che influenzano la deposizione di litio e le strutture risultanti includono velocità di diffusione del litio all'interno dell'anodo, il limitato trasporto di ioni nell'elettrolita che porta a gradienti di concentrazione e le reazioni alle

interfacce elettrodo / elettrolita [12]. Poiché la placcatura del litio avviene con anodi di grafite, la ricerca si è concentrata su materiali anodici alternativi, anche se al momento la gran parte della mole di dati sugli effetti della ricarica rapida riguardano la grafite.

Un'analisi condotta su alcune celle ad alta energia prismatiche agli ioni di litio NMC / grafite da 25 Ah condotta da Mussa et al. [13] ha mostrato che le risposte delle batterie a sollecitazioni di ricarica rapida diverse (da 1C a 4 C) non presentano tendenze di invecchiamento in funzione della corrente chiaramente individuabili, ma piuttosto ci sono meccanismi diversi che dominano il degrado della batteria a seconda della corrente applicata. Sebbene i processi di invecchiamento siano più veloci a 3 e 4 C di carica, i processi sottostanti sono diversi: a 3C la placcatura di litio è accelerata, mentre a 4C prevale lo sviluppo di gas causata dall'esfoliazione della grafite che aumenta l'impedenza in modo significativo. Le analisi post-mortem delle celle mostrano invece la rottura delle particelle indipendentemente dalla velocità di carica utilizzata per il ciclo. La difficoltà di individuare in modo univoco la correlazione tra stress e risposta in termini di degrado delle batterie è dimostrata pure da altri autori, anche rispetto alle grandi differenze tra le diverse tecnologie [11].

5.1 LCO-grafite

In questa sezione presentiamo i risultati relativi alle celle di tipo LCO con anodo di grafite. Queste celle sono state sottoposte all'invecchiamento per il solo protocollo di architettura C. La variabilità della capacità iniziale delle celle analizzate è di circa 2%.

In Figura 10 sono riportati gli andamenti delle capacità relative, definite come la capacità misurata ad ogni test divisa per la capacità iniziale misurata dopo la formazione della cella, per la cella LCO1, ciclata a 25 gradi, e la cella LCO2, ciclata a 42 gradi. Come è possibile notare, la cella ciclata a 42 gradi mostra un degrado molto più rapido della capacità.

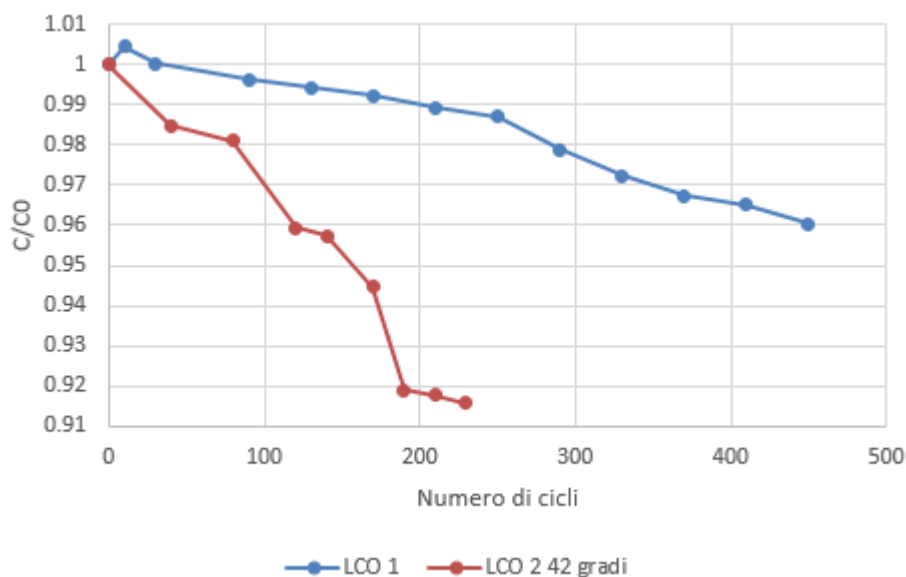


Figura 10: Andamento della capacità relativa in funzione del numero di cicli per le celle LCO1 e LCO2.

Si può notare inoltre una specie di inizio di plateau nella parte finale della curva della LCO2. Un andamento simile è stato rilevato anche da Gao et al., [13], che hanno trovato che la capacità

diminuisce inizialmente con una pendenza che dipende dalla corrente applicata, per poi appiattirsi nella fase centrale e di nuovo scendere con una pendenza maggiore nella fase finale.

Il diagramma dell'incremento della resistenza in funzione della perdita incrementale di capacità è stato proposto come un metodo per individuare la presenza di placcatura del litio [15]. In effetti, questo diagramma rivela che la placcatura al litio influenza principalmente il tasso di diminuzione della capacità mentre ha un effetto minore sulla velocità di aumento dell'impedenza, a causa della maggiore conduttività del litio metallico rispetto al SEI. Si possono quindi distinguere due modalità di invecchiamento: una dominata dalla placcatura del litio, con un tasso inferiore di aumento dell'impedenza ma alto tasso di perdita della capacità ("Modalità di invecchiamento 2"), e l'altra dominata dalla crescita SEI, con un più alto tasso di aumento dell'impedenza e meno evidente diminuzione della capacità ("Modalità invecchiamento 1"). In Figura 11 riportiamo il diagramma per le celle LCO.

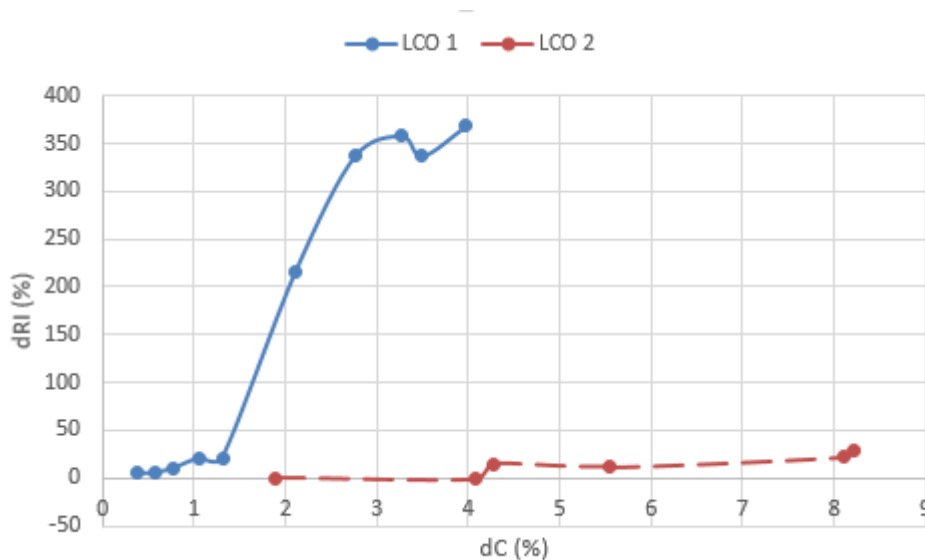


Figura 11: Diagramma dell'incremento della resistenza interna in funzione dell'incremento della capacità per le celle LCO

L'andamento del diagramma dell'incremento percentuale della capacità rispetto all'incremento percentuale della resistenza per le celle LCO ciclata a temperatura bassa (LCO1) e alta (LCO2) mostrano un diverso tipo di invecchiamento che tuttavia è in contrasto con quanto ci si aspetterebbe: infatti, la cella LCO1 mostra un invecchiamento di tipo 1, mentre la LCO2 mostra un invecchiamento di tipo 2 [15]. Questo è in contrasto con il fatto che la placcatura di litio è favorita a temperature più basse. Questa anomalia è ulteriormente confermata dall'andamento della resistenza interna all'aumentare del numero di cicli. Il grafico di questa grandezza è riportato in Figura 12, dove la linea continua riproduce l'andamento della R_i della LCO1 calcolata a profondità di scarica (DOD) pari a 20% e 80%, in fase di carica (CH) e scarica (DCH). Le curve tratteggiate riportano le analoghe grandezze per la cella LCO2. Analizzando l'andamento delle resistenze interne all'aumentare del numero di cicli si nota una marcata differenza fra le due celle, con una resistenza

interna molto più alta per la cella LCO2, che mostra anche un andamento anomalo in quanto sembra diminuire con l'aumentare del numero di cicli, dopo una fase sostanzialmente stabile. Al meglio della conoscenza degli autori, questo andamento non è stato riportato in letteratura e merita un approfondimento con ulteriori prove.

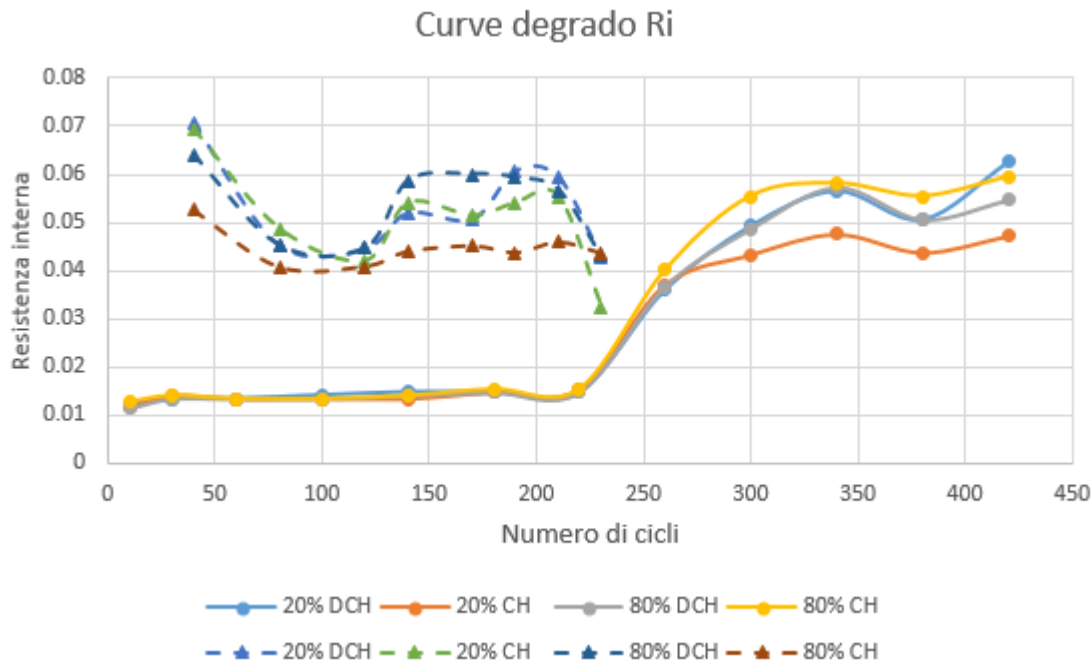


Figura 12: Andamento della resistenza interna per LCO1 (linea continua) e LCO2 (linea tratteggiata).

Incrociando i dati ottenuti per l'andamento della capacità (Figura 10) e per la resistenza (Figura 12) si può tentare di interpretare l'andamento della curva "dRi vs dC" come imputabile al fatto che la resistenza interna della cella LCO2 resti sostanzialmente costante (in una porzione di regione dove anche la resistenza interna della cella LCO1 rimane sostanzialmente invariata) a fronte di una forte diminuzione della capacità. Di contro, la cella LCO1 mostra il tipico andamento delle celle con grafite all'anodo, in cui si ha un'impennata repentina nel valore della resistenza interna, con relativa piccola perdita di capacità [16]. Anche in Gao, et al., [13] è riscontrato un aumento molto più rapido della resistenza interna dopo un dato numero di cicli. Questo comportamento viene attribuito dagli autori alla diminuzione della capacità di accettazione della carica a causa dell'invecchiamento. La ricarica a una corrente elevata accelera il degrado delle prestazioni cinetiche della batteria.

In Figura 13 riportiamo la resistenza interna della cella LCO1 in carica e scarica in funzione del DOD, per diversi stadi di invecchiamento.

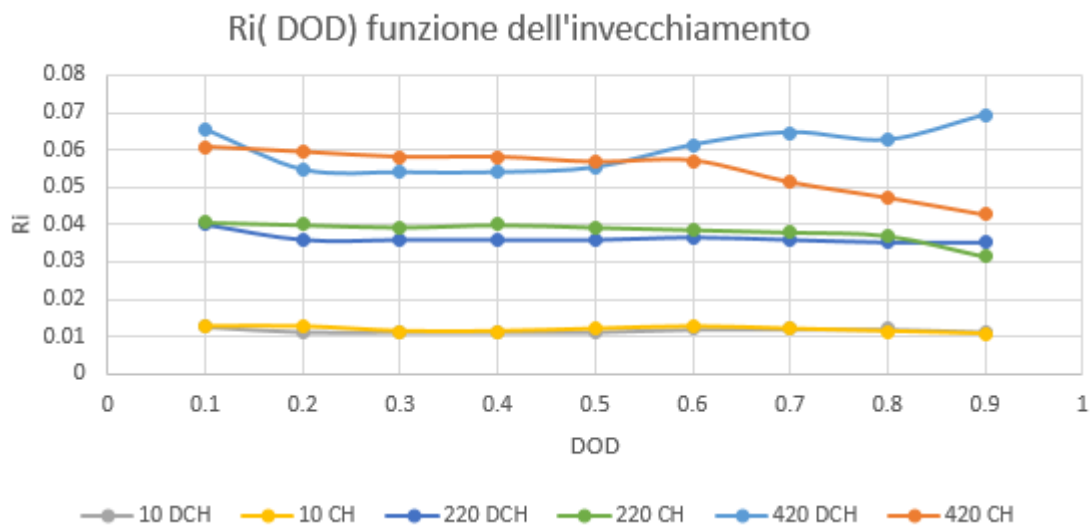


Figura 13: Resistenza interna in funzione della profondità di scarica per la cella LCO1

È interessante notare che ad inizio vita, le resistenze in carica e in scarica sono praticamente coincidenti, mentre il loro comportamento cambia in maniera diversa man mano che invecchiano. La resistenza interna della cella LCO2 presenta un comportamento molto meno definito anche rispetto alla profondità di scarica e al suo andamento rispetto all'invecchiamento, come è possibile vedere in Figura 14, dove non è possibile rilevare un pattern definito per i trend di resistenza in carica e scarica.

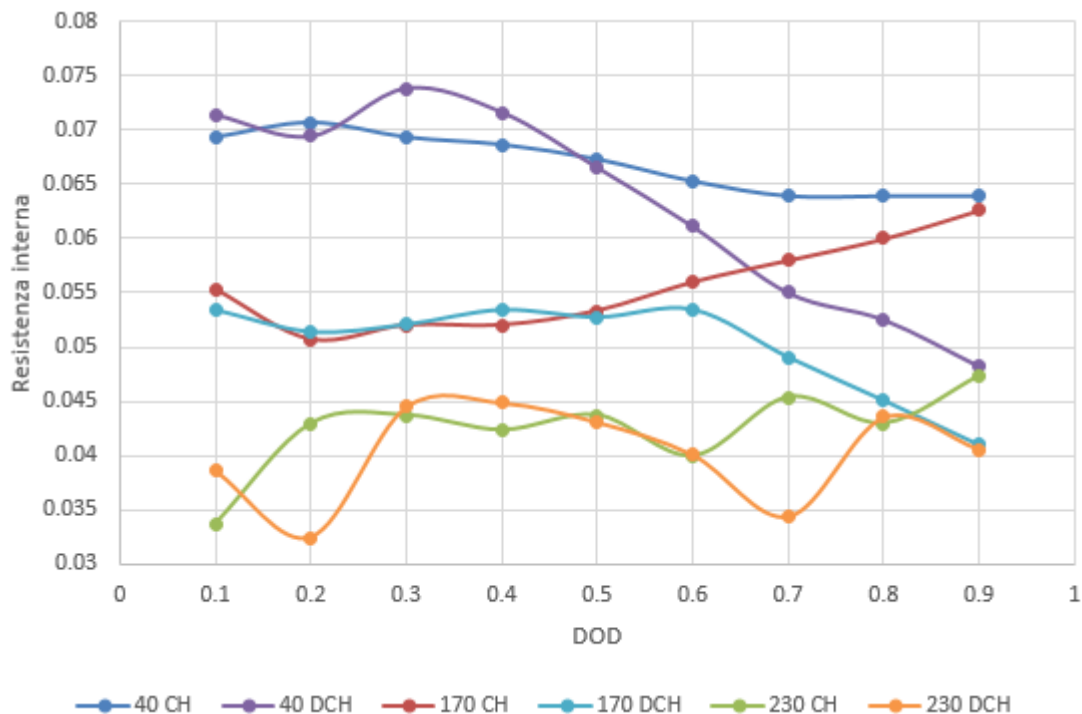


Figura 14: Resistenza interna in funzione della profondità di scarica per la cella LCO2 a diversi numeri di cicli eseguiti.

La maggior parte delle informazioni sulle prestazioni degli elettrodi si ottengono confrontando l'elettrodo con sistemi elettrochimici ben definiti, in cui l'elettrodo di riferimento riesce a mantenere la tensione costante durante la riduzione e l'ossidazione. Per le celle confezionate è tuttavia impossibile introdurre degli elettrodi di riferimento senza compromettere l'integrità della batteria. Estrarre i dati relativi ai singoli elettrodi partendo dalle misure sulle celle intere è un compito arduo, poiché il potenziale di entrambi gli elettrodi varia con il contenuto di litio contemporaneamente, e i dati contengono informazioni termodinamiche da entrambi gli elettrodi. Per cercare di separare le informazioni dei singoli elettrodi, è possibile utilizzare la curva differenziale di capacità dQ/dV o la curva differenziale di tensione dV/dQ . [17] La principale differenza tra le due derivate è che i picchi nella curva dV/dQ rappresentano transizioni di fase, mentre i picchi nella curva dQ/dV rappresentano equilibri di fase. Una delle ragioni per preferire la curva differenziale di tensione rispetto a quella di carica risiede nel fatto che dV può essere zero, ad esempio, in una regione di equilibrio fra due fasi, mentre dQ è sempre diverso da zero nelle fasi di carica e scarica. Inoltre, la tensione di cella è data dalla differenza fra la tensione di catodo e di anodo ($V_{cella} = V_{catodo} - V_{anodo}$), per cui il contributo dei due elettrodi è linearmente sovrapponibile anche nella derivata, cosa che non vale per la derivata della carica rispetto alla tensione. Anche se i picchi presenti nella curva dV/dQ non sono immediatamente attribuibili ad uno degli elettrodi, senza avere il riscontro della stessa curva ottenuta per ciascuno dei due separatamente, si possono comunque estrarre delle informazioni dal confronto delle curve per diverse celle. Inoltre, faremo riferimento a quanto riportato nel lavoro di Bloom et al. [17], che hanno analizzato delle celle LCO-grafite di tipo 18650, per tentare di interpretare qualitativamente gli andamenti delle curve.

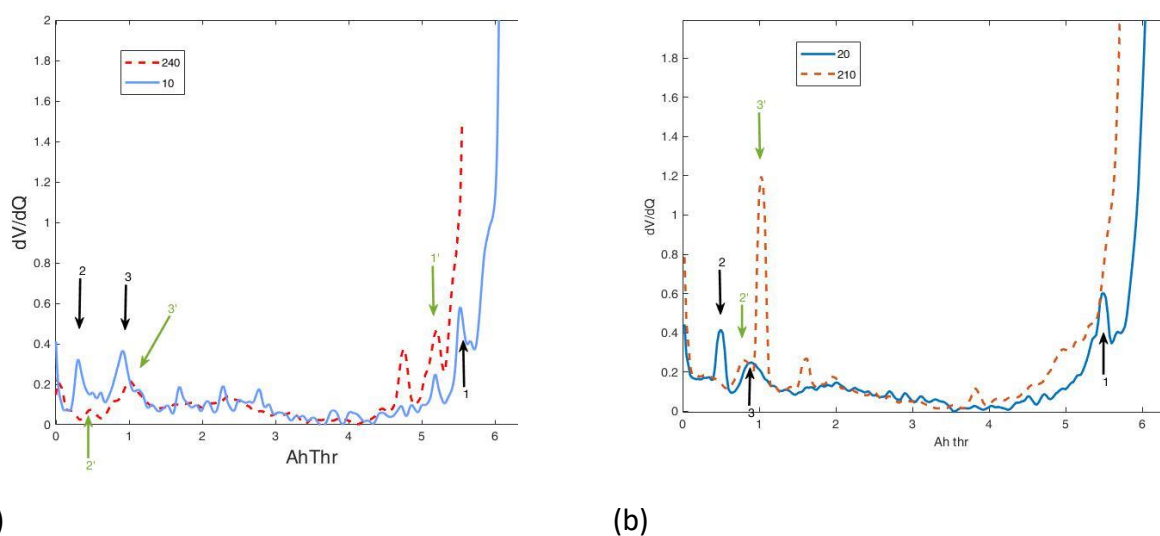


Figura 15: Curve differenziali di tensione per le celle LCO 1 (a) e LCO 2 (b)

Nella Figura 15 è riportato l'andamento della curva differenziale di tensione per le celle LCO 1 (a) e LCO 2 (b), che sono state invecchiate secondo l'architettura C. Le curve sono state ottenute dai dati

di carica e scarica a 0.5C. Per diminuire il rumore, dovuto anche al rate di corrente relativamente alto, i dati della tensione in funzione della carica estratta sono stati mediati sulle diverse misure effettuate. Per farlo, viene applicata una interpolazione di tipo spline con MatLab ai dati grezzi. Le curve di interpolazione sono quindi usate per mediare le misure su un set di punti e il risultato è successivamente sottoposto ad una operazione di smoothing.

Le curve di inizio vita (linea solida blu) sono piuttosto simili, anche se la LCO 1 è più rumorosa. Le curve dopo l'invecchiamento (dopo 240 cicli per la LCO1 e dopo 210 cicli per la LCO2) si differenziano sostanzialmente, a parte il fatto che la curva si "stringe" lungo l'ascissa, a causa della ridotta capacità della cella. Di più difficile interpretazione sono i picchi, soprattutto per la presenza del rumore. Sebbene non possiamo essere sicuri che i picchi 2 e 3 (freccie nere) evolvano in 2' e 3' (freccie verdi), possiamo notare la presenza di un picco molto pronunciato per LCO2 verso valori piccoli di carica estratta (ovvero, per valori alti del SOC). Viceversa, il picco 1 per piccoli SOC scompare, forse assorbito dalla curva di salita in prossimità di SOC=0.

Secondo quanto riportato nell'articolo di Bloom et al. [17], se si verificano reazioni collaterali al catodo, nella parte finale della scarica possono emergere nuovi picchi mentre i picchi iniziali dovuti all'anodo possono scomparire. L'opposto sarebbe vero nella parte superiore della carica. Viceversa, se si verificassero reazioni indesiderate all'anodo rispetto al fondo della scarica, potrebbero apparire nuovi picchi dell'anodo e i picchi iniziali del catodo scomparirebbero. Ancora una volta, l'opposto sarebbe vero nella parte superiore della carica. Non avendo le curve di "mezza-cella" per l'anodo e il catodo, possiamo solo ipotizzare che a fine scarica avvengono reazioni al catodo più spiccate nel caso di alte temperature.

Incrociando i risultati ottenuti possiamo dire che alcuni parametri della cella LCO2 hanno degli andamenti che si discostano da quelli attesi. Ulteriori dati sarebbero necessari per approfondire il comportamento di queste celle.

5.2 LCO-LTO

La ricerca di elettroliti ed elettrodi con capacità elevate che possono anche essere idonei alla ricarica rapida è uno dei temi più attuali nello sviluppo delle batterie, in particolare per quanto riguarda i materiali anodici, visto che la maggior parte dei fenomeni di degrado nella ricarica rapida riguardano la grafite. Le alternative a base di carbonio (grafite, nanotubi di carbonio, grafene o ossidi di grafene), a base di metalli compositi (TiO_2 , ossido di titanio di litio (LTO), MnO , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO) e compositi di leghe (come composti a base di Si e Sn), sono stati studiati con un certo successo. In effetti, gli anodi di grafite convenzionali sono caratterizzati da potenziali molto vicini al potenziale della formazione Li / Li^+ , il che li rende desiderabili per massimizzare la densità energetica cellulare, ma d'altra parte li espone particolarmente alla placcatura al litio. I materiali a base di titanato di litio (LTO) sono molto adatti ad essere utilizzati per batterie capaci di una ricarica estremamente rapida con lunga durata per il fatto che non presentano placcatura al litio o la formazione dello strato di SEI, ma sono limitati dal loro elevato potenziale operativo che limita la tensione di cella e la densità di energia.

Nel presente lavoro abbiamo analizzato delle celle commerciali con anodo costituito da ossido titanato di litio e catodo con ossido di litio e cobalto (LTO-LCO). La variabilità della capacità iniziale fra le celle analizzate è di circa il 6%.

In Figura 16 sono riportate l'andamento delle curve della capacità relativa in funzione del numero di cicli effettuati. Le curve mostrano un andamento piuttosto lineare, come è possibile rilevare confrontandole con le curve di tendenza riportate (linee tratteggiate). Tuttavia, il loro andamento in funzione dell'architettura del protocollo di invecchiamento non mostra una ben definita correlazione e sembrano tutte ricadere in uno stesso trend, in cui lo scostamento è dovuto alla variabilità del processo di produzione. È da notare che la cella LTO8, sottoposta al protocollo dell'architettura C (con il numero di ricariche maggiori), mostra una perdita di capacità molto più lenta rispetto alle altre celle, compresa la LTO10 sottoposta allo stesso stress.

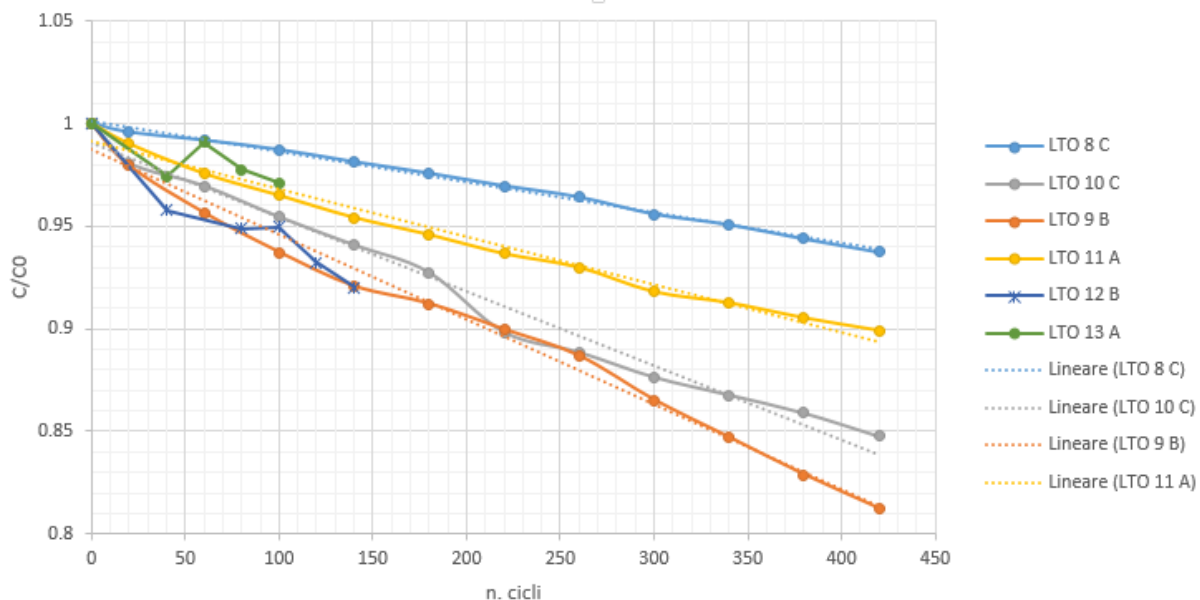


Figura 16: Andamento della capacità delle celle LTO sottoposte ad invecchiamento a 25 gradi.

Più in generale, la perdita di capacità è molto più marcata rispetto alle celle grafite-LCO (riportata in Figura 10), contrariamente a quanto ci si aspetta per le celle LTO. Ancora più marcato è la velocità di diminuzione della capacità quando le celle vengono invecchiate a 42 gradi, come è evidente dalle curve riportate in Figura 17. Anche in questo caso, le curve non appaiono avere una spiccata dipendenza dall'architettura di invecchiamento. Solamente la cella LTO3 sembra scostarsi in maniera netta dalle altre. In effetti, al termine delle prove, questa cella ha mostrato un piccolo rigonfiamento che non era presente nelle altre celle, che potrebbe far pensare ad un anomalo sviluppo di gas nella cella.

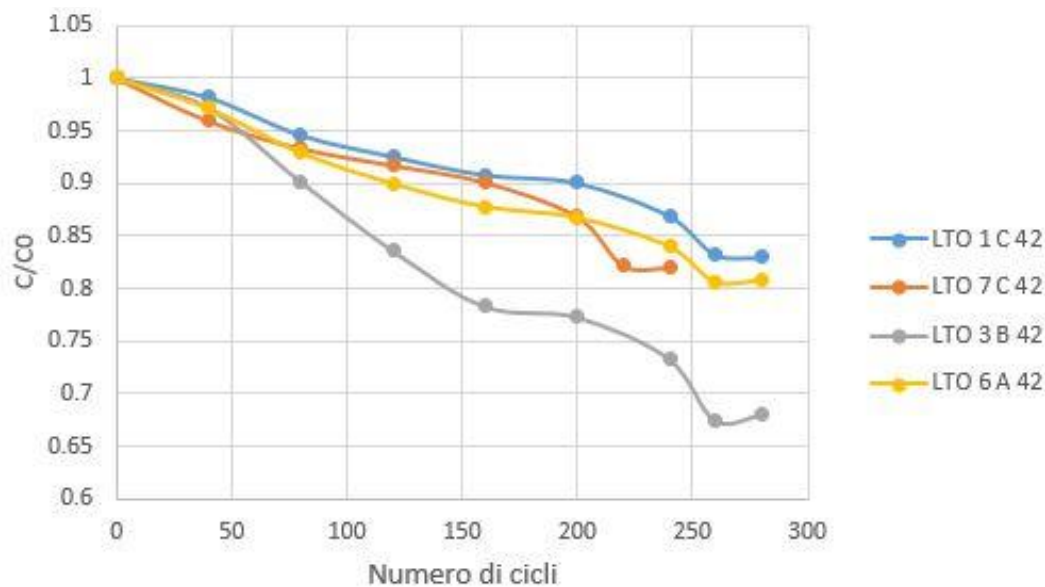


Figura 17: Curva di degrado della capacità delle celle LTO sottoposte ad invecchiamento a 42 gradi.

Analizzando le resistenze interne, si nota una sostanziale omogeneità tra le celle. A titolo di esempio, in Figura 18 è riportato l'andamento della resistenza interna, misurata a DOD pari a 20%, per le celle invecchiate secondo l'architettura C, a 25 e 42 gradi. Per tutte le resistenze, ad eccezione di quella misurata in carica per la cella LTO8, non si evidenzia un aumento del valore all'aumentare del numero di cicli. Anche per la cella che mostra un aumento della resistenza, non si evidenzia la repentina crescita che si è rilevata nel caso della cella LCO-grafite. È interessante notare che l'unica cella LTO che mostra un aumento della capacità interna (in fase di carica) è quella che ha avuto la migliore tenuta della capacità.

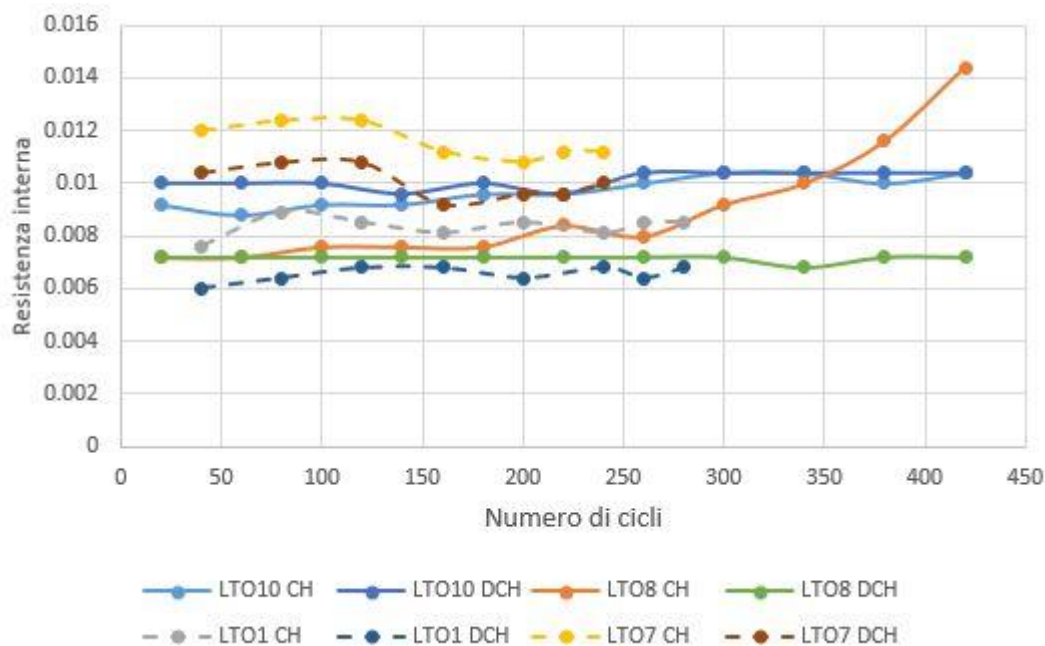


Figura 18: Andamento della resistenza interna a DOD=20% in funzione del numero di cicli per le celle invecchiate con architettura C a diverse temperature.

Anche la resistenza interna misurata per il DOD pari a 80%, riportata in Figura 19 per celle invecchiate con la stessa architettura (C) a temperature diverse, e in Figura 20 per celle invecchiate alla stessa temperatura (42 gradi) ma con due architetture diverse (A e C), conferma l'ipotesi che la carica rapida e la temperatura non producano effetti significativi su questa grandezza.

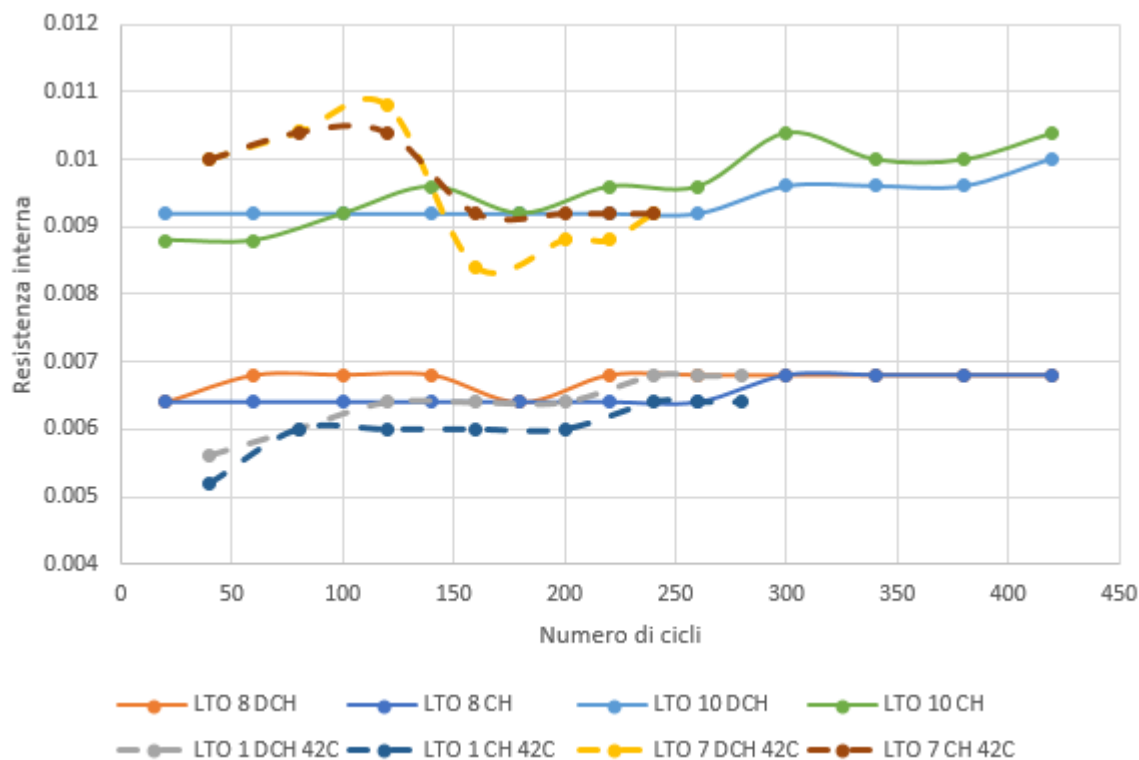


Figura 19: Andamento della resistenza interna a DOD=80% in funzione del numero di cicli per le celle invecchiate con architettura C a diverse temperature.

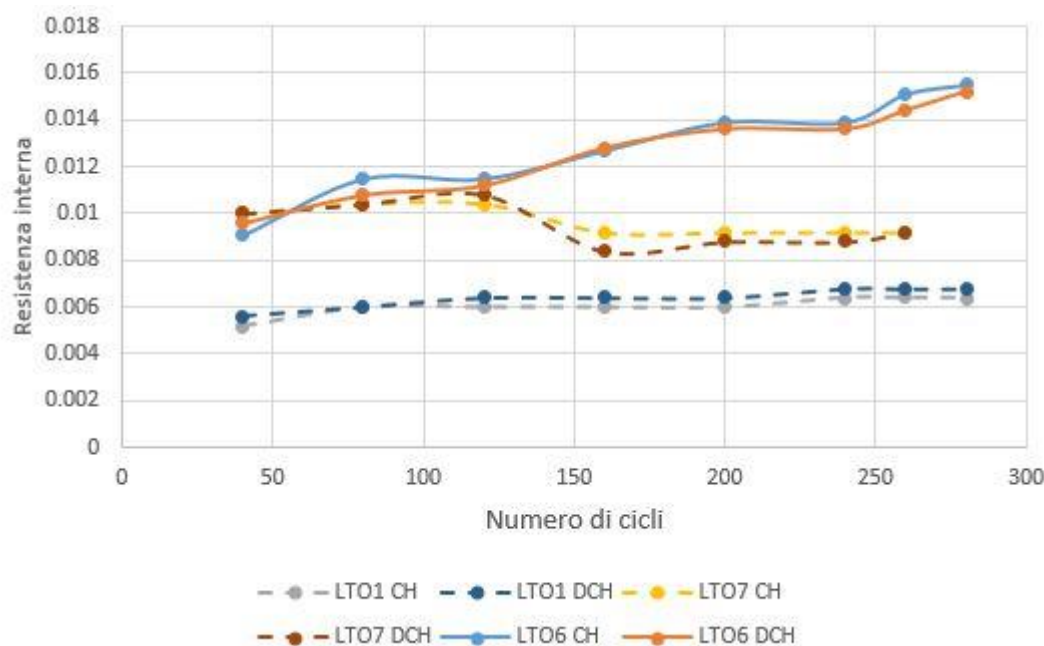


Figura 20: Andamento della resistenza interna a DOD=80% in funzione del numero di cicli per le celle invecchiate con diverse architetture, a 42 gradi.

Anche l'andamento della resistenza interna sembra sostanzialmente non influenzato dall'architettura di ricarica a cui la cella è sottoposta. Infatti, i valori di resistenza ricadono sostanzialmente tutti all'interno di un range che sembra determinato più dagli errori di misura (che per il ciclatore DIGATRON sono pari a 1 e-3 V 1 e-3 A) e di variabilità di costruzione che dalle condizioni di invecchiamento.

Nella sezione precedente è stata introdotta la relazione fra incremento della resistenza in funzione dell'incremento del degrado della capacità per cercare di identificare la modalità di invecchiamento delle batterie. In Figura 21 riportiamo la curva per le batterie LTO. L'andamento della cella 3 (Arch B 42 gradi) e, in misura minore, della 11 (Arch. C) si discostano da quelli delle altre celle. Tuttavia, confrontando con le analoghe curve riportate per le celle LCO (Figura 22), si può vedere che le LTO ricadono nella modalità di invecchiamento 2, secondo la classificazione già discussa nel paragrafo precedente, ed indipendentemente dalla temperatura di invecchiamento. Tuttavia, è apparso in letteratura che la placcatura al litio non si verifica all'anodo di LTO, quindi le due modalità si devono probabilmente ricondurre a cause diverse in questo caso.

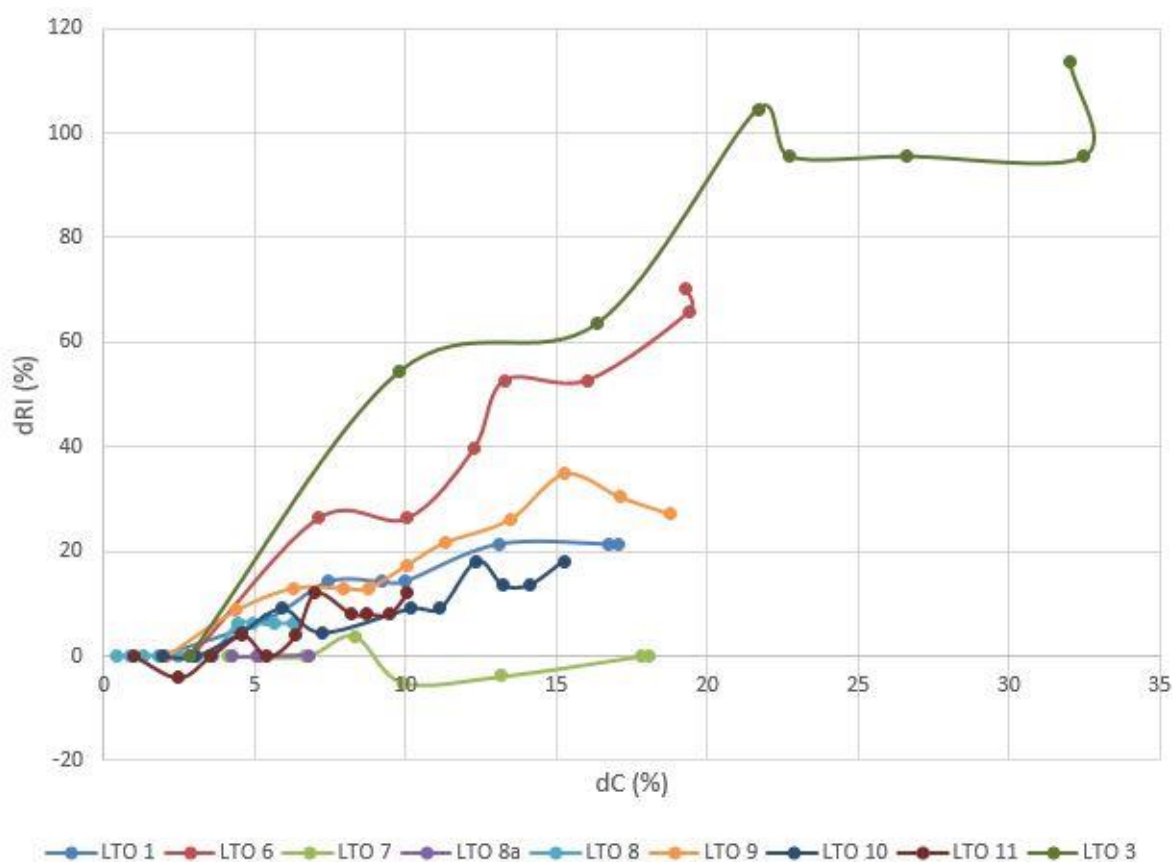


Figura 21: Incremento della resistenza interna in funzione dell'incremento della capacità per le celle LTO

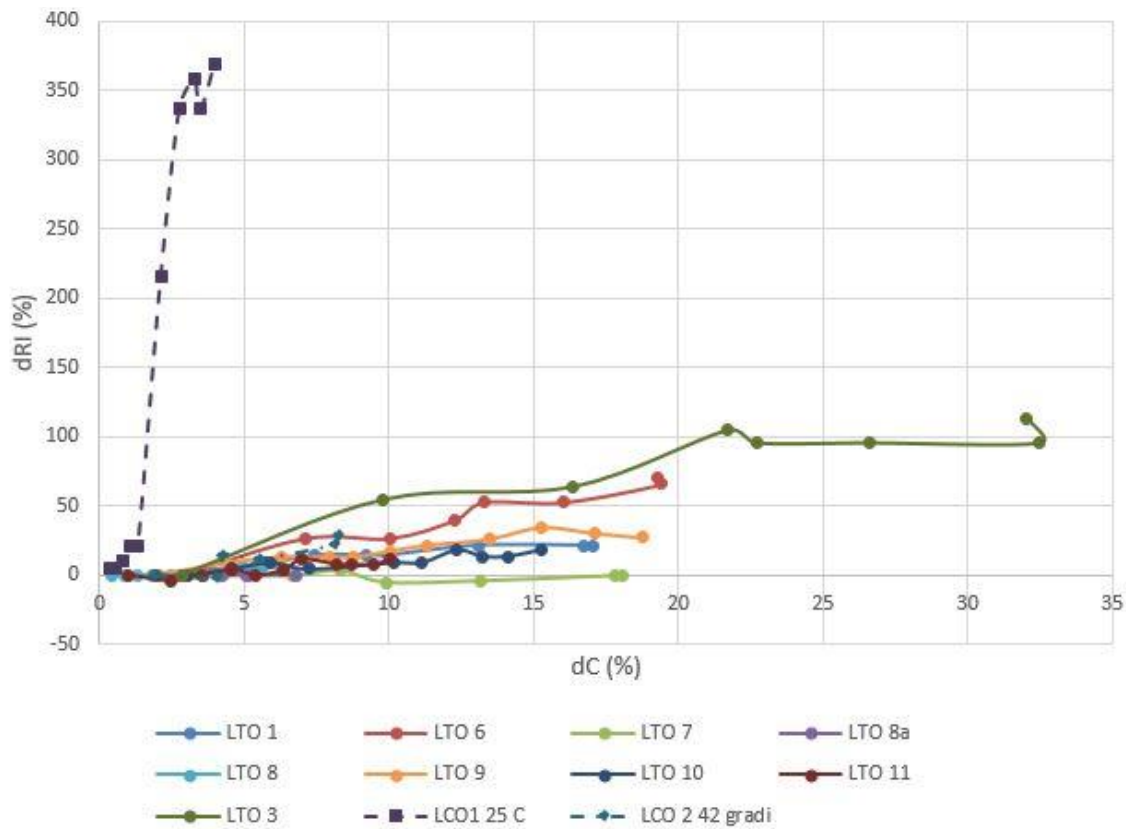
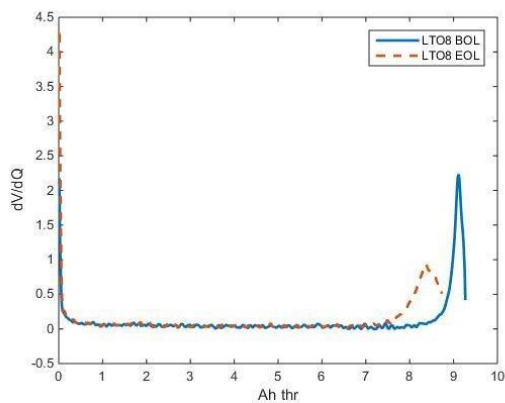
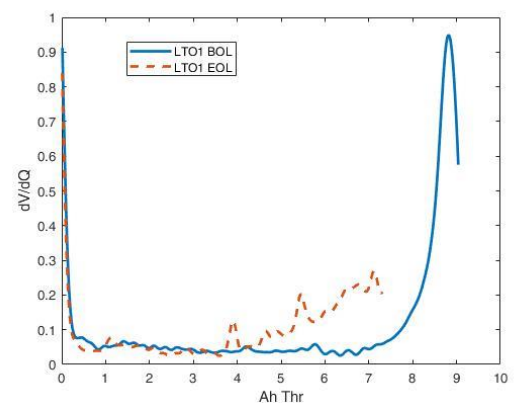


Figura 22: Confronto della curve di incremento della resistenza interna in funzione dell'incremento della capacità per le celle LTO e LCO.

Per completare l'analisi, abbiamo considerato anche le curve del differenziale di potenziale, ottenute dai dati sulla carica-scarica a 0.5 C che sono stati sottoposti alla procedura già illustrata nel precedente paragrafo per le celle LCO. Abbiamo scelto le celle LTO che hanno eseguito gli stessi cicli delle LCO: LTO 8 e LTO10 a 25 gradi, e LTO1 e LTO7 a 42 gradi e riportato le curve in Figura 23 (a), (c) e (b), (d), rispettivamente.



(a)



(b)

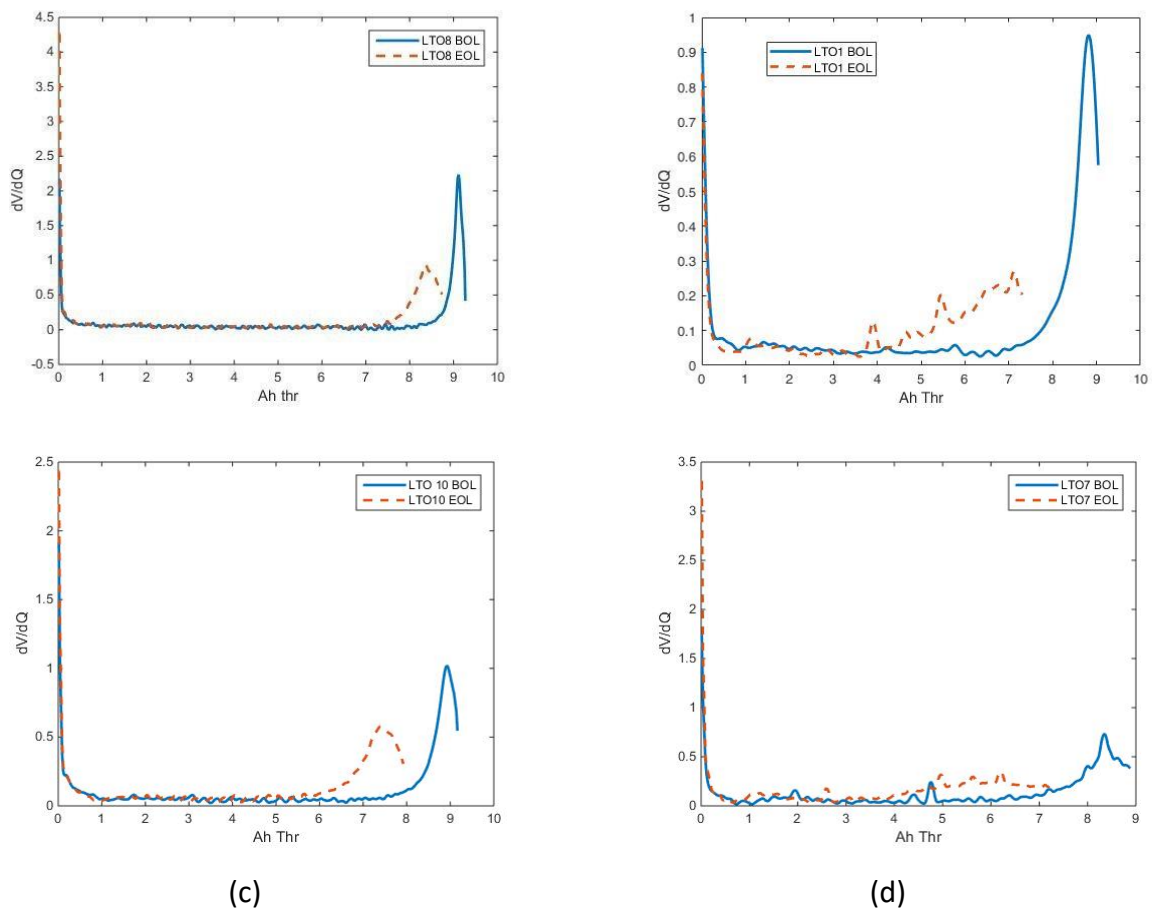
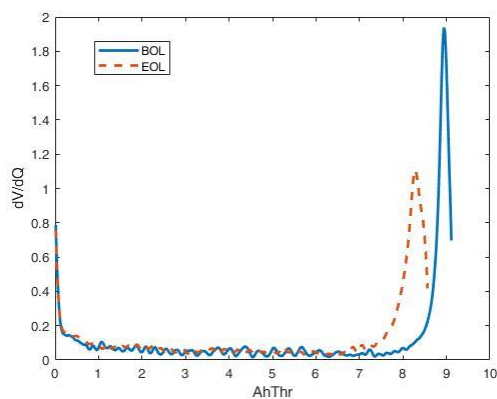


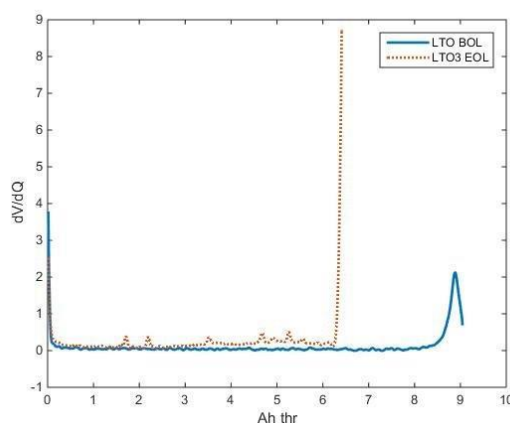
Figura 23: Curve del differenziale di potenziale per le celle LTO8 (a), LTO1 (b), LTO10 (c) e LTO7 (d).

Entrambe le celle mostrano una diminuzione della loro estensione lungo le ascisse quando sono invecchiate, analogamente a quanto accade per le celle LCO-grafite. Tuttavia, la forma di queste curve del differenziale di potenziale per le LTO è profondamente diversa da quella ottenuta per le LCO. Per le LTO, infatti, sembra esserci un solo picco nella fase iniziale di vita in prossimità della fine scarica, che poi evolve allargandosi e abbassandosi. Nelle celle ciclata ad alta temperatura, sembrano formarsi anche altri picchi, concentrati nella parte finale della scarica. In particolare, la cella LTO7 presenta più rumore anche nella fase iniziale di vita e un picco a fine scarica non molto pronunciato. Secondo l'interpretazione di Bloom riportata sopra, dovremmo ascrivere questi picchi che si presentano a fine scarica a reazioni che avvengono al catodo. In effetti, è stato riportato in letteratura che la più elevata temperatura causa effetti negativi sulla integrità e stabilità del catodo, a causa delle formazione di gradienti di temperatura che portano a gradienti di distribuzione degli ioni [6]. Come ulteriore indagine, abbiamo analizzato la cella che ha mostrato i risultati più scadenti (LTO3), confrontandola con la cella che è stata sottoposta allo stesso ciclo di invecchiamento (architettura B, cella LTO9), ma a temperatura diversa (LTO9 a 25 gradi, LTO3 a 42 gradi). Come già accennato, la cella LTO3 ha mostrato persino un leggero rigonfiamento a fine vita. Dai grafici di Figura 24 si può notare che le curve a fine vita sono notevolmente diverse, mentre sono molto simili ad

inizio vita. In particolare, la LTO3 mostra una divergenza a fine carica che non è presente in nessuna delle celle analizzate. Non sappiamo se la divergenza possa essere associata ad un qualche tipo di danneggiamento di uno degli elettrodi (probabilmente il catodo), ma è un ulteriore segnale del comportamento anomalo della cella.



(a)



(b)

Figura 24: Curve del differenziale di potenziale per le celle LTO9 (a) e LTO3 (b).

In letteratura sono riportati diversi risultati che riguardano l'invecchiamento delle celle con titanato di litio come anodo. In un articolo di Devie et al. [20] vengono confrontate le prestazioni di una batteria LTO-LMN con e senza sovraccarica. La cella di riferimento, mantenuta entro i limiti di tensione, ha mostrato perdita di materiale attivo nell'elettrodo positivo insieme alla perdita di scorte di litio nelle reazioni collaterali, pur mantenendo una buona ritenzione di capacità (99,6% dopo 700 cicli). Al contrario, la cella sovraccaricata ha subito una maggiore diminuzione della capacità (15% immediatamente dopo il sovraccarico e 23% dopo 700 cicli). Gli autori identificano la perdita di materiale attivo nell'elettrodo negativo come il colpevole della diminuzione di capacità nel caso di sovratensione. Sono state inoltre rilevate la perdita di materiale attivo nell'elettrodo positivo e la perdita delle scorte di litio, ma nell'opinione degli autori, queste non hanno contribuito alla diminuzione della capacità. In base a quanto riportato in questo articolo, si potrebbe sospettare che la notevole diminuzione della capacità delle celle LTO da noi testate possa essere dovuta ad episodi di sovrascarica, anche se i test sono stati condotti tutti attenendosi ai limiti forniti dal costruttore per la tensione.

Han et al. [21] hanno studiato tre diverse celle LTO commerciali di diversi produttori, tutte con catodo NMC. I test accelerati sono stati condotti a 55 ° C e hanno mostrato che la batteria LTO mostra un alto tasso di diminuzione della capacità (dopo 1000 cicli con carica a 3C e scarica a 2C, il degrado della capacità era compreso tra 95% e 77% per le tre celle), con un andamento a due fasi: una parte iniziale con degrado lineare più lento e una seconda parte lineare con una pendenza maggiore. Utilizzando l'analisi della capacità incrementale (IC), è stato possibile giudicare che nella

prima fase la capacità della batteria diminuisce principalmente a causa della perdita di materiale anodico, e nella seconda fase la diminuzione più rapida è dovuta principalmente alla degradazione del materiale catodico. L'analisi della curva dV/dQ riportata dagli autori conferma qualitativamente l'ipotesi che il degrado delle celle LTO analizzato nel presente lavoro sia dovuto a meccanismi di degrado legati al catodo.

6 Conclusioni e prospettive

In questo report abbiamo illustrato i risultati ottenuti nella prima annualità di test eseguiti per verificare l'impatto della ricarica rapida su alcuni tipi di batterie. In particolare, ci siamo concentrati su celle con anodo al titanato di litio, sottoponendole a tutte e tre le architetture di ricarica presenti nel trasporto pubblico. Abbiamo inoltre testato alcune celle con anodo di grafite per l'architettura di ricarica che prevede il numero maggiore di ricariche rapide. Le due tipologie di celle hanno lo stesso catodo (LCO), ma sono di tipologia diversa (pouch le grafite|LCO e cilindriche le LTO|LCO). I risultati hanno mostrato che per le celle LTO l'andamento della resistenza interna e della capacità all'aumentare dei numeri di cicli non varia con il tipo di protocollo di ricarica applicato tra quelli analizzati. In particolare, la resistenza interna rimane quasi costante per la durata di vita analizzata. La capacità, invece, subisce una drastica riduzione, che è in contrasto con quanto è riportato in letteratura per le celle con anodo al titanato di litio. L'effetto della temperatura più elevata durante i cicli si evidenzia nella riduzione ulteriore della capacità, mentre la resistenza interna non sembra esserne influenzata. Sebbene sia difficile attribuire le cause di questi comportamenti ad uno dei due elettrodi, le curve di tensione differenziale sembrerebbero indicare un ruolo preminente del catodo nei processi di degrado della capacità.

Le celle LCO, invece, hanno mostrato una migliore ritenzione di capacità quando ciclano a temperatura ambiente (25 °C) rispetto alle LTO, ma hanno mostrato un repentino aumento della resistenza interna dopo circa 220 cicli. La cella LCO ciclata a 42 °C mostra una diminuzione di capacità più marcata, mentre la resistenza interna mostra valori molto alti già nelle prime fasi di ciclaggio. Ulteriori prove vita sono necessarie per trarre conclusioni sull'andamento della resistenza interna per questa cella.

I risultati ottenuti inducono ad indagare ulteriormente le celle LCO, sia per avere dati su altre celle per lo stesso protocollo di ricarica, sia per testarle sul protocollo di ricarica lenta (Architettura A). Nella prossima annualità, verranno portati avanti queste indagini e sarà iniziata l'indagine sulla terza tipologia di cella.

Bibliografia

- [1]. Wolbertus, R.; van den Hoed, R. Fast Charging Systems for Passenger Electric Vehicles. *World Electr. Veh. J.* 2020, **11**, 73. <https://doi.org/10.3390/wevj11040073>
- [2]. <https://www.tesla.com/supercharger> (accessed Aprile 2021).
- [3]. <https://www.chademo.com/> (accessed August 2017).
- [4]. <http://www.charinev.org/ccs-at-a-glance/infrastructure/> (accessed August 2017).
- [5]. S. Ahmed, et al, Enabling fast charging –A battery technology gap assessment, *J Power Sources*, 367 (2017) 250-262.
- [6]. A. Tomaszewska, et al., "Lithium-ion battery fast charging: A review", *eTransportation*, Pages 100011-100039, 2019.
- [7]. Tanvir R. Tanim, et al, Fast charge implications: Pack and cell analysis and comparison, *Journal of Power Sources*, Volume 381, 2018.
- [8]. Tanvir R. Tanim et al, *Extreme Fast Charge Challenges for Lithium-ion Battery: Variability and Positive Electrode Issues*, *J. Electrochem. Soc.* **166** A1926, 2019.
- [9]. T. J. Barlow, et al., "A reference book of driving cycles for use in the measurement of road vehicle emissions", ISBN 978-1-84608-924-4, <https://trl.co.uk/reports/PPR354>
- [10]. Hongwen He, Rui Xiong, Hongqiang Guo, Shuchun Li, Comparison study on the battery models used for the energy management of batteries in electric vehicles, *Energy Conversion and Management*, Volume 64, 2012
- [11]. Madeleine Ecker, Pouyan Shafiei Sabet, Dirk Uwe Sauer, Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis, *Applied Energy*, Volume 206, 2017, Pages 934-946.
- [12]. Zhao K, Pharr M, Vlassak JJ, Suo Z. Fracture of electrodes in lithium-ion batteries caused by fast charging. *J Appl Phys* 2010;108(7):1e7. <https://doi.org/10.1063/1.3492617>. <https://doi.org/10.1063/1.3492617>.
- [13]. Abdilbari Shifa Mussa, et al., Fast-charging effects on ageing for energy-optimized automotive LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite prismatic lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*, Volume 422, 2019, Pages 175-184.
- [14]. Yang Gao, et al., Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses, *Journal of Power Sources*, Volume 356, 2017, Pages 103-114.
- [15]. Zhang Y, Li X, Li Z, Zhang J, Su L, Liaw BY. Lithium plating detection and quantification in Li-ion cells from degradation behaviors. *ECS Transactions*, 2017;75(23):37e50. <https://doi.org/10.1149/07523.0037ecst>.
- [16]. F. Vellucci, G. Pede, Prova vita su modulo batterie litio-ione sottoposto a carica rapida, Report RdS/PAR2015/207, https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-

di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/mobilita-elettrica/rds_par2015-207.pdf/view

- [17]. I. Bloom, A.N. Jansen, D.P. Abraham, J. Knuth, S.A. Jones, V.S. Battaglia, G.L. Henriksen, J. Power Sources, 139 (2005), p. 295
- [18]. Vasileiadis A, et al., Toward optimal performance and in-depth understanding of
- [19]. spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes through phase field modeling. Adv Funct Mater 2018; 28(16):1e18. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705992>.
- [20]. Arnaud Devie et al, Overcharge Study in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Based Lithium-Ion Pouch Cell: I.Quantitative Diagnosis of Degradation Modes, 2015 J. Electrochem. Soc.162 A1033
- [21]. Han X, Ouyang M, Lu L, Li J. Cycle Life of Commercial Lithium-Ion Batteries with Lithium Titanium Oxide Anodes in Electric Vehicles. Energies. 2014; 7(8):4895-4909. <https://doi.org/10.3390/en7084895>