



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



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Impatto della ricarica veloce su alcuni sistemi di accumulo elettrochimico al litio

N. Andrenacci

IMPATTO DELLA RICARICA VELOCE SU ALCUNI SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO AL LITIO

N. Andrenacci (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: Tecnologie

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

Work package: Mobilità

Linea di attività: LA 2.3 Accumuli automotive conclusione test di abuso elettrico e invecchiamento e applicazione di sistemi per il controllo termico su veicoli sperimentale

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE SULLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO	4
1.1 TEMPERATURA	5
1.2 INDICATORI DI INVECCHIAMENTO.....	6
1.3 EFFETTI DELLA CARICA	7
1.4 LIVELLO DI MODULO.....	10
2 RISULTATI DEI TEST DI INVECCHIAMENTO.....	10
2.1 TEST PARAMETRICI	12
2.2 LTO LCO	16
2.3 C LCO	33
2.4 C NMC.....	46
2.5 MODULO	49
3 CONCLUSIONI.....	51
4 DIFFUSIONE E PUBBLICAZIONI DEI DATI	53
5 BIBLIOGRAFIA.....	55

Sommario

In questa annualità sono stati ultimati lavori relativi alla LA 2.3, che prevedevano la valutazione dell'impatto di alcune architetture di ricarica su diverse tipologie di celle basate sulla tecnologia al litio. Le tre architetture di ricarica utilizzate nel trasporto pubblico possono essere catalogate come segue:

- A. Ricarica notturna lenta al deposito;
- B. Ricarica notturna lenta al deposito e ricarica veloce al capolinea;
- C. Ricarica notturna lenta al deposito e ricarica veloce al capolinea e alle fermate.

Considerando celle commerciali di diverse chimiche anodiche e catodiche, sono stati misurati e derivati alcuni parametri di funzionamento, in primis la capacità residua e la resistenza interna, durante la loro vita utile. In particolare, abbiamo analizzato i seguenti casi:

- 1. Anodo al titanato di litio e catodo con ossido di cobalto (LTO|LCO), invecchiate con le tre architetture di ricarica e due diverse temperature di esercizio;
- 2. Anodo di grafite e catodo con ossido di cobalto (C|LCO), per l'architettura C e due diverse temperature di esercizio;
- 3. Anodo di grafite e catodo con ossido di manganese nichel cobalto (C|NMC), per l'architettura C.

Non tutte le tipologie di celle hanno potuto essere sottoposte a tutti i differenti profili di lavoro, per il grande investimento in termini di tempo e attrezzature richiesto. Questo è valso soprattutto per le celle C|NMC, che hanno una grande capacità (63 Ah) e possono assorbire correnti in carica fino a 3C, il che limita fortemente la possibilità di portare avanti test in contemporanea su queste celle.

Oltre alla capacità e alla resistenza interna, nel report analizziamo alcuni altri parametri per evidenziarne la relazione con l'invecchiamento delle celle, definibile a partire dal degrado della capacità e/o dall'aumento della resistenza interna.

I risultati dei test sulle celle sono stati pubblicati in un repository on-line accessibile a tutti.

1 Introduzione sulle batterie agli ioni di litio

Le batterie agli ioni di litio (LIB) sono una famiglia di batterie ricaricabili ad alta densità di energia, ampiamente utilizzate nei dispositivi elettronici portatili e nei veicoli elettrici. Le LIB rappresentano inoltre soluzioni importanti per lo stoccaggio di energie rinnovabili intermittenti. Il principio di funzionamento dei LIB si basa sulla reazione redox nei materiali elettrodici attivi, che coinvolge ioni di litio ed elettroni. Una cella elettrochimica è costituita da due elettrodi, un separatore e, per gli elettroliti liquidi, una soluzione elettrolitica. Gli elettroni fluiscono esternamente e attraverso gli elettrodi, facilitati da una rete di particelle conduttive. Massa e cariche vengono trasportate sotto forma di ioni attraverso l'elettrolita da un elettrodo all'altro, per portare i reagenti alle interfacce degli elettrodi, dove avvengono le reazioni di intercalazione. Nonostante le prestazioni di rilievo, le LIB sono soggette a degrado chimico-meccanico che ne limita la durata di vita, e che rappresenta uno dei grandi problemi delle attuali batterie commerciali. Si stanno compiendo molti sforzi per trovare soluzioni che aumentino la capacità e la durata di queste batterie. Tuttavia, la ricerca ha evidenziato che la maggior parte dei materiali con proprietà elettrochimiche promettenti per incrementare le prestazioni (intese come densità di energia o di potenza) ha una stabilità chimico-meccanica insufficiente. Cioè, i materiali degli elettrodi con un'elevata capacità teorica soffrono di un degrado meccanico irreversibile già dopo pochi cicli a causa di elevate sollecitazioni interne. Inoltre, aumentare la densità energetica può portare a problemi di sicurezza [1].

Esistono vari tipi di degrado meccanico che contribuiscono in modo significativo alla diminuzione della capacità e all'aumento dell'impedenza di una batteria durante i cicli di carica/scarica:

- Nei materiali elettrodici attivi, l'intercalazione degli ioni di Li è, in generale, accompagnata da deformazione locale e variazione di volume dei materiali. La grafite, che rappresenta il materiale attivo per l'anodo più diffuso ad oggi, mostra variazioni di volume del 10% sotto intercalazione. Silicio e Stagno, due materiali candidati promettenti per le più elevate capacità teoriche, mostrano variazioni di volume corrispondenti del 310% e del 260%. Questa deformazione nei materiali dà origine a elevate sollecitazioni interne che alla fine portano a fratture, frammentazione o polverizzazione. L'anodo basato su titanato di litio $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ (LTO) mostra una variazione di volume trascurabile durante la litiazione/delitiazione, con tuttavia un basso potenziale [2].
- La perdita di contatto tra agenti conduttivi ed elettrolita dovuta a fratture interne ai materiali attivi li rende parzialmente inattivi, portando ad una perdita della capacità e della potenza della batteria [3].
- Il disallineamento tra materiali attivi e inattivi tende a favorire la frattura o delaminazione in corrispondenza dell'interfaccia [3].
- L'interfase solido-elettrolita (SEI), che si forma sulla superficie dei materiali attivi a causa di reazioni collaterali irreversibili dei materiali attivi con l'elettrolita, contribuisce ulteriormente alla

diminuzione della capacità. Lo strato iniziale del SEI protegge l'elettrodo, ma le fessurazioni sulla superficie espongono il materiale attivo ad ulteriori reazioni elettrochimiche che portano alla formazione di nuovo SEI e alla perdita di materiale attivo, che si traduce in perdita di capacità. Le microfratture possono inoltre fornire la via per la crescita dei dendriti di Li, causando infine il cortocircuito della cella [4]. Ulteriori fratture e delaminazione tra elettrodo e collettore di corrente possono essere attenuate in una certa misura introducendo strati tampone aggiuntivi nel materiale [5].

I materiali elettrodici attivi sono fondamentali per le batterie perché influenzano direttamente la capacità della batteria. L'intercalazione e la de-intercalazione degli ioni di litio nell'elettrodo daranno luogo, tra gli altri fenomeni, alla generazione di stress, alla separazione di fase, all'espansione volumetrica e alla frammentazione delle particelle [5]. Per questo motivo, è molto importante lo studio di modelli che permettano una migliore comprensione del funzionamento delle particelle attive durante la litiazione e la de-litiazione.

I modelli di cella sono molto importanti poiché i loro risultati possono essere direttamente confrontati con misure sperimentali, e quindi offrono criteri di ottimizzazione per gli elettrodi e l'elettrolita [6], anche quelli solidi quando si tenga conto opportunamente degli stress meccanici [7]. Un esempio di applicazione del modello elettrochimico, sviluppato a partire dai test sulle semicelle, che lega i parametri di trasporto microscopico alle prestazioni della batteria è illustrato in [8]. In particolare, vengono analizzati i due materiali anodici in commercio: la grafite (C) e il titanato di litio (LTO). Si è riscontrato che l'LTO ha un coefficiente di diffusione inferiore rispetto alla grafite, il che porta in generale ad un minore utilizzo della capacità. Tuttavia, il raggio effettivo delle particelle dell'LTO diminuisce all'aumentare della corrente, portando a una maggiore diffusione rispetto alla grafite, e quindi a prestazioni migliori all'aumentare della corrente. Inoltre, il maggiore potenziale di attivazione nelle reazioni collaterali rende la velocità di degradazione dell'LTO più bassa di quello della grafite, indicando una durata di vita più lunga.

1.1 Temperatura

La temperatura ha un impatto significativo sulle prestazioni, sulla sicurezza e sulla durata del ciclo delle LIB [9]. Indagando gli effetti della temperatura in un intervallo da 25 °C a 55 °C, si scopre che l'aumento della velocità di degradazione della capacità durante il ciclo a temperatura elevata è correlato principalmente alle degradazioni agli elettrodi. In particolare, la degradazione del catodo Li-ossido di cobalto (LCO) è maggiore di quella dell'anodo di grafite a temperatura elevata [9], soprattutto a causa della formazione e della modifica dei film superficiali sugli elettrodi così come i cambiamenti strutturali/di fase dell'elettrodo LCO.

1.2 Indicatori di invecchiamento

Esistono diversi modi per misurare sperimentalmente l'invecchiamento di una batteria, così come diversi sono i parametri che si possono monitorare, in funzione degli scopi e degli utilizzi della batteria stessa. I parametri più comuni per stabilire il grado di invecchiamento di una batteria sono quelli legati alle prestazioni operative, ovvero la capacità e la resistenza interna. Il primo parametro misura la quantità di carica ancora disponibile per l'utilizzo nella batteria; il secondo è una misura di quale intensità di corrente può ancora sopportare o fornire la batteria. Il metodo più diffuso per la misura della capacità è il calcolo della carica cumulativa durante un ciclo standard di carica e scarica. Per la resistenza interna, molto diffuso è l'utilizzo di impulsi in corrente continua a differenti stati di carica (SOC). Lo stato di carica può essere definito in vari modi, ma è sostanzialmente legato allo "stato di riempimento" in termini di carica della cella. Questi test sono stati utilizzati anche nella nostra analisi e descritti in dettaglio nel paragrafo "TEST parametrici".

La capacità incrementale (CI) descrive la relazione di una variazione di capacità associata a un gradino di tensione (dQ/dV) durante un processo di carica/scarica. L'analisi CI rivela cambiamenti gradualmente all'interno delle celle. Il meccanismo di invecchiamento della batteria può essere compreso osservando l'evoluzione dei picchi nella curva CI durante il ciclo di vita. Perdita di litio disponibile (LLI), causato principalmente da reazioni collaterali come formazione e crescita di SEI, reazioni di decomposizione, placcatura del litio, ecc.; perdita di materiale attivo (LAM), ad es. dissoluzione del materiale, isolamento delle particelle, delaminazione degli elettrodi, e degrado strutturale e un aumento di resistenza interna (dovuta, ad esempio, alla crescita di film passivi sulla superficie delle particelle attive e perdita di contatto elettrico all'interno dell'elettrodo poroso) sono i tre processi principali che causano il degrado della batteria. Questi processi possono essere identificati tramite gli spostamenti e la diminuzione dell'intensità dei diversi picchi nella curva CI [10].

Originariamente, la curva CI si ottiene caricando o scaricando una cella a una porzione estremamente piccola di una corrente, come $1/25C$, per garantire che le celle funzionino in condizioni "vicine all'equilibrio". La CI è stata proposta anche per la diagnostica a bordo dei veicoli. Sebbene la corrente di carica/scarica della batteria sia maggiore per l'uso a bordo, è stata mostrata in [11] che, per i normali dati di carica e scarica (ad esempio, a $0.5C$), i picchi sulla curva CI possono ancora essere identificati e possono essere ottenute importanti informazioni sullo stato di salute della batteria [12].

Altri indicatori di invecchiamento possono essere individuati nella curva di tensione a vuoto in funzione dello SOC e in quella con carico, sempre in funzione del SOC. In particolare, è possibile tracciare una curva chiusa che rappresenta il valore della tensione a vuoto misurata in carica e scarica in funzione del SOC, e che forma una sorta di curva di isteresi. L'area racchiusa da questa curva mostra un comportamento ben definito al diminuire della capacità residua, ovvero un aumento della superficie racchiusa dalla curva stessa.

1.3 Effetti della carica

Diversi studi hanno indagato l'impatto della metodologia di carica sulla durata della batteria. Le due tipologie di carica più diffuse sono: Corrente Costante (CC), Corrente Costante-Tensione Costante (CC-CV). La prima applica una corrente costante in carica, fino al raggiungimento del valore di tensione massimo per la cella. La seconda fa seguire alla fase CC un'ulteriore fase in cui la tensione viene tenuta costante, mentre la corrente viene progressivamente diminuita; la carica si interrompe quando la corrente raggiunge un valore minimo prefissato. Quest'ultima tipologia di ricarica permette di immagazzinare più quantità di carica nelle batterie rispetto alla prima tipologia ed è quella normalmente usata quando si vuole ricaricare completamente la batteria.

Sono stati condotti studi anche sull'impatto della carica CC-CV con la tecnica a impulsi negativi (CC-CVNP). La carica a impulsi interrompe la carica in corrente continua con brevi periodi di rilassamento e brevi impulsi di scarica durante la carica. Si è dimostrato che la carica CC-CVNP migliora l'utilizzo del materiale attivo rispetto alla carica CC-CV, conferendo alla batteria una maggiore capacità di scarica e una maggiore durata della vita ciclabile, come stabilito in su celle commerciali agli ioni di litio grafite LiCoO_2 [11]. Inoltre, l'analisi dell'impedenza mostra che le resistenze di interfaccia delle batterie ciclata sia con la carica a impulsi che con protocolli di carica CC convenzionali sono piccole. Tuttavia, a parità di numero di cicli, la resistenza di interfaccia della batteria ciclata mediante carica a impulsi è maggiore di quella del protocollo convenzionale.

I risultati dell'applicazione delle tecniche di ricarica CC, CC-CV e CC-CVNP alla durata di vita ciclabile di 7 batterie LFP sono state studiate in [14]. Lo studio ha permesso di scegliere i parametri più adeguati (il numero e l'ampiezza degli impulsi e il numero dei tempi di riposo) per ridurre il tasso di perdita della capacità e aumentare l'efficienza della carica. In effetti, è stato dimostrato che una combinazione di bassa ampiezza e minor numero di impulsi negativi ha un effetto positivo sull'attenuazione della capacità della batteria.

Un altro fattore impattante sulla durata di vita della batteria è l'intensità delle correnti di ricarica. In letteratura sono stati indagati anche gli effetti della ricarica "rapida", ovvero con correnti superiori ad 1C, la cui specifica intensità dipende dalla tipologia di cella. La possibilità di ricarica rapida è diventata una delle caratteristiche chiave su cui si è concentrata l'industria delle batterie perché si ritiene che possa facilitare la diffusione dei veicoli elettrici. Tuttavia, è stato dimostrato che la carica a correnti elevate accelera il degrado, causando il deterioramento sia della capacità che della resistenza delle batterie e potenziali problemi di sicurezza.

La ricarica rapida può essere effettuata a diverse potenze, e a corrente alternata (AC) o a corrente continua (DC). La ricarica DC offre potenze significativamente più elevate rispetto alle ricariche AC: molto veicoli possono caricare a una potenza di 50 kW utilizzando CHArge de MOve (CHAdEMO), Combined Charging

System (CCS) o connettori standard GB/T. Tesla è stata la prima a introdurre colonnine di ricarica da 120 kW (Tesla Supercharger) dotate di connettori personalizzati. Da allora CCS ha seguito l'esempio, sviluppando caricabatterie da 150 kW. Nel 2017, Porsche ha aperto la strada alla ricarica da 350 kW. Tuttavia, tranne rare eccezioni, i pacchi batteria EV attualmente in uso sulle auto sono normalmente classificati a 400 V- 350 kW, e una carica di potenza superiore richiede pacchi di tensione più elevati per evitare correnti di carica estremamente elevate e per limitare la generazione di calore resistivo. La Porsche Taycan così come l'Audi e-tron GT sono entrambe dotate di pacchi batteria agli ioni di litio da 800 V e sono quindi in grado di accettare ricariche da 350 kW. In altre parole, i notevoli progressi compiuti nell'aumentare la potenza di ricarica non si traducono necessariamente in una ricarica più rapida in tutte le circostanze. La potenza di carica continua è normalmente limitata dalle specifiche del veicolo elettrico e dalle condizioni ambientali, in particolare dalle basse temperature ambiente. Bisogna inoltre considerare che la ricarica rapida può essere fatta solo fino a circa l'80% del livello SOC. Oltre questo limite, si entra in regime CV, a causa delle limitazioni di sicurezza da parte del sistema di gestione della batteria (BMS). La corrente viene quindi gradualmente ridotta per evitare di superare i limiti di tensione massima della cella, con conseguente allungamento dei tempi necessari per caricare a piena capacità.

Il funzionamento di una batteria durante la ricarica rapida è un il risultato di un compromesso dei fenomeni che avvengono all'interno della cella. Queste caratteristiche sono influenzate dalla temperatura che rappresenta il bagno termico delle celle. In particolare, in presenza di basse temperature, le correnti di carica e le tensioni massime consigliate vengono generalmente mantenute basse per migliorare la sicurezza e le prestazioni, diminuendo il rischio di placcatura al litio, ovvero la deposizione di litio metallico sulla superficie degli elettrodi. La soglia di temperatura al di sotto della quale diventa probabile la placcatura al litio dipende da molti fattori, inclusi i parametri della cella, l'invecchiamento della batteria e l'intensità della corrente [15].

Un ruolo cruciale nella carica rapida della batteria è giocato dall'anodo di grafite, mentre generalmente i processi di crescita dello strato di interfase dell'elettrolita catodico (CEI) contribuiscono all'invecchiamento e ai processi di limitazione della carica veloce in maniera minore. All'anodo di grafite, invece, il litio metallico può iniziare a depositarsi sulla superficie di interfaccia e, in determinate circostanze, può formare delle strutture ramificate dette dendriti, che presentano il rischio di perforare il separatore e provocare un cortocircuito. Sebbene i dendriti siano visti come il rischio tipico derivante dalla placcatura al litio, un altro fattore di rischio è rappresentato dalla reattività del litio metallico. Le reazioni tra il litio e l'elettrolita non solo contribuiscono alla crescita dello strato SEI, ma possono anche essere altamente esotermiche e possono svolgere un ruolo importante nell'evoluzione del runaway termico, il fenomeno di innesco autoalimentante di reazioni chimiche esotermiche. Quando le batterie sono sottoposte a una carica estremamente rapida, una temperatura più elevata è desiderabile in quanto limita la placcatura del litio,

nonostante aumenti la velocità di formazione di SEI.

In generale, le alte temperature accelerano gran parte dei meccanismi di degradazione. Tuttavia, anche le basse temperature hanno degli effetti indesiderati, in quanto rallentano la diffusione delle specie attive e modificano la chimica delle reazioni, favorendo la deposizione del litio metallico sull'anodo, diminuendo l'efficienza energetica e aumentando la generazione di calore a causa del maggiore sovra-potenziale risultante dalle limitazioni dovute dalla cinetica più lenta.

Anche nel caso di ricarica rapida, i protocolli di carica più diffusi sono in CC o CC-CV. Tuttavia, molti studi si concentrano su tipologie di ricarica diverse, espressamente ideate per il fast-charge, che possano essere implementate nelle applicazioni reali e permettano una carica in un tempo significativamente più breve o con impatti minori sulla vita della batteria. Infatti, esiste una correlazione positiva tra l'aumento della corrente di carica nella fase CC e l'aumento del tempo impiegato dalla fase CV per il completamento: l'aumento della corrente oltre un certo valore non comporta quindi alcuna ulteriore riduzione del tempo di ricarica complessivo a causa di questa correlazione. Per questo motivo si rende necessaria l'investigazione di protocolli alternativi.

Molti studi hanno proposto dei protocolli in cui la carica viene fatta con step di corrente differenti, spesso intervallata da periodi di carica CV, che ricadono nella categoria identificabile con il nome di protocollo "Multistage a corrente costante" (MCC). Livelli di corrente più elevati vengono solitamente scelti per gli stadi CC iniziali poiché è meno probabile che il potenziale anodico diventi negativo all'inizio del processo di carica. Tuttavia, alcuni autori hanno utilizzato l'approccio opposto, con livelli di corrente in aumento negli stadi CC successivi a causa della minore resistenza di cella a SOC più alti. La motivazione dietro questo protocollo risiede nell'ipotesi che la regolazione dei livelli di corrente durante il processo di ricarica possa limitare il degrado delle celle riducendo al contempo il tempo di ricarica. Tali approcci sono spesso motivati dalla riduzione della generazione di calore o dall'evitare condizioni che consentano la placcatura del litio. In letteratura sono comuni anche i protocolli di carica a impulsi, in cui la corrente di carica viene periodicamente interrotta da brevi periodi di riposo o da impulsi di scarica. La strategia mira a ridurre la polarizzazione della concentrazione, riducendo il rischio che il potenziale anodico locale diventi negativo o riducendo le sollecitazioni meccaniche dovute all'inserimento e all'estrazione irregolari del litio nelle particelle solide.

Esistono numerosi altri approcci, che usano algoritmi di carica più complessi. Tuttavia, sebbene molti protocolli di ricarica rapida siano stati proposti sulla base di una serie di motivazioni fisiche, la maggior parte di essi è stata validata solo in condizioni limitate. È necessario quindi prestare attenzione quando si generalizzano i risultati degli studi sperimentali a diversi tipi di batterie. Al momento, l'applicabilità di molti protocolli di ricarica a condizioni diverse da quelle di studio è difficile da stabilire senza ulteriori

esperimenti, che spesso richiedono tempo e sono costosi da condurre. Infine, mancano ancora studi sugli effetti dei protocolli di ricarica rapida discussi in questa sezione a livello di pacco batteria.

1.4 Livello di modulo

I legami tra le prestazioni a livello di cella e quelle a livello di modulo o pacco batteria non sono ancora chiaramente compresi. Esistono relativamente pochi studi che hanno finora studiato gli effetti dell'invecchiamento a livello di modulo, in gran parte a causa della maggiore complessità e della moltitudine di parametri di progettazione e operativi che devono essere considerati. Uno studio su alcuni pacchi batteria Nissan LEAF caricati a 2°C hanno osservato una diminuzione della capacità significativamente più elevati rispetto alle singole celle caricate alla stessa corrente C [16].

2 Risultati dei test di invecchiamento

Nella presente annualità si sono conclusi i test sulle celle LTO|LCO. I principali risultati sono stati già illustrati nel report della scorsa annualità [16]. Presenteremo in questo report solo un riepilogo di quanto ottenuto e un'ulteriore analisi di parametri operativi che possono dare indicazioni sull'invecchiamento delle celle. Le celle sono state sottoposte a dei protocolli di ricarica diversi, con lo stesso ciclo di lavoro in scarica. In particolare, le tre architetture di ricarica prese in considerazione sono quelle utilizzate nel trasporto pubblico locale (TPL), e possono essere catalogate come segue:

- A. Ricarica notturna lenta al deposito;
- B. Ricarica notturna lenta al deposito e ricarica veloce al capolinea;
- C. Ricarica notturna lenta al deposito e ricarica veloce al capolinea e alle fermate.

Le celle LTO|LCO sono state analizzate prendendo in considerazione tutte e tre le architetture di ricarica. I test condotti nella presente annualità hanno riguardato principalmente le celle C|LCO e C|NMC. La procedura di invecchiamento a cui sono state sottoposte queste celle è limitata all'architettura di ricarica C ed è riportata in Figura 1. Il test vita riproduce quindi un'architettura in cui la ricarica consiste di brevi ricariche di opportunità ("biberonaggi") alle fermate, durante la sosta per la salita e la discesa dei passeggeri, e al capolinea, concludendosi con una ricarica lenta a fine turno al deposito. In questo caso, per i biberonaggi si utilizza la ricarica ultrarapida, compatibilmente con i vincoli e con la capacità di assorbimento delle batterie. I tempi di ricarica di opportunità sono dell'ordine dei secondi alle fermate e di qualche minuto al capolinea, per cui la batteria necessita anche di carica notturna.

Step	Label	Operator	Nominal Value	Limit	Action	Registration
1		PAU		2 sec		
2		CHA	Cr2 A VMAX V	< 0.3 A 9600 sec		30 sec
3		PAU		10 sec		5 sec
4		BEG				
5		PAU		10 sec		5 sec
6		BEG				
7		DCH	CORR A	< Vmin V 112 sec		15 sec
8		PAU		2 sec		
9		CHA	CMAX A VMAX V	< 0.3 A 22 sec		0.05 V 2 sec
10		PAU		2 sec		
11		CYC	12 *			
12		DCH	CORR A	< Vmin V 112 sec		15 sec
13		PAU		2 sec		
14		CHA	CMAX A VMAX V	< 0.3 A 10 min		0.05 V 2 sec
15		CYC	9 *			
16		PAU		5 sec		
17		BEG				
18		DCH	CORR A	< Vmin V 112 sec		15 sec
19		PAU		2 sec		
20		CHA	CMAX A VMAX V	< 0.3 A 22 sec		0.05 V 2 sec
21		PAU		2 sec		
22		CYC	12 *			
23		DCH	CORR A	< Vmin V 112 sec		15 sec
24		PAU		2 h		2 min

Figura 1: Procedura del test di invecchiamento con protocollo di ricarica C.

Il ciclo di lavoro a cui è stata sottoposta la batteria è stato costruito utilizzando come punto di partenza 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 [24]. 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, e trascurando anche gli effetti delle ricariche rigenerative e delle accelerazioni.

Tabella 1: Dati di sintesi per il Braunschweig City Driving Cycle [24].

Lunghezza	10900.32 m
Durata	1740 s
Numero di fermate	26
Distanza media fra le fermate	419.24 m
Durata media della fermata	11.08 s

2.1 TEST parametrici

La batteria può essere convenientemente modellata utilizzando un opportuno circuito elettrico equivalente. Con lo scopo di illustrare i test parametrici e il significato attribuibile alle grandezze ottenute a partire da essi, consideriamo il circuito equivalente ad una cella riportato in Figura 2.

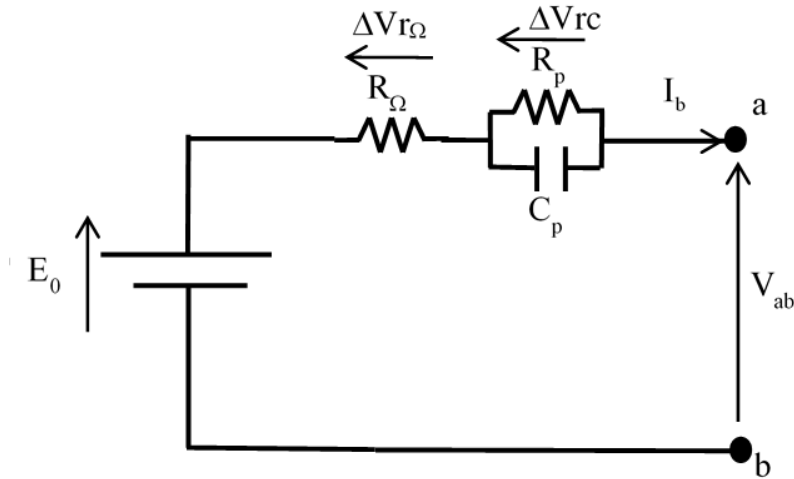


Figura 2: Modello per una cella a circuito equivalente.

La capacità è data dall'integrale della corrente su una scarica (o carica) e si misura in Ampere-ora:

$$C_{eff} = \frac{1}{3600} \int_{t_0}^{t_{dsc}} i \, dt .$$

In generale, la capacità è funzione della corrente a cui viene misurata.

Un'altra grandezza utilizzata nella descrizione dei test è il SOC. Questa grandezza non ha una definizione univoca, per cui occorre specificarne la forma funzionale. Nel seguito, la definizione di SOC utilizzata è la seguente:

$$SOC = \frac{1}{C_n} \int_0^{t_c} i \, dt$$

Dove C_n è la capacità iniziale della batteria.

Per determinare le resistenze del circuito in Figura 2, viene spesso adottato il metodo dell'impulso di corrente. A scopo illustrativo, in Figura 3 (a) è riportato uno step di corrente in discesa, ovvero un gradino ottenuto azzerando istantaneamente il valore della corrente applicata. La risposta in tensione della cella e l'identificazione dei parametri del circuito equivalente di Figura 2 sono riportati in Figura 3 (b).

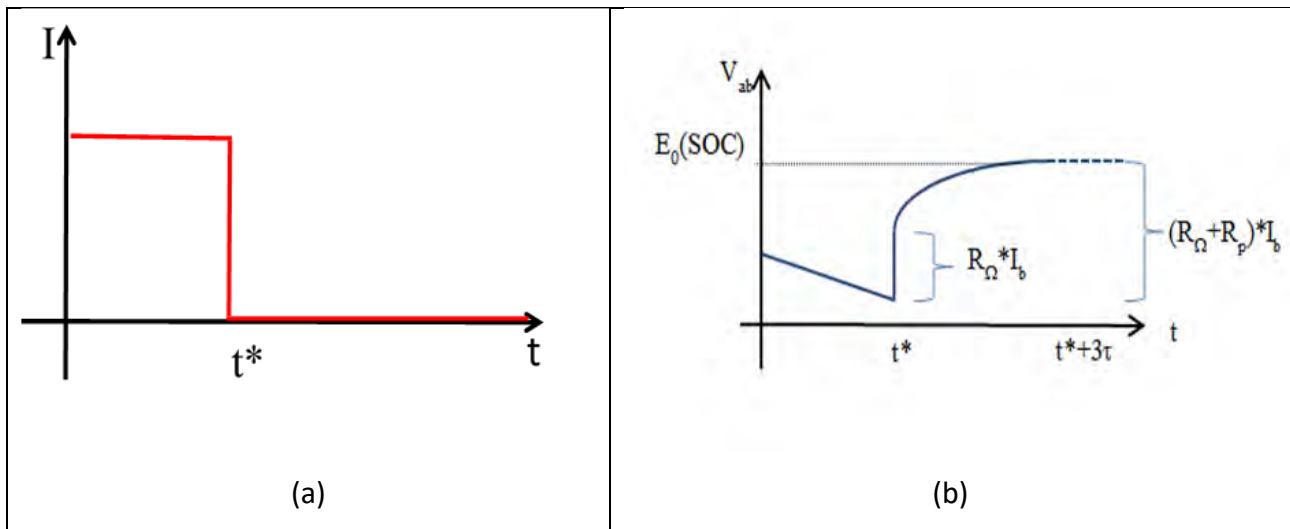


Figura 3: Step di corrente e risposta in tensione per una cella generica, e individuazione dei parametri del circuito equivalente.

Dall'analisi della risposta in tensione al gradino di corrente, possono essere identificati i parametri del circuito equivalente. In particolare, la resistenza interna della batteria viene calcolata come il rapporto tra la caduta di tensione dopo il gradino di corrente e la variazione della corrente stessa. È possibile identificare due scale temporali nella caduta di tensione: la prima, è dovuta alla parte puramente resistiva del circuito R_Ω e si colloca sulla scala dei millisecondi; la seconda fase è dovuta a fenomeni di rilassamento, e tiene conto anche della resistenza capacitiva R_p . Dalla costante di rilassamento $\tau = R_p C_p$ è possibile ricavare il valore del capacitore C_p .

La procedura di test viene eseguita in camera climatica alla temperatura di 20°C. Le camere climatiche utilizzate sono state prodotte da Angelantoni e sono: EOS 1000, dotata di un volume interno di 1000 l, il cui range di temperatura è -40°C, +180°C, e il range di umidità relativa (UR) è del 15-98%; UY 2250 SP, con volume interno pari a 2250 l, range di temperatura -40°C, +180°C e U.R. 15-98%. 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 $I=1C$ e in seguito sottoposta ad una carica CC/CV a $I=0,5C$ fino a $\text{SOC}=100\%$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause opportunamente calibrate. Il test viene ripetuto due volte ad ogni sessione di misurazione. Il test di misura della resistenza interna determina la resistenza interna in funzione della SOC per successivi intervalli di SOC del 10%: $\text{SOC} = (0, 10\%, 20\%, \dots, 90\%)$. In Figura 4 è riportato un estratto delle curve di tensione e corrente di un test parametrico.

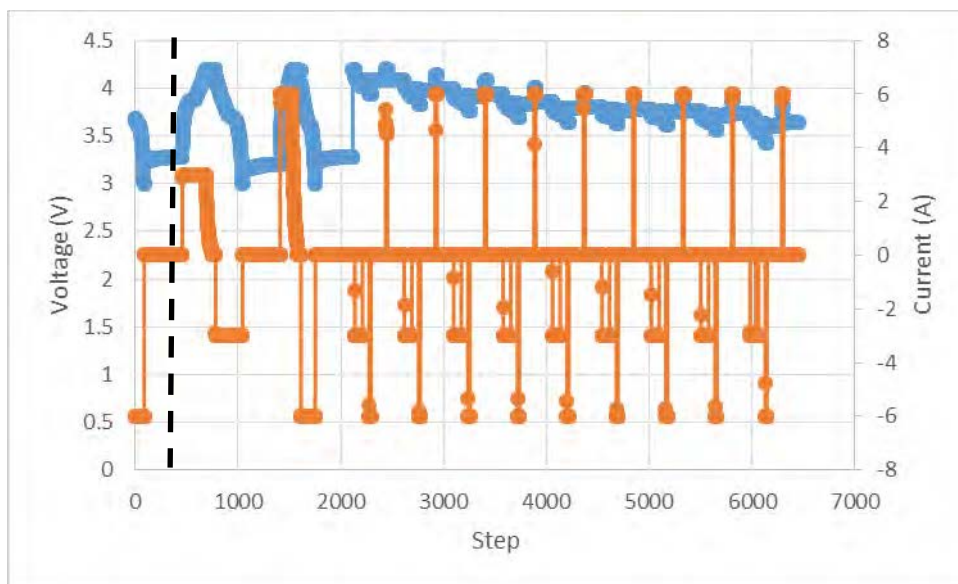


Figura 4: Esempio di profilo di tensione e di corrente per il test di misura della capacità (sinistra) e resistenza interna (destra)

La serie di misure di RI inizia dopo aver effettuato un ciclo standard (scarica e ricarica standard). Il profilo del test inizia con una pausa (30 minuti) seguita da una scarica CC con corrente pari a $0.5C$ che fa diminuire il SOC di un 10%. Vengono quindi applicati due impulsi di corrente, separati da opportune pause. Gli impulsi sono della durata di 15 secondi e consistono in una scarica CC a $1C$ seguita da una carica CC/CV a $1C$. Questo processo viene ripetuto fino a coprire tutti i valori di SOC prestabiliti. Alla fine delle misurazioni, viene eseguito una carica standard CC/CV a $0,5C$ che riporta il SOC al 100%.

Il diagramma di flusso che rappresenta la procedura per il test di misura della capacità è illustrato in Figura 5. Dopo una pausa di stabilizzazione termica, la cella è sottoposta ad un ciclo standard, che corrisponde ad una fase di scarica a corrente costante (CC) seguita da una fase di carica a corrente costante e una parte finale a tensione costante (CC-CV). La carica e la scarica vengono eseguite con una corrente di intensità pari a $C/2$. La scarica si conclude quando viene raggiunto il limite inferiore di tensione della cella, secondo quanto riportato nelle specifiche tecniche del costruttore. La procedura di carica prevede prima fase di carica a corrente costante (CC) di valore $C/2$ fino al raggiungimento della tensione di limite superiore, seguita da una seconda fase di carica a tensione costante (CV) e corrente decrescente fino al valore di $C/20$. Successivamente, la procedura standard è ripetuta con una corrente pari ad $1C$. Ognuno di questi processi è intervallato da pause di 30 minuti.

A titolo di esempio, in Figura 5 è riportata la procedura del test parametrico di misura della capacità per le celle C|LCO.

Step	Label	Operator	Nominal Value	Limit	Action	Registration
1		SET				STANDARD
2		SET		> 4.3 V < 2.9 V	ERR 1 ERR 1	
3		SET		> 50 TypK > 60 TypK	MSG 3 STO	
4		SET	Corrente = 3			
5		SET	Corr2 = 6			
6		SET	Vmax = 4.2			
7		SET	Vmin = 3			
8		SET	cap = 0.6			
I Test capacità e resistenza interna						
9		TASK	1 OUW			
10		PAU		10 sec		
11		BEG				
12		PAU		10 sec		5 sec
13		CHA	Corrente A Vmax V	< 0.15 A 9600 sec		0.05 V 30 sec
14		PAU		30 min		1 min
15		DCH	Corrente A	< Vmin V 7 Ah		0.05 V 30 sec
16		PAU		30 min		5 sec
17		CHA	Corr2 A Vmax V	< 0.15 A 75 min		0.05 V 30 sec
18		PAU		30 min		1 min
19		DCH	Corr2 A	< Vmin V 7 Ah		0.05 V 30 sec
20		PAU		30 min		5 sec
21		CYC	2 *			
22		SC ResInt				
23	end	STO				

Figura 5: Procedura di test parametrico per le celle C|LCO: misura della capacità e call alla routine per la misura della resistenza interna.

Il test di resistenza interna (RI) è ugualmente eseguito in camera climatica alla temperatura di 20°C. La resistenza viene misurata per intervalli di scarica del 10%. In termini di profondità di scarica, definita come: $DOD = (1-SOC)\%$, si ottiene la stringa di valori: $DOD = (10\%, 20\%, \dots, 90\%)$. La serie di misure di RI inizia dopo aver effettuato un ciclo standard a C/2 e ricaricato completamente la batteria. Il profilo del test inizia con una pausa (30 minuti) seguita da una scarica CC a C/2 per scaricare la batteria del 10%. Vengono quindi applicati due impulsi di corrente, separati da opportune pause. Gli impulsi sono della durata di 15 secondi e consistono in una scarica CC a 1C seguita da una carica CC a 1C. Questo processo viene ripetuto fino a coprire tutti i valori di DOD prestabiliti. Alla fine delle misurazioni, viene eseguito una carica standard CC/CV a C/2 che riporta il SOC al 100%. Il diagramma di flusso del test è riportato in Figura 6.

Step	Label	Operator	Nominal Value	Limit	Action	Registration
1		PAU		10 sec		2 sec
2		DCH	Corrente A	8400 sec < Vmin V		60 sec 0.05 V
3		PAU		1800 sec		120 sec
4		CHA	Corrente A Vmax V	9000 sec < 0.15 A		60 sec 0.1 V
5		BEG				
6		PAU		1800 sec		120 sec
7		DCH	Corrente A	cap Ah < Vmin V		10 sec
8		PAU		60 sec		1 sec
9		DCH	Corr2 A	15 sec < Vmin V		1 sec
10		PAU		10 sec		0.1 sec
11		PAU		170 sec		5 sec
12		CHA	Corr2 A Vmax V	15 sec < 0.15 A		1 sec
13		PAU		10 sec		0.1 sec
14		PAU		170 sec		5 sec
15		CYC	9 *			
16		PAU		1800 sec		120 sec
17		CHA	Corrente A Vmax V	9000 sec < 0.15 A		60 sec 0.1 V
18		PAU		1800 sec		120 sec

Figura 6: Procedura di misurazione della resistenza interna.

Il test viene ripetuto due volte ad ogni sessione di misurazione. Il ciclatore e la camera climatica utilizzati nelle prove vita e per i test sono un Digatron MCT-ME e una Angelantoni EOS 1000, e le loro principali caratteristiche sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2: Apparecchiature sperimentali utilizzate

Apparecchiature Prova Accumulatori (Ciclatori)				
DIGATRON 80V	Note	Costruttore	Rating	Accuratezza
	8 Canali indipendenti	Digatron	V=0-100V I=50A	< ± 0,1 % fs
Camere Climatiche				
EOS 1000	Vol = 1000 l Dimensioni: 1,0m x 1,0m x 1,0m	Angelantoni	-40°C, +180°C; U.R. 15-98%	

Il capitolo seguente mostra i risultati dei test eseguiti su celle sottoposte ai protocolli di invecchiamento descritti in precedenza. In particolare, la resistenza interna riportata nei risultati è identificabile con la resistenza R_{Ω} del circuito di Figura 2. I risultati riportati sono principalmente empirici, quindi le correlazioni concrete tra i dati sulle prestazioni e i meccanismi di invecchiamento possono essere affrontate solo mediante indagini successive e separate.

2.2 LTO/LCO

Le celle con anodo LTO presentano delle caratteristiche differenti rispetto alle celle ad anodo di grafite e analogo catodo. Il litio intercala nel LTO a una tensione di circa 1.5 V rispetto al litio metallico, che è inferiore alla tensione di circa 2.8V che si ottiene con la grafite, come riportato in Figura 7. Questo implica

un'energia inferiore della cella rispetto a un anodo di grafite per un dato materiale catodico. La curva di tensione di circuito aperto non presenta il plateau tipico della grafite. Le LTO hanno promettenti caratteristiche di sicurezza e durata del ciclo rispetto agli anodi di grafite e superano le prestazioni della grafite per quanto riguarda la ritenzione della capacità su cicli estesi, agli impulsi di potenza e per durata di calendario [16]. L'anodo LTO presenta alcuni altri vantaggi rispetto alla grafite, inclusa l'assenza di formazione di film SEI e la placcatura di litio durante la ricarica rapida e quella a bassa temperatura. Anche la stabilità termica delle LTO ad alte temperature è in genere superiore a quella degli altri sistemi, come risulta dall'analisi dei gas generati a temperature elevate e dai dati calorimetrici[16], rendendole generalmente più sicure e affidabili nelle prestazioni [11]. La sicurezza, la durata del calendario e le prestazioni a impulsi di LTO ne fanno un'interessante alternativa alla grafite per applicazioni automobilistiche ad alta potenza, in particolare se abbinata a materiali catodici LiMn_2O_4 [16].

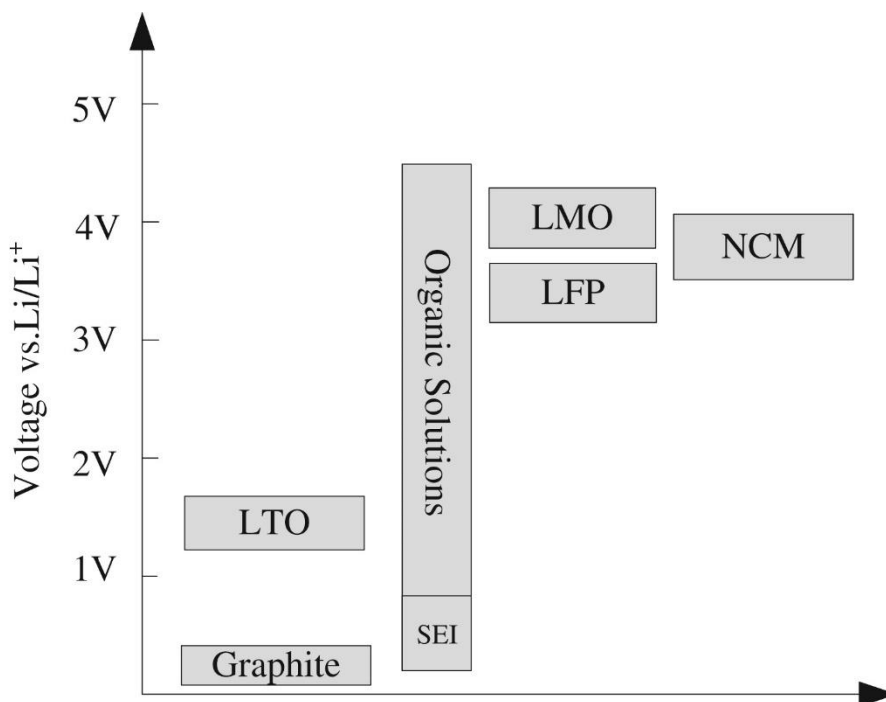


Figura 7: Tensione. Li/Li^+ dei materiali degli elettrodi di cinque tipi di batterie rispetto alla finestra di stabilità dei comuni elettroliti organici liquidi. Da [12]

Uno studio recente [19] ha preso in considerazione le prestazioni di durata di svariate celle commerciali ad alta potenza, di 10.6 Ah di capacità, con anodo all'ossido di titanato di litio e ossido di cobalto di nichel manganese come materiale attivo (LTO | NMC). È stato monitorato sia l'invecchiamento ciclico che quello di calendario. Le celle studiate hanno mostrato un'eccellente stabilità per cicli poco profondi, anche a temperature ambiente elevate e intensità di corrente elevate. Solo profondità di scarica superiori al 70% a temperature elevate riducono significativamente la durata della batteria. Inoltre, e celle ciclizzate intorno a SOC bassi invecchiano più velocemente di quelle ciclizzate intorno a SOC alti. Le celle esaminate mostrano una forte dipendenza dal SOC per quanto riguarda la ritenzione di capacità anche durante l'invecchiamento di

scaffale. Tuttavia, in questo caso, SOC alti sono più dannosi di SOC bassi. Anzi, a SOC bassi (inferiori al 50%) la capacità disponibile misurata nel tempo aumenta. In ogni caso, la ritenzione di capacità è ottima in un vasto range di temperature quando il SOC è minore di 70%. L'aumento della resistenza interna si attesta tra il 6.0% e 14.5%. Test vita accelerati su celle LTO | NMC ad alte potenza hanno dimostrato che la capacità diminuisce più rapidamente nel tempo per C-rate bassi (1C) che alti (3C) e per profondità di scarica (DOD) superiori al 50% [20]. In entrambi i casi, tuttavia, in una fase iniziale le tendenze osservate erano invertite. Il degrado della resistenza interna segue un andamento simile a quello della capacità. I test hanno mostrato che sia la capacità che la resistenza interna sono degradate più velocemente quando le celle erano ciclizzate con una corrente più bassa rispetto ad una più alta (cioè 1C contro 3C). Dai risultati di questo studio si evince anche che il contributo più grande al degrado delle prestazioni della batteria viene dalla diminuzione della capacità piuttosto che dall'aumento della resistenza interna. Quest'ultimo aspetto è in accordo con i risultati da noi ottenuti sulle celle LTO | LCO nella scorsa annualità [16].

Quando si analizzano celle di tipo LTO con Nichel Cadmio Alluminio (LTO | NCA), si trova una asimmetria nella capacità in carica e in scarica, che dipende fortemente dall'intensità della corrente usata e della temperatura [21]. Inoltre, si nota un aumento costante, sebbene piccolo, della resistenza interna, che però può essere attribuito al catodo NCA, mentre l'anodo LTO contribuisce in maniera trascurabile. Similmente, la diminuzione della capacità dopo 1000 cicli a $DOD \approx 34\%$ e $C_rate = 4C$ è solo del 4% e anche in questo caso, l'analisi effettuata con la spettroscopia ad impedenza elettrochimica indica il contributo del catodo come dominante.

Un altro studio analizza tre diverse celle LTO | NMC commerciali di diversi produttori [22]. Le celle sono state sottoposte a test vita accelerati effettuati a 55 °C, con carica a 3C e scarica a 2C per un ciclo completo. Sono quindi state confrontate le loro variazioni di capacità, misurate con test parametrici a 25 °C. Il risultato indica che le batterie LTO mostrano un alto tasso di dissolvenza di capacità già dopo 1000 cicli. Le curve di degradazione mostrano chiaramente due fasi. Utilizzando l'analisi della capacità incrementale (CI), si potrebbe ritenere che, nella prima fase, la capacità della batteria diminuisce principalmente a causa della perdita di materiale anodico e il tasso di degradazione è inferiore. Nella seconda fase, la capacità della batteria diminuisce molto più velocemente, principalmente a causa del degrado del materiale catodico.

Un altro studio analizza delle celle commerciali LTO, il cui materiale dell'elettrodo positivo è costituito da un ossido metallico composito $LiCoO_2$ e $LiMn_2O_4$ [23]. La cella è stata caricata e scaricata con una corrente costante di circa 2C, tra i limiti di tensione superiore e inferiore specificati dal fornitore (rispettivamente 2,8 V e 1,5 V). Il ciclo è stato eseguito a 55 °C e il tempo totale del test è stato di 9 mesi, corrispondenti a 9201 cicli completi. Le celle sono state tenute ferme per 13 mesi prima dell'invecchiamento ciclico, e per 30 mesi dopo. Anche in questo caso, i risultati mostrano che l'elettrodo negativo LTO ha una perdita relativamente piccola di materiale attivo quando ciclizzato ad una temperatura elevata, che quindi è attribuibile alla perdita

di materiale all'elettrodo positivo. Inoltre, anche l'aumento di impedenza riscontrato potrebbe essere correlato a cambiamenti sia nella fase LiMn_2O_4 che nella fase LiCoO_2 .

Possiamo quindi affermare che i processi di invecchiamento analizzati nella maggior parte della letteratura riferita a celle commerciali con anodo al LTO sono dovuti ai fenomeni che avvengono al catodo.

Nel lavoro sulle celle LTO|NMC, [20] è stato proposto un semplice modello di invecchiamento per le celle LTO, abbastanza generico da poter essere applicato anche ad altre tecnologie di costruzione delle celle:

$$C_{fade}\% = x \cdot FEC^y \quad (1)$$

Dove, FEC: "full equivalent cycles", sono i cicli completi equivalenti, x e y coefficienti che dipendono dalla profondità di scarica, e in generale dall'intensità di corrente, anche se nel lavoro la C-rate era fissa.

Sfortunatamente, nell'articolo non è definito il concetto di "ciclo completo equivalente" in forma esplicita.

Tuttavia, la definizione più comunque corrisponde al numero di cicli di scarica-carica al 100% che si ottengono dividendo la carica cumulativa per la capacità nominale della cella. Nel nostro caso, identificando il ciclo equivalente con la carica cumulativa del ciclo di lavoro (che corrisponde a sua volta alla giornata di lavoro di 24 ore), abbiamo che i cicli equivalenti coincidono con i cicli lavoro.

Le celle LTO|LCO sono state sottoposte a tre protocolli di invecchiamento, che corrispondono a diverse tipologie di ricarica, corrispondenti a tre architetture utilizzate nel trasporto pubblico. I tre protocolli di ricarica sono riportati in Tabella 3. Nei protocollo che prevedono le ricariche di opportunità, la corrente di scarica è fissata ad 1C. Tuttavia, per il protocollo A è necessario che la corrente sia più bassa, per poter portare a termine il turno, che dura circa 6 ore. La corrente è quindi 0.6C, il che si traduce nel fatto che una batteria dimensionata per il protocollo A deve essere più grande di quelle dimensionate per i protocollo B e C. Anche la profondità di scarica a cui sono sottoposte le celle è differente nei tre casi. Con le correnti di scarica scelte, le batterie sottoposte ai protocolli A, B e C sono sottoposte a profondità di scarica di circa 95%, 70% e 63%, rispettivamente. Il ciclo di lavoro utilizzato è quello riportato in Tabella 1.

Tabella 3: Protocolli di ricarica delle celle LTO|LCO

Protocollo	Ricarica fermate	Ricarica capolinea	Ricarica notturna
A	No	No	0.5 C
B	No	4 C	0.5 C
C	4C	4C	0.5 C

In Figura 8 riportiamo l'andamento delle capacità in rapporto al numero di cicli per diverse celle sottoposte ai protocolli illustrati in Tabella 3, ad una temperatura di $T=25^\circ\text{C}$. I test per le celle LTO 12 e 13 sono stati terminati quest'anno per indisponibilità delle attrezzature di laboratorio, anche se none era stata ancora raggiunta la condizione di fine vita.

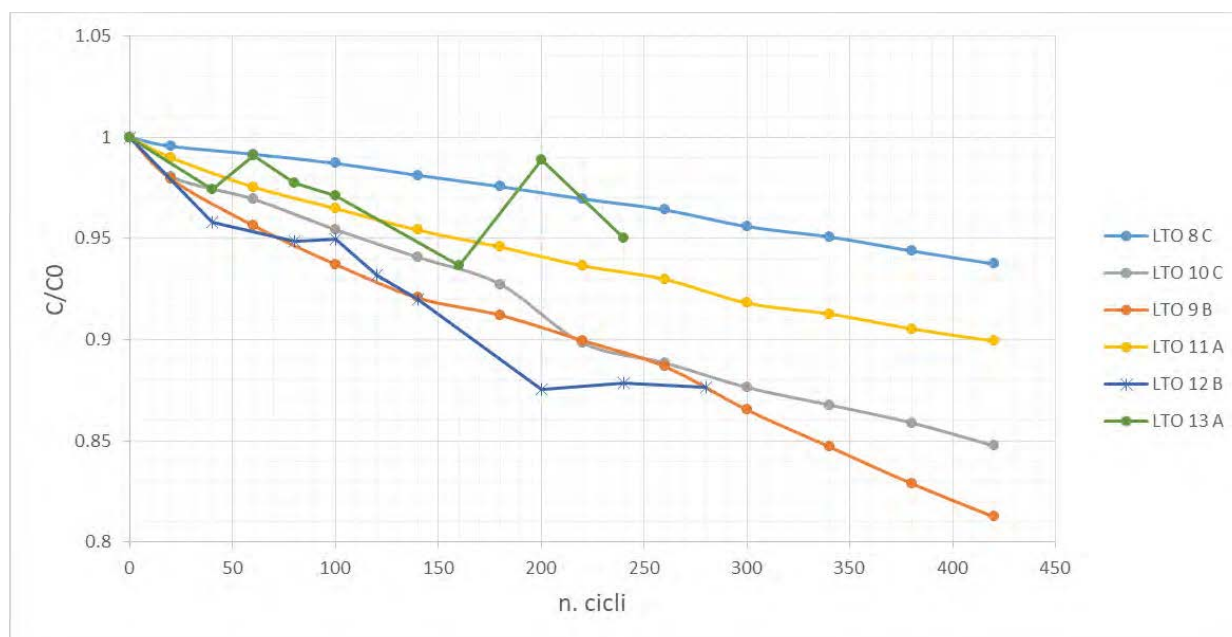


Figura 8: Andamento della capacità delle celle LTO|LCO per diversi protocolli di carica a T=25°C.

La cella LTO 12 mostra un degrado della capacità molto simile a quello di LTO 9, entrambe sottoposte al protocollo B.

L'andamento della capacità della cella LTO 13 è altamente irregolare, soprattutto negli ultimi test, anche se sembra oscillare intorno a quello di LTO 11, per quel che riguarda il protocollo A.

I risultati ottenuti per il protocollo C sono quelli più sorprendenti, in quanto la cella LTO8 è quella che ha presentato la ritenzione di capacità migliore rispetto a tutte le celle testate, mentre la LTO 10 ha mostrato una performance che si situa tra quelle ciclata con protocollo A e quelle con protocollo C.

Per confronto, in Figura 9 riportiamo i risultati ottenuti per test analoghi, condotti ad una temperatura di T=42°C. In questo caso, è proprio la cella sottoposta al protocollo di ricarica B che mostra la peggiore ritenzione di capacità.

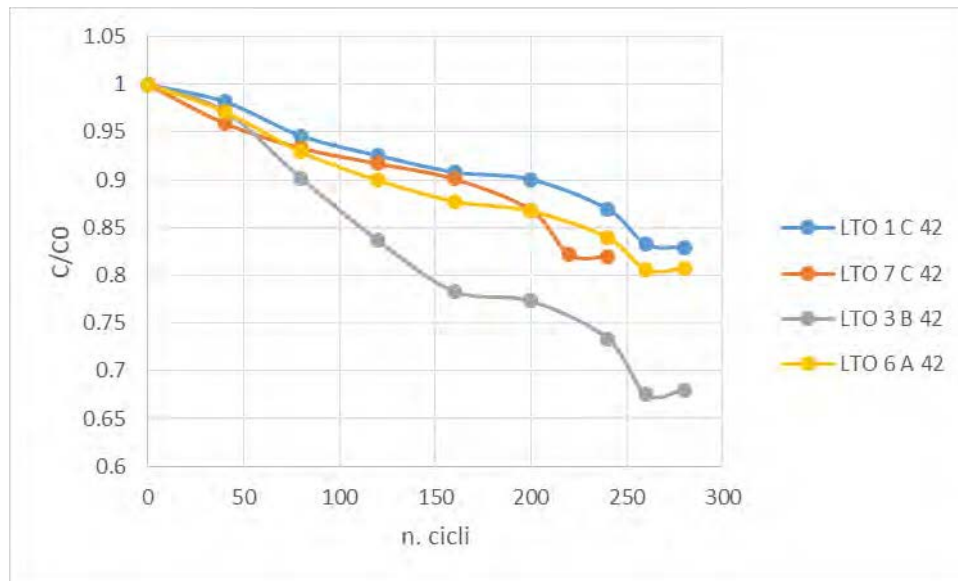


Figura 9: Andamento della capacità delle celle LTO|LCO per diversi cicli di carica a T=42°C.

Per comprendere quanto questi risultati siano dovuti alle caratteristiche dei cicli di lavoro o a differenti ragioni, analizziamo la variabilità di prestazioni inerente al processo di fabbricazione delle celle stesse. Per stimare la variabilità, considereremo solo le prove ripetute, limitandoci quindi al caso T=25°C.

Definiamo l'errore come lo scarto assoluto fra due misure diviso per il loro valore medio. In questo modo, l'errore relativo all' i-esima rilevazione tra il set di misure $\{X\}$ e $\{Y\}$ è dato da:

$$Err_i = \frac{|x_i - y_i|}{(x_i + y_i)/2} \quad (2).$$

Questo errore contiene sia la variabilità dovuta alle differenze fra le celle, che gli errori casuali di misura.

Per cercare di minimizzare questi ultimi, che supponiamo essere di natura casuale¹, utilizzeremo sia il fitting lineare che la media mobile sulle misure, confrontando poi la variabilità fra le interpolazioni ottenute.

Per la stima della regressione lineare abbiamo utilizzato il "Curve Fitting Tool" di Matlab. I risultati per le celle LTO|LCO analizzate sono riportate in Tabella 4.

Tabella 4: Coefficienti di regressione lineare per le curve di degrado della capacità.

Coeff. Regressione lineare $y=a*x+b$	LTO 8	LTO 9	LTO 10	LTO 11	LTO 12	LTO 13
a	-0.00015	-0.00041	-0.00036	-0.00023	-0.00039	-0.00014
b	1.001	0.9873	0.9903	0.9914	0.9817	0.9902

Gli errori relativi alle misure effettuate sulle celle testate per i differenti protocolli di ricarica (a T=25°C), calcolate utilizzando la formula (2), sono riportati in Figura 10 con linee continue. Sono inoltre riportati con linee tratteggiate gli errori calcolati come differenza fra i valori delle medie mobili di ordine 2 delle misure.

¹ Gli errori sistematici si cancellano nel processo di sottrazione dei valori.

Come ci si aspetta dall'operazione di mediazione sui valori, la curva degli errori in quest'ultimo caso risulta più smussata. Sono stati inoltre calcolati gli scostamenti fra i valori calcolati a partire dalle regressioni lineari di ciascuna misura (linea punteggiata), fatte utilizzando i coefficienti di Tabella 4. Ovviamente, in questo caso, non sono presenti le oscillazioni dei valori degli errori presenti nei casi precedenti.

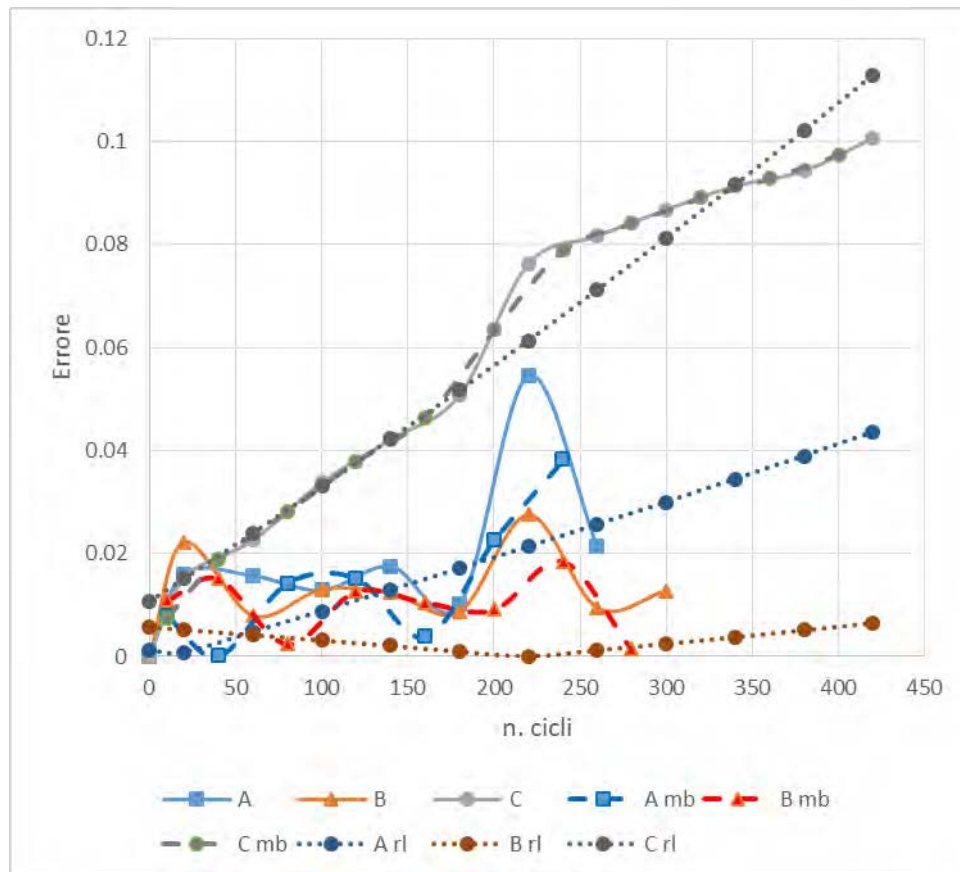


Figura 10: Errore fra le misure delle celle sottoposte ad un protocollo di ricarica. Linea continua: misure sperimentali; linea tratteggiata: differenze fra le medie mobili di ordine 2; linea punteggiata: differenza fra le regressioni lineari delle misurazioni.

Il grafico in Figura 10 mostra come gli errori si distribuiscano diversamente fra le celle ciclizzate con diversi protocolli di ricarica. In tutti e tre i metodi adottati per calcolare gli errori, la dispersione tra le misure risulta essere minore per le celle sottoposte al protocollo B, e massima in quelle sottoposte al protocollo C. Sottolineiamo che si tratta di un errore sulle misure di capacità *relativa*. I valori assoluti possono ulteriormente differire, perché in generale la capacità misurata all'inizio della procedura di invecchiamento differisce da cella a cella, come è possibile vedere dalla Tabella 5.

Tabella 5: Valori iniziali della capacità per le celle LTO|LCO

CELLA	LTO1	LTO3	LTO6	LTO7	LTO8	LTO9	LTO10	LTO11	LTO12	LTO12
CO (AH)	9.24	9.30575	9.50475	9.267	9.3115	9.3215	9.369	9.529	9.3548	9.0036

Il valore medio della capacità è 9.32 Ah, e la deviazione standard è di 0.15 Ah, ce rappresenta una deviazione del 1,6%.

Se la tendenza ad una più rapida diminuzione della capacità sia legata o meno alla tipologia di ricarica utilizzata può essere verificato solo con ulteriori prove. Tuttavia, possiamo ipotizzare che l'errore massimo registrato fra celle sottoposte allo stesso regime di invecchiamento debba essere imputato alla variabilità di produzione delle celle.

Tenendo conto di questa ipotesi, possiamo stimare l'impatto che i diversi protocolli di ricarica hanno sull'andamento della capacità in funzione del numero di cicli di lavoro. A questo scopo, calcoliamo il decadimento medio delle celle, in base al protocollo di ricarica, mediando fra i valori misurati. Per i protocolli A e B non disponiamo di misure multiple per tutti i test parametrici effettuati, poiché alcune prove sono state interrotte prima di raggiungere la condizione di fine vita. Quando non ci sono misure multiple, si è scelto di utilizzare comunque quelle disponibili.

In Figura 11 sono riportate le curve medie, insieme alle linee di tendenza ottenute applicando l'equazione (1) ai valori medi.

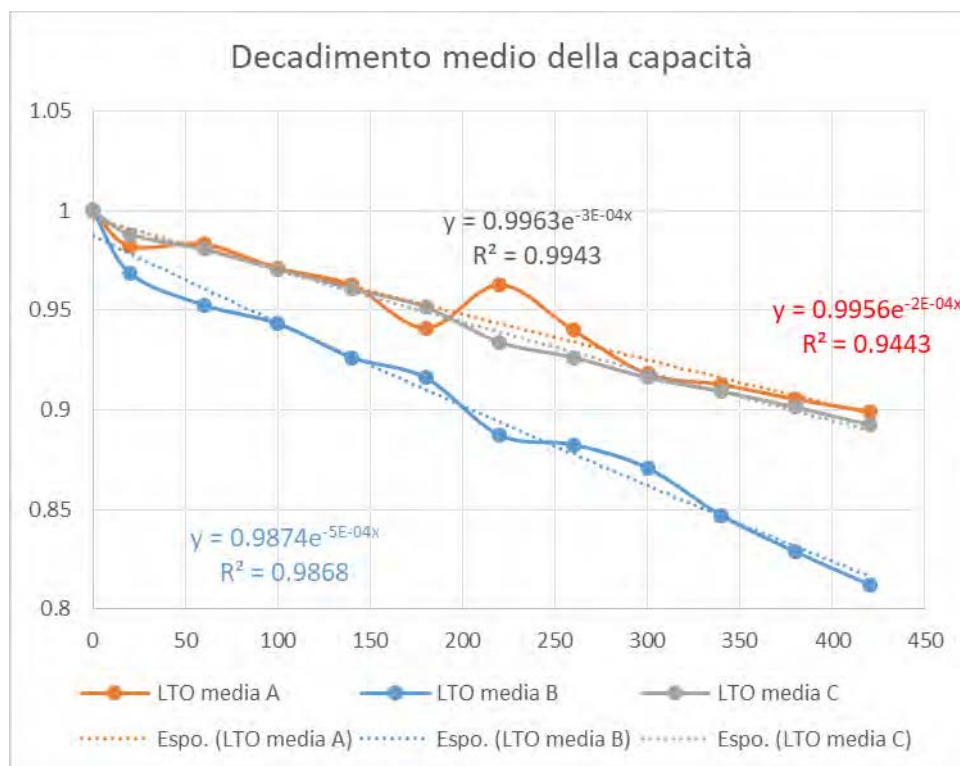


Figura 11: Andamento medio della capacità delle celle sottoposte allo stesso protocollo di invecchiamento

Le curve relative ai protocolli A e C sono molto vicine fra di loro. Il valore di R^2 , che rappresenta una misura della bontà della regressione tanto più di avvicina al valore limite 1, è soddisfacente per la curva relativa al protocollo C, mentre è meno buona per la curva A. Questo è dovuto soprattutto all'estrema variabilità introdotta dalle misure relative alla cella LTO 13.

Il confronto tra la regressione effettuata utilizzando il modello (1) e una regressione lineare è riportato in Tabella 6 in termini di R^2 . Il risultato dei due metodi è confrontabile. Come il modello (1), anche la regressione lineare non riesce a riprodurre la rapida diminuzione della capacità rilevabile nelle primissime fasi dell'invecchiamento (prima dei 50 cicli), mentre entrambi riescono a interpolare la fase successiva, che risulta essere lineare con buona approssimazione. Per i nostri risultati, quindi, il modello (1) non risulta portare a risultati migliori rispetto alla regressione lineare.

Tabella 6: Confronto fra i valori di R^2 tra regressione lineare e modello (1).

R^2	EXP	LIN
A	0.9943	0.9443
B	0.9868	0.9859
C	0.9443	0.993

La curva per la capacità media relativa al protocollo B si discosta visibilmente dalle altre due. Per valutare se questo scostamento è imputabile a fenomeni di invecchiamento provocati dalle diverse tipologie di ricarica oppure a variabilità intrinseca ai processi di produzione delle celle, aggiungiamo le barre dell'errore *presunto* dovuto alle differenze di produzione originarie delle celle, *determinato a partire dall'errore massimo ottenuto confrontando due celle sottoposte allo stesso protocollo di ricarica*. In altre parole, a tutte le curve sono state associate gli errori ottenuti per il protocollo C. Ci riferiremo a queste come *barre di variabilità*, non essendo direttamente ed univocamente riconducibili ad errori sulle misure. Le curve medie di degrado della capacità con le relative barre di variabilità sono riportate in Figura 12, dove è possibile vedere una significativa regione di sovrapposizione fra tutte le curve, anche nella fasi finali delle curve di degrado.

Anche dall'osservazione delle curve sperimentali a 42°C si rileva che la curva relativa al protocollo B è ha una pendenza negativa maggiore, in valore assoluto, rispetto alle curve dei protocolli A e C. Occorre sottolineare che, in questo caso, non sono state eseguite prove su più celle per i protocolli B e C.

Anche in questo caso, sovrapponendo le barre di variabilità, si otterrebbe una regione di sovrapposizione fra le curve.

In conclusione, confrontando le curve di degrado della capacità delle batterie, il protocollo B sembra avere l'impatto maggiore sulla diminuzione di capacità, a tutte le temperature. Tuttavia, se si tiene conto della variabilità rilevata fra batterie sottoposte allo stesso ciclo di invecchiamento, e ipotizzando che questa variabilità si possa estendere anche alle altre celle, ci troviamo nell'impossibilità di trarre delle conclusioni definitive. Per farlo, occorrerebbe più statistica sulle prove, aumentando il numero di celle sottoposte ad ogni ciclo di invecchiamento.

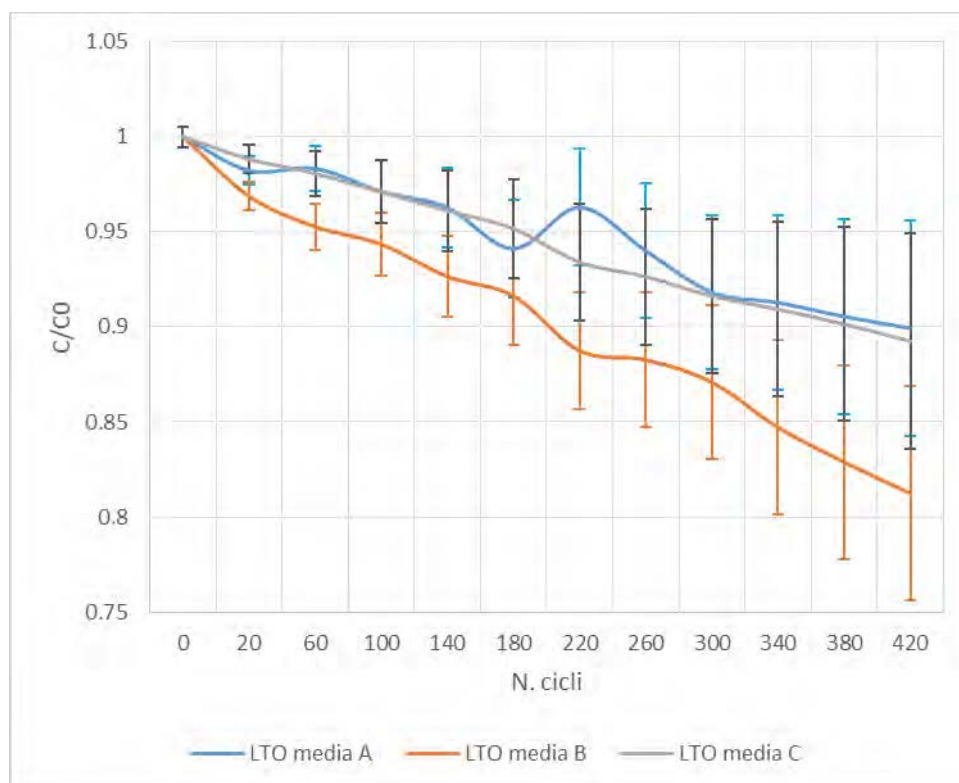


Figura 12: Andamento medio delle capacità e barre di variabilità, riferite ai diversi protocolli di ricarica

Nel caso il protocollo B si confermasse quello con impatto maggiore sulla ritenzione di capacità, sarebbe estremamente interessante investigarne il motivo, visto che è un protocollo di carica in apparenza meno “pesante” del protocollo C, che presenta la quantità massima di cariche veloci per ciclo di lavoro, a parità di corrente di scarica. Il motivo potrebbe risiedere nella differente profondità di scarica, che però si mantiene, anche per il protocollo B, intorno al 70%. Andrebbe inoltre investigato il motivo per cui il protocollo C sembra avere lo stesso impatto sul degrado della capacità del protocollo A, che non ha cariche veloci. Anche in questo, le motivazioni di questo degrado potrebbe essere ricercato nella profondità di scarica, che, risultando intorno al 95%, può effettivamente influire molto negativamente sulla durata di vita. Inoltre, anche l’altro parametro rilevanti ai fini dell’invecchiamento, il SOC medio durante i cicli di lavoro, risulta essere per il profilo B intermedio tra quelli relativi ad A e C.

In Figura 13 confrontiamo l’andamento medio della capacità relativa per le celle ciclata con il protocollo C a 25°C gradi e a 42°C.

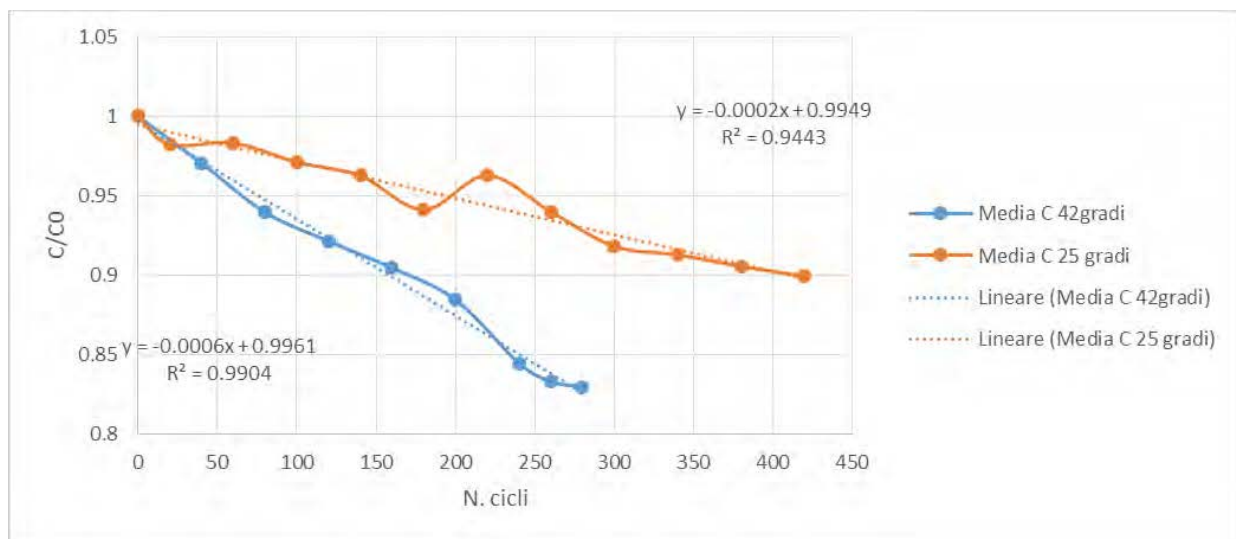


Figura 13: Confronto fra le curve di degrado medie della capacità per le celle LTO|LCO sottoposte al protocollo C per le due temperature di esercizio. Sono riportate anche le curve di tendenza lineari per i due set di dati.

I dati medi ottenuti sono stati interpolati con una linea di tendenza lineare. Si può vedere che la temperatura di esercizio più alta influenza negativamente la ritenzione di capacità delle celle LTO|LCO. Poiché i risultati riportati in letteratura confermano che in presenza di un anodo LTO risultano essere vantaggiose temperature più alte in fase di ricarica rapida, questo aumento della velocità di degrado può essere attribuita al catodo LCO, sensibile alle temperature più alte [9].

Oltre alla capacità, un altro parametro interessante per valutare le prestazioni della batteria è la resistenza interna. In Figura 14 è riportato l'andamento della resistenza interna, calcolata secondo la procedura riportata in Figura 6, per le celle sottoposte ai diversi protocolli di ricarica.

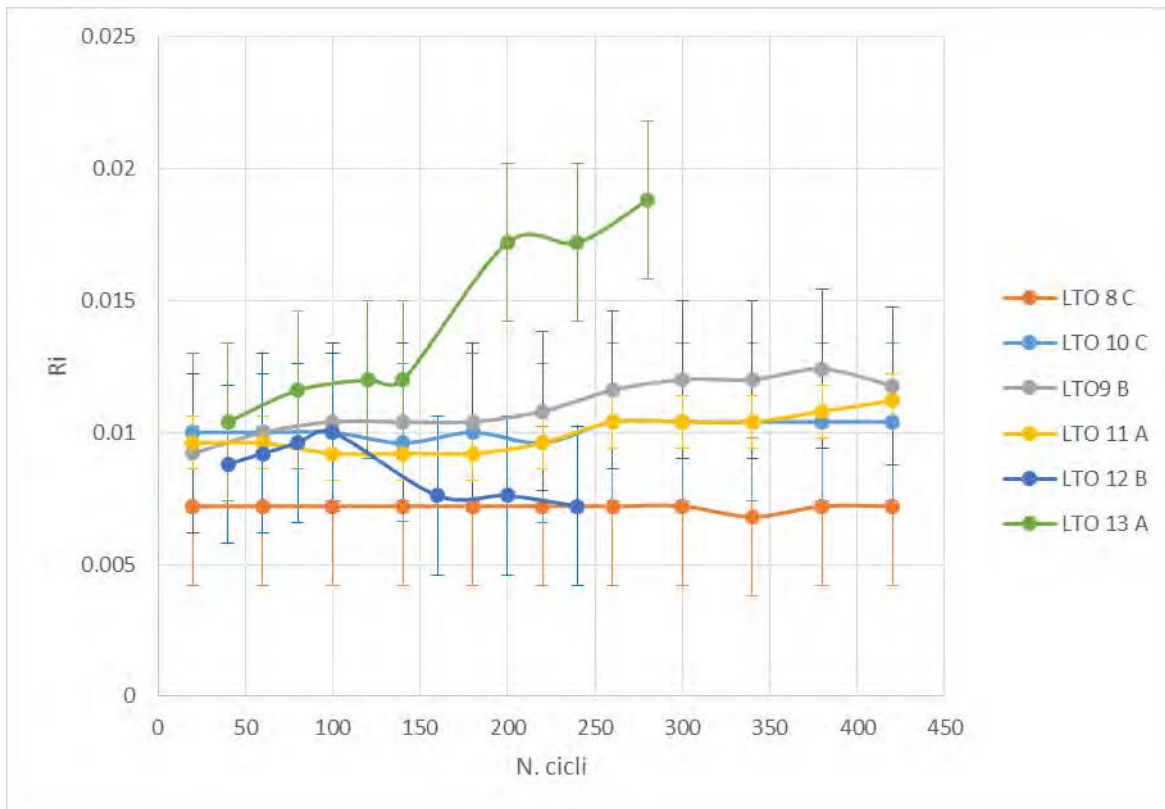


Figura 14: Andamento della resistenza interna delle celle LTO|LCO per i diversi protocolli di carica a $T=25^{\circ}\text{C}$. Il valore del SOC è pari a 0.5.

Nessuna delle resistenze interne sembra mostrare un aumento significativo, all'interno degli errori di misura, ad eccezione della cella 13 (protocollo A), che presenta un "salto" nel valore della resistenza dopo circa 200 cicli. Anche le celle 9 e 11 mostrano un leggero aumento nel valore della resistenza interna superati i 250 cicli. Un aumento repentino della resistenza interna è associabile al catodo, poiché l'anodo LTO mostra di solito un aumento quasi lineare e costante della resistenza interna [21].

In Figura 15 è analizzata l'influenza della temperatura sulla resistenza interna, per diversi stati di carica ($\text{SOC} = 0.2, 0.5, 0.8$) e per le celle ciclizzate secondo il protocollo C a $T=25^{\circ}\text{C}$ e a $T=42^{\circ}\text{C}$. I primi due pannelli di Figura 15 si riferiscono al $\text{SOC}=0.2, 0.5$ in scarica. L'ultimo pannello si riferisce al $\text{SOC}=0.8$ in carica. La scelta del calcolo in carica è determinata dal fatto che nella zona di SOC alta la resistenza interna è più sensibile alla carica e contrariamente, a SOC bassi è più sensibile alla scarica.



Figura 15: Andamento della resistenza interna in funzione del numero di cicli per celle invecchiate a diverse temperature. I pannelli illustrano i risultati per diversi livelli di stato di carica. Dall'alto verso il basso: SOC= (20, 50, 80). LTO10 e LTO08 T=25°C; LTO1 e LTO7 T=42°C.

Come di può osservare da Figura 15, la temperatura non sembra influenzare l'andamento della resistenza interna delle celle. Infatti, l'andamento delle celle invecchiate a $T=25^{\circ}\text{C}$ è sovrapponibile a quello delle celle invecchiate a $T=42^{\circ}\text{C}$, sia per magnitudine che per andamento rispetto al numero di cicli. La resistenza interna risulta molto stabile all'aumentare del numero di cicli.

Nella Figura 16 sono riportate le tensioni a vuoto E_0 di cella in carica e in scarica, ad inizio vita (BOL) e fine vita (EOL), ovvero dopo 420 cicli, quando le prove sono state interrotte, per le seguenti celle: Figura 16 (a) LTO8; (b) LTO9; (c) LTO10; (d) LTO11. La tensione a vuoto è rappresentata in funzione della profondità di scarica $DOD = 1 - SOC$.

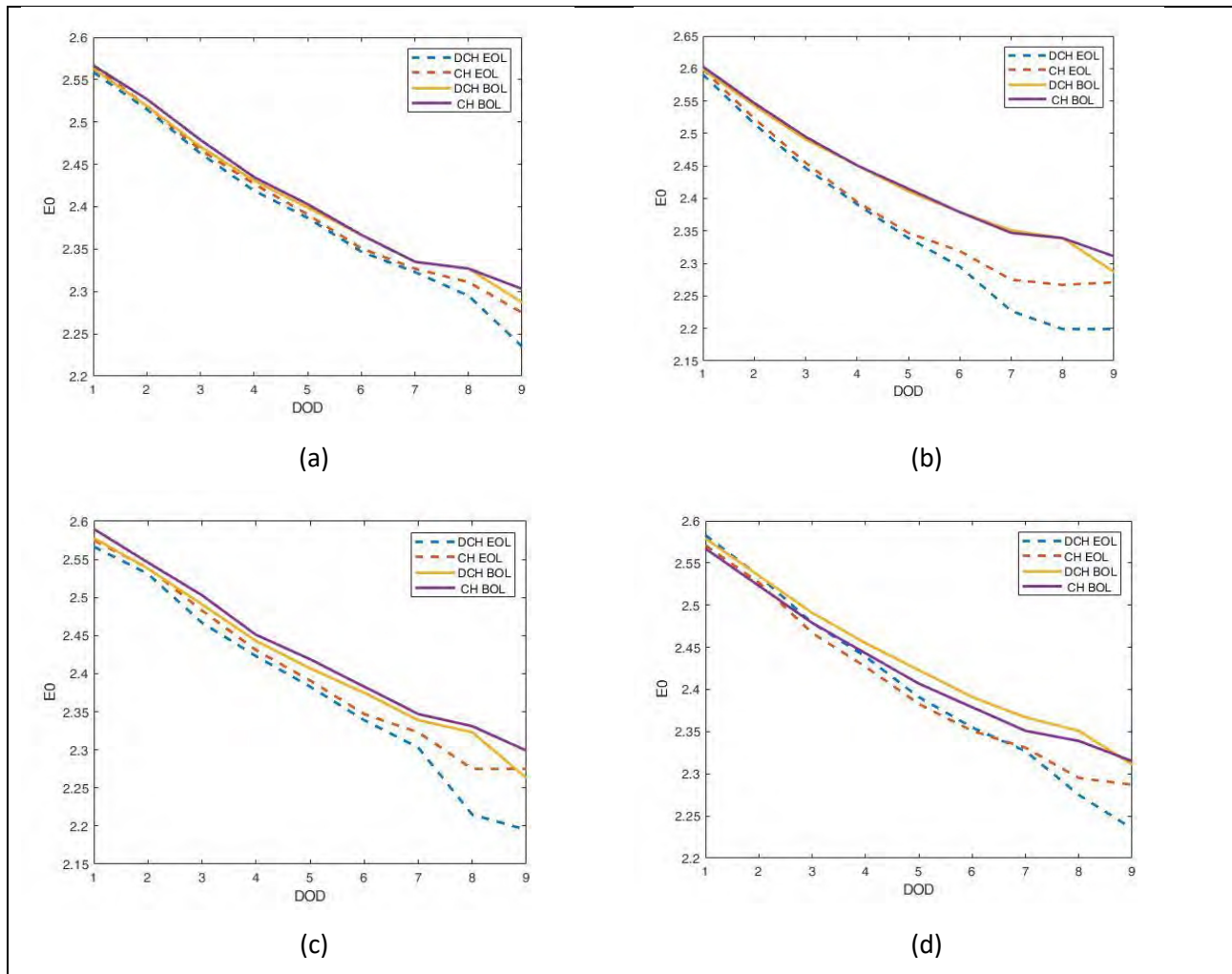


Figura 16: Andamento della tensione a vuoto E_0 ad inizio vita e a dopo 420 cicli, in funzione della profondità di scarica (DOD) per le celle LTO|LCO: (a) LTO8; (b) LTO9; (c) LTO10; (d) LTO11.

È possibile notare che le curve di tensione a vuoto in carica ed in scarica ad inizio vita sono generalmente più vicine fra loro di quanto risultano esserle quelle delle celle dopo 420 cicli. Le celle inoltre mostrano degli andamenti per la tensione di circuito aperto a fine vita piuttosto differenti. L'area sottesa alla curva potrebbe quindi essere messa in relazione con lo stato di invecchiamento delle celle stesse. Confrontando l'area sottesa alla curva E_0 in carica e scarica con i valori finali della capacità relativa $C(420)/C(0)$, riportati

in Figura 8, sembra essere confermata l'ipotesi che esista una relazione inversa fra le due quantità. Per verificare se questo è vero, In Tabella 7 riportiamo di valori della stima dell'area compresa nelle curve di carica e scarica per la tensione a vuoto, ad inizio vita e dopo 420 cicli per le celle LTO8, LTO9, LTO10 e LTO11, con i rispettivi valori finali di capacità relativa.

Tabella 7: Area compresa nella curva E_0 (carica)- E_0 (scarica) ad inizio e fine vita e valori corrispondenti della capacità relativa a fine vita.

Area (V)	LTO8	LTO9	LTO10	LTO11
BOL	0.044	0.044	0.112	0.108
EOL	0.092	0.248	0.216	0.132
C_{EOL}/C_0	0.937	0.812	0.848	0.899

Mentre non sembra esserci relazione evidente fra i valori dell'area ad inizio vita e la capacità finale, questa relazione sembra esistere con i valori dell'area a fine vita, come si può vedere dalla Figura 17(a), dove sembra emergere una relazione che può essere assunta lineare con buona approssimazione tra la suddetta area e il valore di capacità relativa. Vale la pena sottolineare che il risultato illustrato vale per celle che non solo presentano dopo 420 cicli un diverso grado di invecchiamento, ma che sono anche state invecchiate con protocolli differenti.

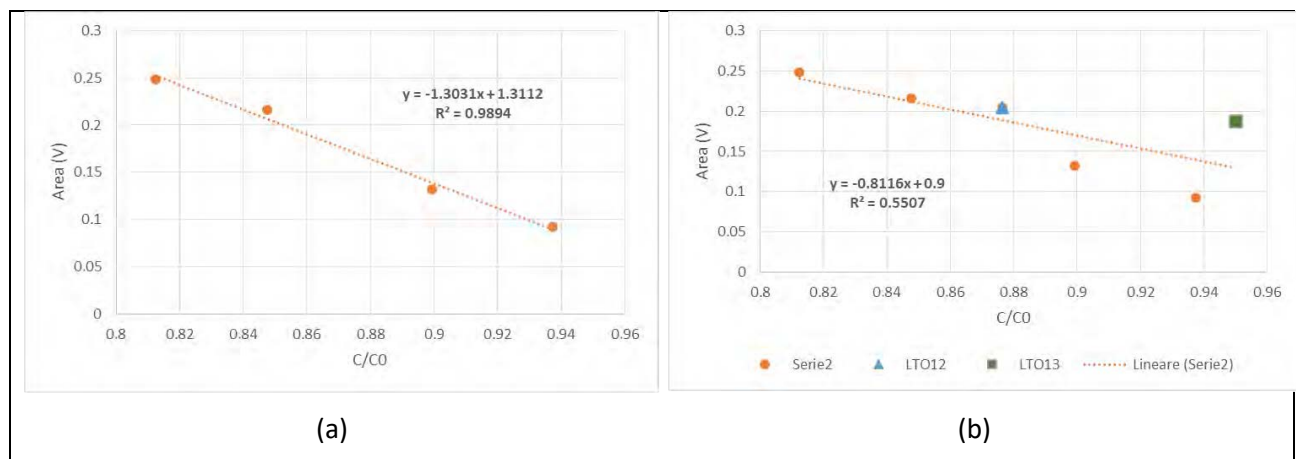


Figura 17: Valore dell'area sottesa alla curva di tensione a vuoto rispetto al valore della capacità a fine vita:

(a) andamento per le celle dopo 420 cicli; (b) grafico precedente con l'aggiunta i risultati per LTO12 e LTO13

Per verificare in quali condizioni la relazione lineare sia valida oltre il caso analizzato, consideriamo anche i valori per le celle LTO12 e LTO13. Le prove per queste due celle sono state concluse dopo un numero diverso di cicli rispetto alle celle precedenti, rispettivamente dopo 280 cicli per LTO12 e 240 per LTO13. I risultati sono stati riportati sul grafico di Figura 17(a) e sono visibili in Figura 17(b). I punti relativi a queste ultime due celle cadono chiaramente fuori dalla retta interpolatrice ottenuta per i precedenti dati e

riportati in Figura 17(a), e modificano i parametri della retta con in Figura 17(b), con una diminuzione consistente del parametro R^2 .

Se la relazione tra area compresa nella curva E_0 e valore della capacità è realmente universale, possiamo aumentare la statistica dei punti da interpolare considerando anche i valori dell'area e della capacità per le celle dopo 240 cicli. Il grafico per tutti i punti ottenuti è riportato in Figura 18.

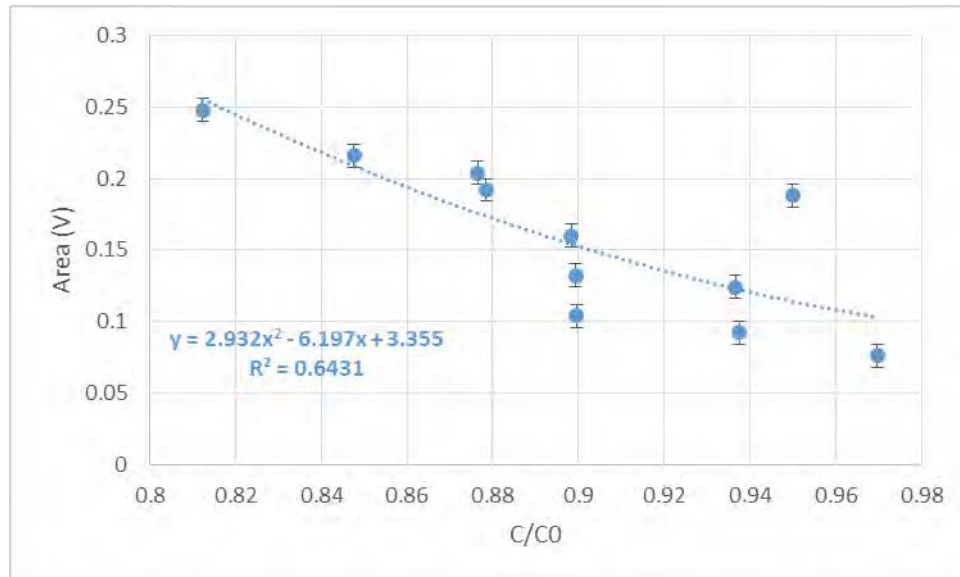


Figura 18: Valore dell'area sottesa alla curva di tensione a vuoto rispetto al valore della capacità per le celle LCO|LTO a diversi stadi di invecchiamento.

Come si può vedere, i punti risultano piuttosto dispersi. La linea di interpolazione quadratica dà un risultato migliore rispetto all'interpolazione lineare, anche se il valore di $R^2=0.64$ sta ad indicare una regressione non molto soddisfacente.

In Figura 19 riportiamo il rapporto fra i valori del rapporto fra le tensioni a vuoto, valutato a DOD=0.9, di inizio vita e dopo N cicli in funzione della capacità relativa dopo N cicli per le celle LTO|LCO.

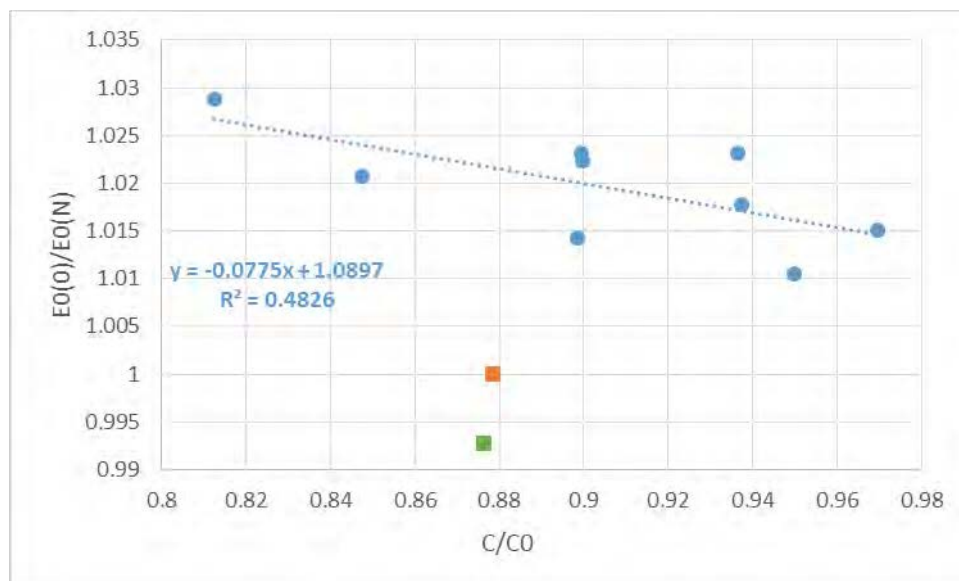


Figura 19: Rapporto fra le tensioni a vuoto di inizio vita e dopo N cicli in funzione della capacità relativa dopo N cicli per le celle LTO|LCO. Simboli quadrati in arancione e verde: dati per LTO12, esclusi della curva di interpolazione.

I valori sembrano addensarsi intorno ad una retta, ad eccezione di quelli ottenuti per la cella LTO12 (simboli quadrati in arancione e verde nel grafico). La curva di interpolazione migliore in questo caso, escludendo i punti relativi a LTO12, risulta essere di tipo lineare, con $R^2=0.48$, quindi molto basso.

In conclusione possiamo dire che se la tensione a vuoto può essere un indicatore di invecchiamento per le celle, non è tuttavia emersa una relazione chiara fra i parametri derivati della tensione a vuoti analizzati (valore dell'area sottesa alla curva di tensione a vuoto in carica-scarica rispetto al DOD e rapporto fra tensione a vuoto ad inizio vita e dopo N cicli per DOD=0.9) quando messa in relazione alla capacità relativa. Tuttavia, abbiamo scelto di concentrarci su quest'ultima e non sulla resistenza interna come variabile "accoppiata", in quanto le celle LTO|LCO hanno mostrato in generale un incremento trascurabile del valore della seconda durante le prove vita, ad eccezione della cella LTO13, che avrebbe reso difficile correlare le quantità con un'affidabilità più alta degli errori di misura.

2.3 C/LCO

Un altro tipo di celle analizzate è stato quello con grafite all'anodo e ossido di cobalto al catodo (C|LCO). In particolare, sono state acquistate dalla GrePow delle celle da 6 Ah, capaci di essere ricaricate con una corrente massima di 10 A in continua. Questa tecnologia è molto adatta alle applicazioni con trazione ibrida, data l'elevata potenza in scarica. I dettagli delle caratteristiche elettriche sono riportate in Figura 20.

标称容量 Typical Capacity①		6000mAh
最小容量 Minimum capacity		5900mAh
标称电压 Nominal Voltage		3.7V
开路电压 Open-Circuit Voltage		> 4.15V
出货电压 Voltage of shipment		3.8V-3.9V
交流内阻 AC Impedance		≤ 2.0mΩ
充电条件 Charge Condition	标准充电电流 Standard Charge current	3000mA
	快速充电电流 Rapid Charge current	10000mA
	温度 Temperature	10°C-45°C
充电时间 Charging time	标准充电：3.0 小时 (参考值) Standard Charging：3.0 hours(Ref.)	
	快速充电：2.0 小时 (参考值) Rapid charge：2.0 hours(Ref.)	
放电条件 Discharge Condition	持续放电电流 Constant discharge current	180000mA
	瞬间放电电流 Peak discharge current	210000mA (≤ 3S)
	温度 Temperature	10°C~45°C
①标称容量：0.5C,4.2V~3.0V@23°C±2°C Typical Capacity:0.5C,4.2V~3.0V@23°C±2°C		

Figura 20: Caratteristiche elettriche delle celle C|LCO GREPOW, estratte dal datasheet.

Il valore medio della capacità per le celle C|LCO analizzate è 6.229 Ah, con una deviazione standard pari a 0.043 Ah, che corrisponde ad una variazione percentuale dello 0.695%, come riportato in Tabella 8.

Tabella 8: Valore della capacità iniziale delle celle C|LCO

LCO1	LCO 2	LCO3	LCO4
6.245	6.226	6.274	6.172

Per queste celle, si è deciso di procedere con il solo protocollo di ricarica C, preferendo avere più celle in prova per il protocollo con una percentuale maggiore di cariche rapide, che analizzare ciascun protocollo su una singola cella. Le specifiche delle variabili del test di invecchiamento per le celle C|LCO sono riportate in Figura 21.

Step	Label	Operator	Nominal Value	Limit	Action	Registration
1		SET				STANDARD
2		SET		> 4.7 V < 2.9 V	ERR 1 ERR 1	
3		SET		> 50 TypK > 60 TypK	MSG 3 STO	
4		SET	CORR = 4			
5		SET	Cr2 = 3			
6		SET	CMAX = 10.2			
7		SET	VMAX = 4.2			
8		SET	Vmin = 3			
	I	Test capacità e resistenza interna				
9		TASK	1 OUW			
10		PAU		10 sec		
11		BEG				
12		PAU		2 min		
13		ArchA_p				
14		CYC	40 *			
15	end	STO				
16						

Figura 21: Valori delle variabili della prova vita per C|LCO

Per le celle C|LCO, la corrente massima è stata stabilita a 1.7C, ovvero 10.2 A. Per quanto riguarda la corrente di scarica, è stato necessario ridurla rispetto ad 1C, altrimenti la cella non sarebbe riuscita a portare a termine il ciclo di lavoro giornaliero. La corrente di scarica è stata fissata a C/3. La profondità di scarica per queste prove vita è molto prossima al 100%.

I diversi valori della corrente di scarica e del DOD inficiano la possibilità di confronto diretto con le celle LTO|LCO. Inoltre, proprio a causa della minore corrente che la cella può fornire, una ipotetica batteria basata su queste celle dovrebbe avere una capacità totale maggiore rispetto ad una basata su LTO|LCO per portare a termine lo stesso ciclo di lavoro.

In Figura 22 è riportato l'andamento della capacità per le celle analizzate.

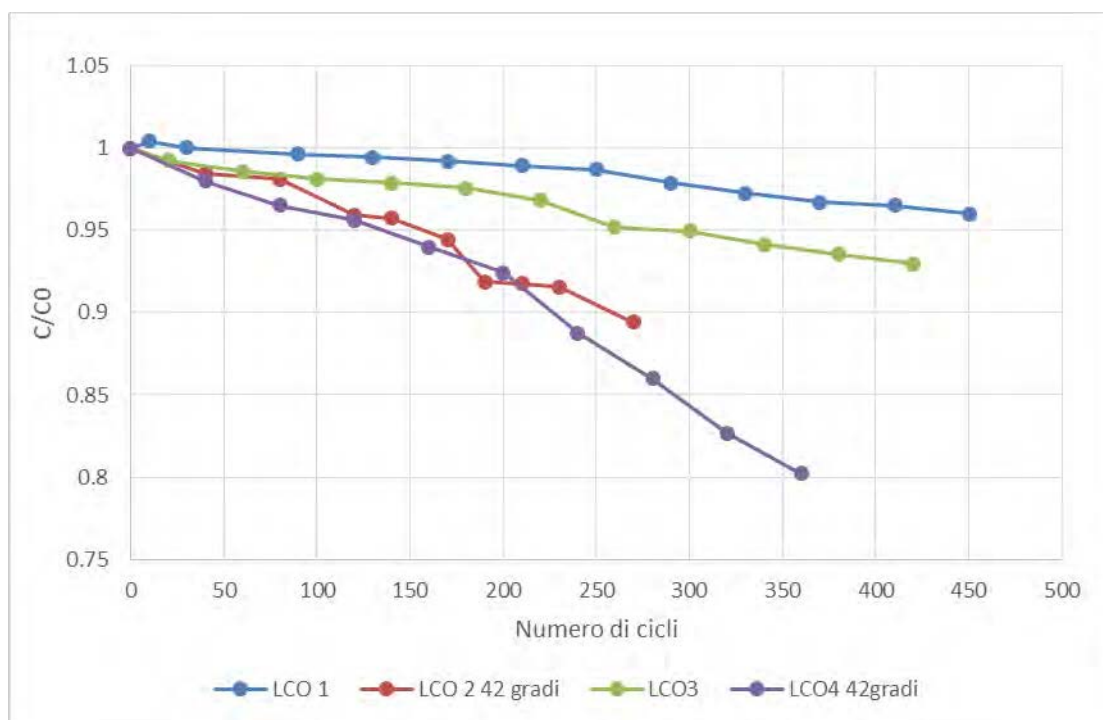


Figura 22: Andamento della capacità in funzione del numero di cicli, per le celle C|LCO sottoposte a protocollo di ricarica C.

Sembra evidenziarsi una evidente dipendenza della temperatura esterna a cui i cicli vengono eseguiti. In particolare, temperature più alte (42°C) hanno un impatto maggiore sulla diminuzione della capacità della batteria rispetto a temperature più basse (25°C).

Per quanto riguarda la resistenza interna, l'andamento in funzione del numero di cicli e rispetto a tre valori di SOC (0.2, 0.5 e 0.8) è riportato in Figura 23. La scelta di mostrare i risultati ottenuti in fase di carica oppure in fase di scarica è motivata come già argomentato per la Figura 14.

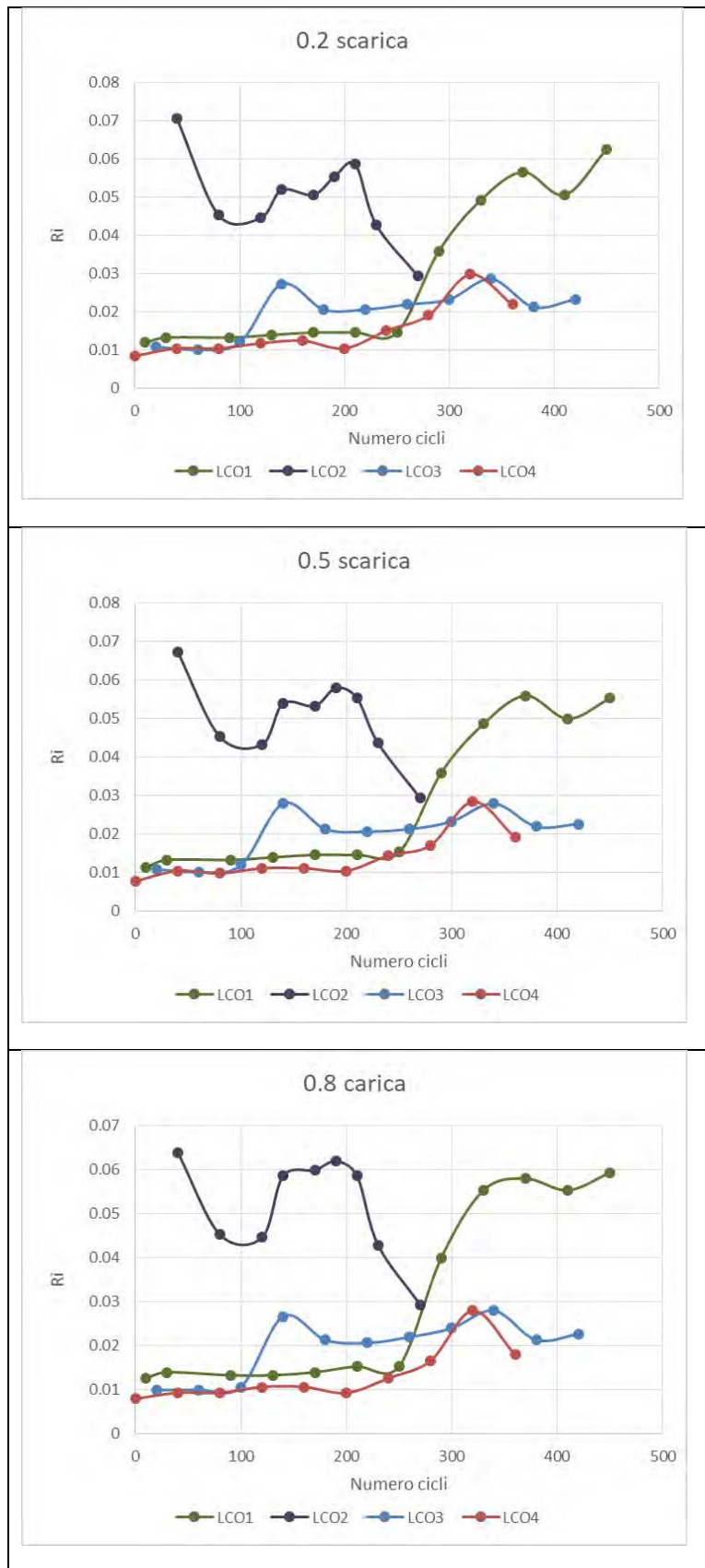


Figura 23: Andamento della resistenza interna per le celle C|LCO per diversi valori del SOC: dall'alto verso il basso, SOC=0.2 in scarica; SOC=0.5 in scarica; SOC=0.8 in carica.

Il comportamento della resistenza interna delle celle C|LCO risulta essere più difficile interpretazione rispetto a quanto ottenuto per le celle LTO|LCO a causa della varietà di comportamento rilevata tra le celle. In questo caso, infatti, è visibile un aumento della resistenza interna nelle celle LCO1, LCO3 e LCO4, sebbene l'aumento non abbia la stessa ampiezza, né sembri iniziare dopo lo stesso numero di cicli. La cella LCO2 presenta invece un andamento decisamente anomalo della resistenza, la cui causa non è per ora chiara. La difformità del comportamento rispetto a quanto atteso sulla base della letteratura [25] e anche rispetto a quanto ottenuto per le altre celle, ci induce a catalogare il risultato come un'anomalia non legata alla tipologia di utilizzo.

L'aumento della resistenza interna è un fenomeno atteso per celle con anodo di grafite sottoposte a carica rapida [26]. Tuttavia, dai dati ottenuti, non emerge un comportamento definito ed univocamente legato alle condizioni di lavoro, in quanto le celle LCO1 e LCO3, entrambe ciclata a 25° C, mostrano un aumento della resistenza interna di entità molto diversa e che si verifica dopo 250 cicli per la prima e dopo solo 150 cicli per la seconda. La cella LCO4 mostra un aumento della resistenza interna comparabile con quello della cella LCO3, ma che avviene più gradualmente e più tardi. Questo è compatibile con il fatto che temperature più elevate riducano la placcatura del litio all'anodo. La placcatura del litio è infatti un'altra importante causa della perdita delle prestazioni della batteria al litio durante la ricarica rapida, che viene mitigata dalla temperatura. In Figura 24 è riportato il diagramma dell'incremento della resistenza in funzione della perdita incrementale di capacità per le celle C|LCO. Questo diagramma è stato proposto come un metodo per individuare la presenza di placcatura del litio [27] ed introdotto anche nella scorsa annualità. La ragione risiede nel fatto che la placcatura del litio ha effetti principalmente sul tasso di diminuzione della capacità, mentre ha un effetto minore sulla velocità di aumento della resistenza, proprio per la maggiore conduttività del litio metallico rispetto al SEI.

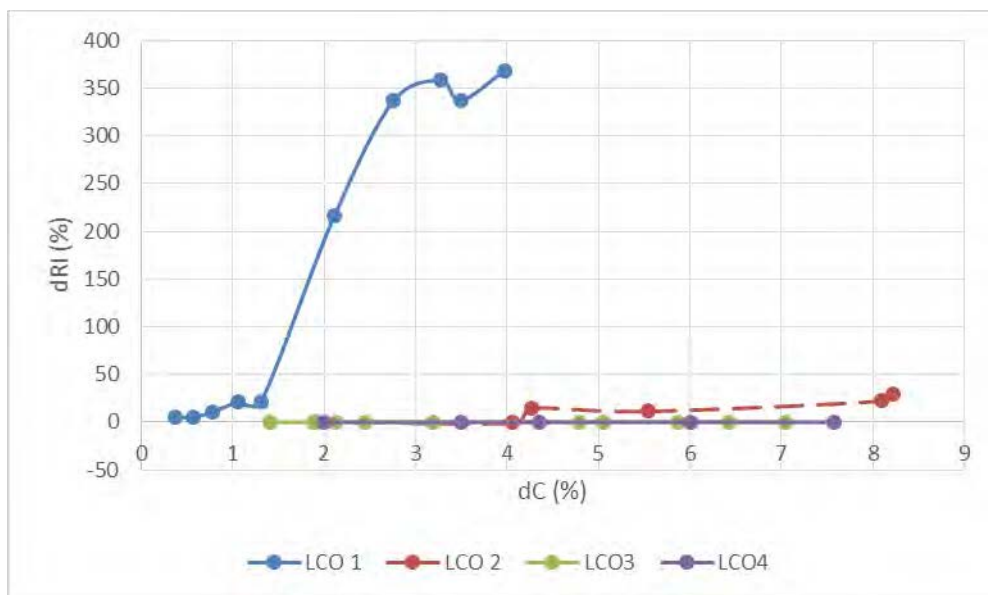


Figura 24: Diagramma dell'incremento della resistenza interna in funzione dell'incremento della capacità per le celle C|LCO

Dall'andamento della curva incrementale $\frac{dR_i}{dC}$ si possono identificare 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"). Dal grafico riportato in Figura 24, si vede che l'andamento della curva incrementale ricalca la modalità di invecchiamento 2 per le celle LCO2, LCO3 e LCO4, mentre la cella LCO1 mostra una curva che richiama la modalità di invecchiamento 1, come ci si aspetterebbe da una cella C|LCO sottoposta a ricarica rapida a temperatura ambiente. La cella LCO3, tuttavia, non sembra seguire lo stesso tipo di invecchiamento. La difformità di comportamento anche fra celle invecchiate con cicli uguali evidenzia ancora una volta la difficoltà di individuare un andamento "tipico" utilizzando una statistica limitata. Questo indicatore derivato di invecchiamento, inoltre, non sembra essere utilizzabile nei casi analizzati.

Come ultima analisi per individuare i contributi all'invecchiamento delle celle, consideriamo le curve differenziali di tensione, dV/dQ , che sono già state discusse nel report della precedente annualità [25]. La Figura 25 mostra le curve differenziali di tensione per le quattro celle C|LCO analizzate.

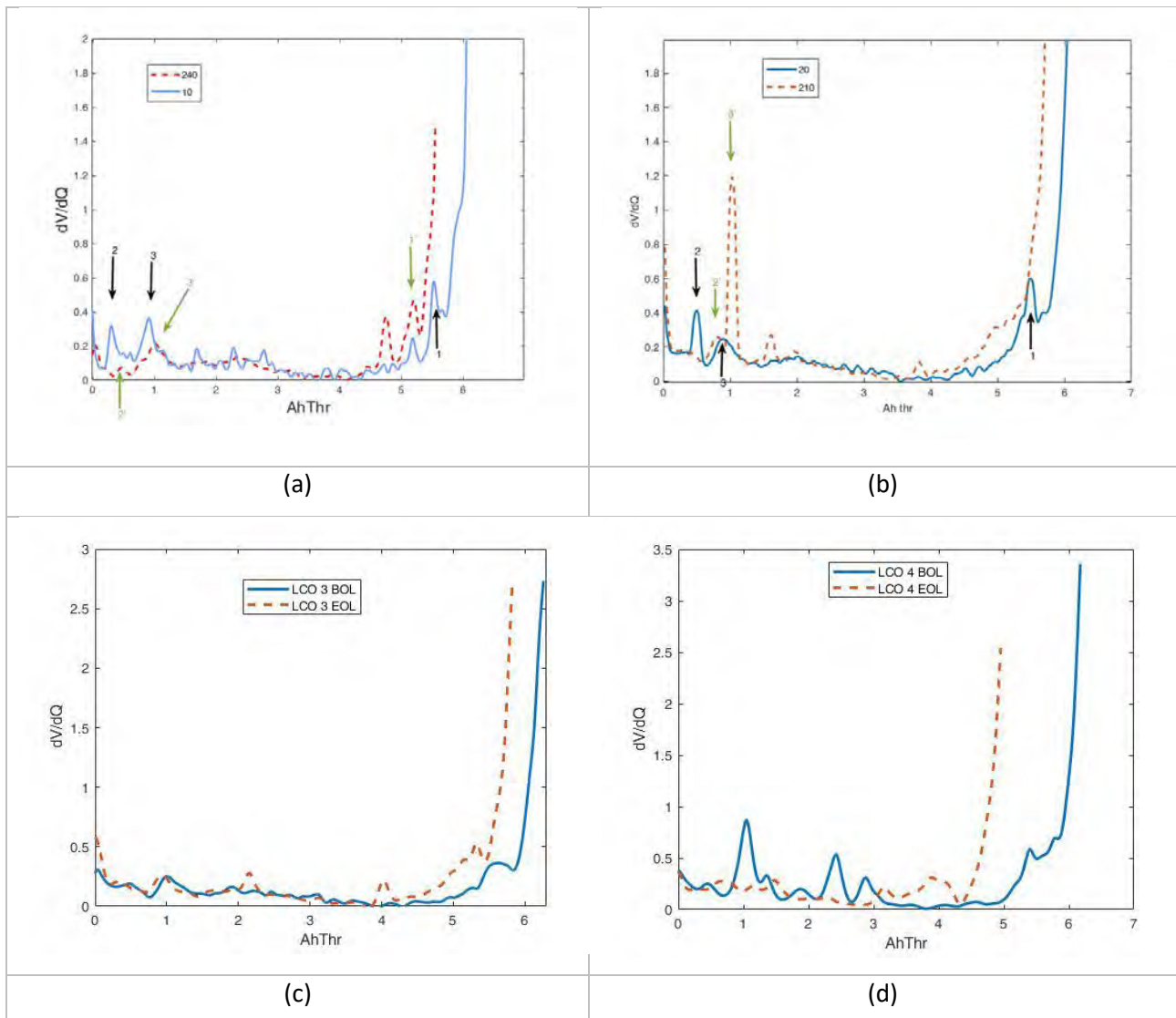


Figura 25: Curve differenziali di tensione per le celle LCO 1 (a), LCO 2 (b), LCO 3 (c), LCO 4 (d). Le figure (a) e (b) sono prese da [25].

Le curve sono state ottenute dai dati di scarica a 0.5C. Come già fatto nella scorsa annualità, per diminuire il rumore, i dati della tensione in funzione della carica estratta sono stati interpolati sulle diverse misure effettuate con una funzione di tipo spline. Utilizzando MatLab, il risultato del rapporto fra le misure è successivamente sottoposto ad una operazione di smoothing.

Le curve di inizio vita (linee solide blu in Figura 25) sono tutte piuttosto simili, sebbene le curve che si riferiscono alle celle LCO2 e LCO3 (Figura 25(b) e (c)) risultano in generale molto meno rumorose delle curve ottenute per le altre celle. Le curve alla fine dei cicli di lavoro (linee rosse tratteggiate in Figura 25) tendono in tutti i casi a “schiacciarsi” verso l’origine dell’ascissa, il che sta ad indicare una riduzione della capacità della cella. Per quanto riguarda le celle LCO1 e LCO3 (Figura 25 (a) e (c)), notiamo solo l’emergenza di alcuni picchi verso valori bassi di SOC (alti valori di carica estratta, AhThroughout), che potrebbero indicare la presenza di reazioni avverse all’anodo verso il fine vita, come potrebbe attendersi. Per quanto

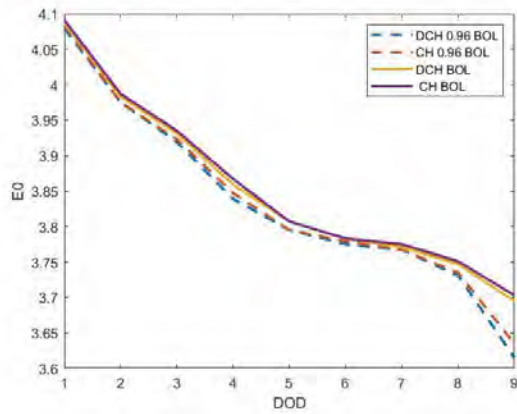
riguarda la cella LCO4 (Figura 25(d)), i picchi visibili all'inizio della scarica e fino a SOC=0.5 tendono a smussarsi e a scomparire a fine vita. Questo potrebbe essere indice di reazioni legate all'anodo e alla formazione del SEI. Per quanto riguarda la curva per la cella LCO2 si nota un picco ben definito a grandi SOC che potrebbero essere legati a reazioni al catodo, come riportato nel report della scorsa annualità[16]. Sebbene in assenza di curve di semicella, l'attribuzione dell'origine dei picchi ad uno o all'altro degli elettrodi è virtualmente impossibile, possiamo attribuire i picchi della parte iniziale della scarica (fino a circa metà scarica, ovvero circa 4 Ah) a fenomeni che avvengono all'anodo dal confronto con quanto ottenuto per le curve differenziali di tensione delle celle LTO|LCO nella scorsa annualità [16]. Questo confronto va tuttavia considerato come un'approssimazione, poiché anche se la composizione di massima del catodo è la stessa, ci potrebbero essere differenze negli altri componenti della batteria, che influenzano la risposta della stessa.

Analizziamo ora il comportamento della tensione a vuoto, E_0 , per le celle C|LCO. Al fine di stabilire possibili relazioni fra la tensione a vuoto e l'invecchiamento delle celle, confronteremo le E_0 per le celle con lo stesso livello di invecchiamento in un caso, e per lo stesso numero di cicli vita nell'altro.

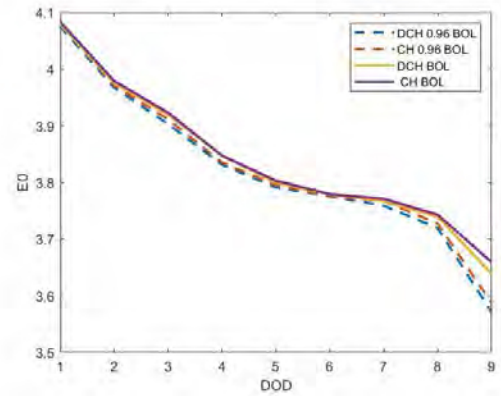
Il livello di invecchiamento è stato fissato tenendo conto della capacità e, in particolare, è stato scelto il valore della capacità relativa pari a $C/C_0=0.96$ poiché questo è il limite inferiore raggiunto dalla cella che ha mostrato la migliore ritenzione di capacità, ovvero LCO1. La E_0 ad inizio vita (BOL, begin of life) e per $C/C_0=0.96$ per le 4 celle C|LCO, espresse in funzione della profondità di scarica (DOD), sono mostrate in Figura 26.

Si può osservare una sostanziale omogeneità negli andamenti della E_0 per le celle invecchiate a temperatura ambiente (LCO1, Figura 26(a), e LCO3, Figura 26(c)) e per le celle invecchiate a temperature più alte (LCO2, Figura 26(b), e LCO4, Figura 26(d)), sia per gli andamenti delle E_0 di inizio vita e per $C/C_0=0.96$. Per confermare questa ipotesi, in Figura 27 riportiamo il rapporto tra E_0 ad inizio vita e a $C/C_0=0.96$, in carica e in scarica, espresso come rapporto puntuale in funzione della DOD:

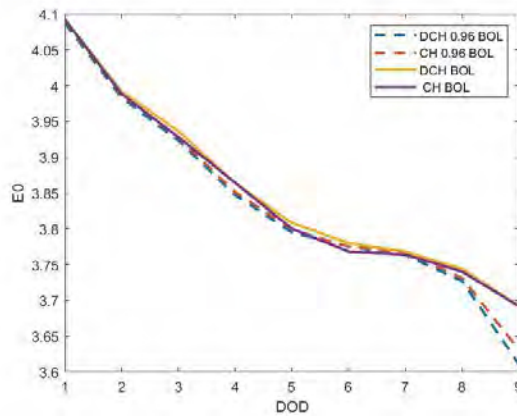
$$E_{\text{BOL}}(\text{DOD})/E_{0.96\text{BOL}}(\text{DOD}).$$



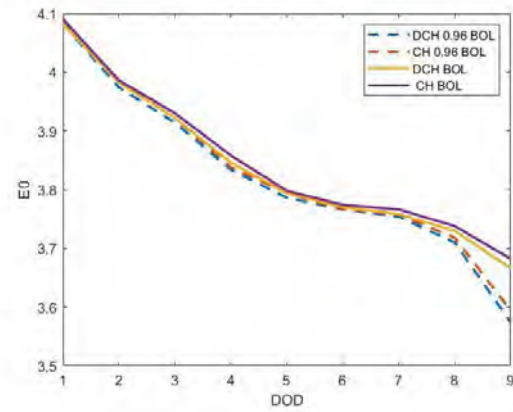
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 26: Andamento della tensione a vuoto E_0 ad inizio vita e per $C/C_0=0.96$, in funzione della profondità di scarica (DOD) per le celle C|LCO: (a) LCO 1; (b) LCO 2; (c) LCO 3; (d) LOC 4.

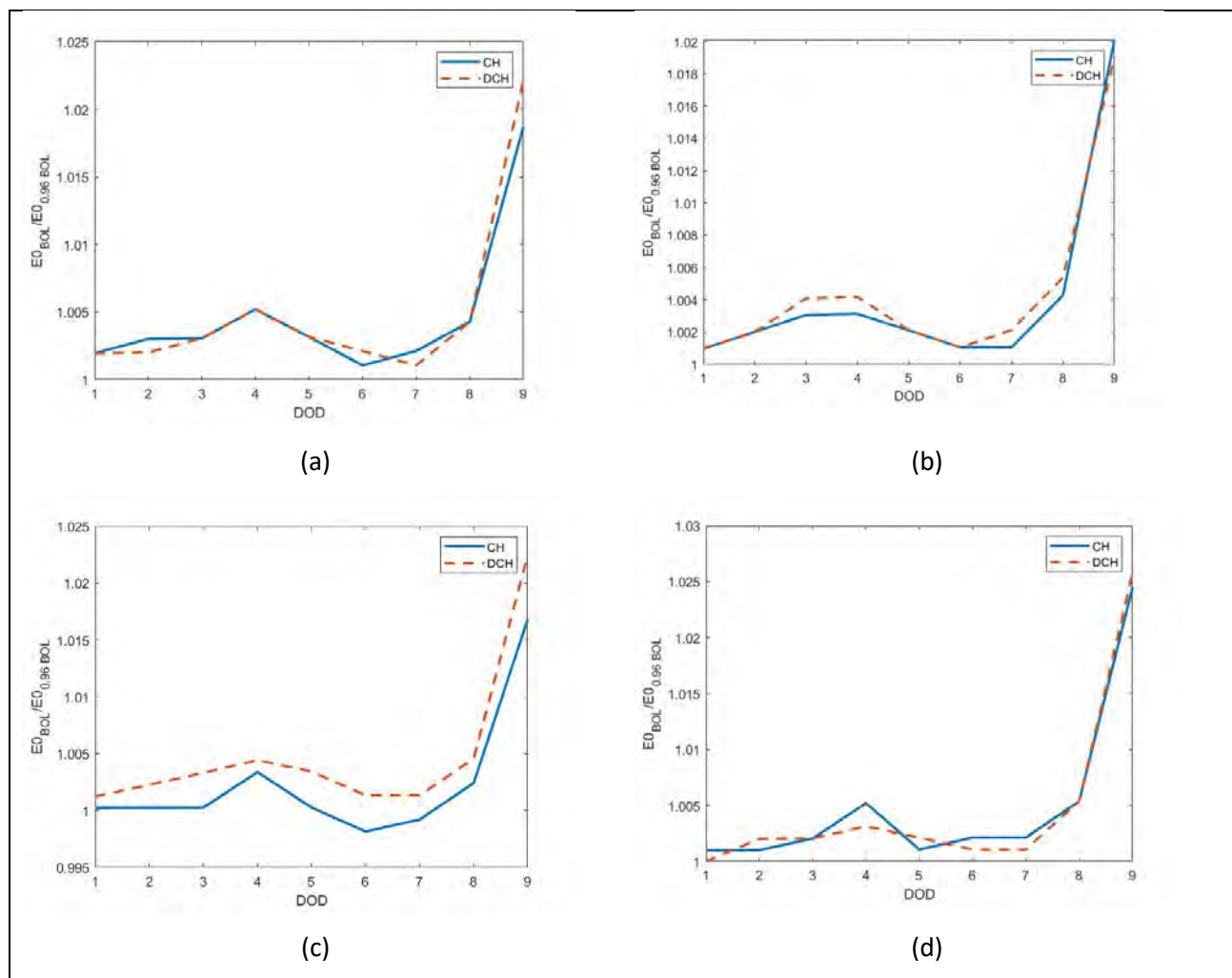


Figura 27: Rapporto fra le tensioni a vuoto di inizio vita e quando $C/C_0=0.96$, in carica e in scarica, in funzione della profondità di scarica (DOD) per le celle C|LCO: (a) LCO 1; (b) LCO 2; (c) LCO 3; (d) LOC 4.

Dall'analisi della Figura 27 risulta che il decremento della tensione con l'invecchiamento risulta confrontabile per tutte le celle, e quindi questo parametro potrebbe essere legato all'invecchiamento (riferito alla capacità), indipendentemente da come questo è stato raggiunto.

Nella Tabella 9 consideriamo invece una stima tramite sommatoria dell'area sottesa alle curve E_0 di carica e scarica, in funzione del DOD.

Tabella 9: Valori dell'area sottesa alla curva chiusa di tensione a vuoto in carica e in scarica, per le celle C|LCO.

Cella	LCO1	LCO2	LCO3	LCO4
Area BOL	0.036	0.044	0.040	0.720
Area 0.96BOL	0.044	0.560	0.048	0.640
Incremento %	18.18	92.14	16.67	-12.5

In tutti i casi si ha un aumento dell'area sottesa, eccetto che per la cella LCO4. Inoltre, anche per le altre celle esiste una certa variabilità che non permette di determinare una correlazione netta fra l'area e

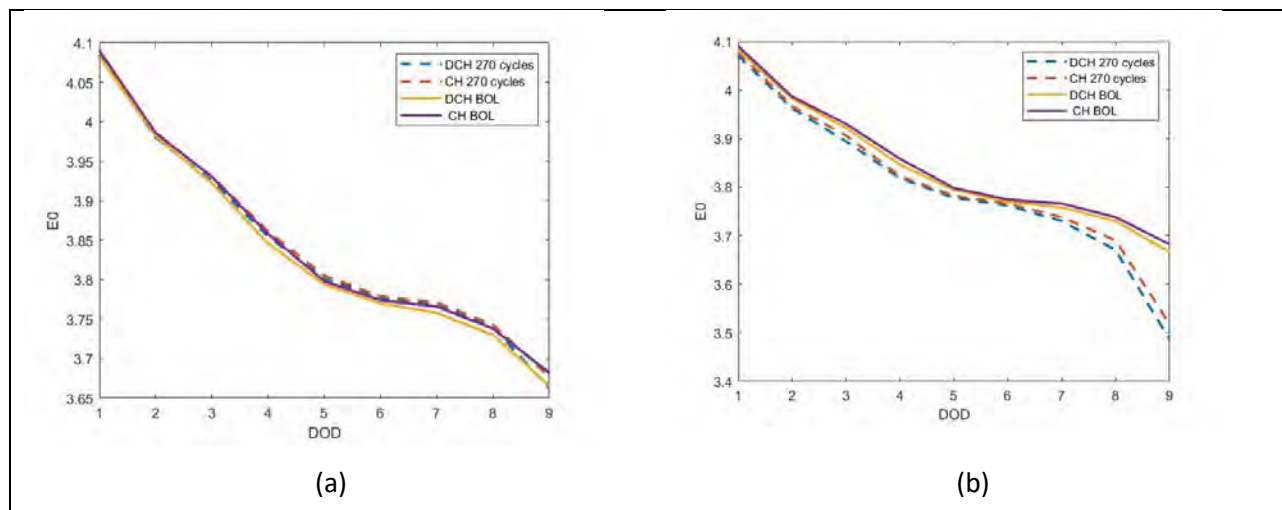
l'invecchiamento delle celle. In effetti, come si può notare dalla Figura 27, le curve in carica e in scarica sono piuttosto vicine, il che porta ad un maggior peso nella determinazione delle aree di qualsiasi errore di misurazione. Specialmente per la cella LCO4 i valori sono disallineati con quanto atteso. L'errore assoluto nella determinazione dell'area può essere stimato a partire dall'errore sulla misura della tensione ($\pm 0.1\%$) e sulla determinazione del SOC. Per quest'ultimo parametro è più complesso determinare l'errore relativo, dato che si tratta di una grandezza derivata e il costruttore non fornisce l'accuratezza sul calcolo. Come stima al ribasso, possiamo considerare l'errore sulla misura della corrente ($\pm 0.1\%$), anche se verosimilmente molto inferiore a quello sulla determinazione della capacità. Utilizzando questi due valori l'errore percentuale sulla determinazione dell'area risulta circa del 4%, valore che non copre l'aumento dell'area osservato per LCO4, che in questo caso deve essere ricercato in altri fenomeni. Non avendo una statistica più altra, non è possibile al momento chiarire l'origine di questo comportamento

La tensione a vuoto può essere confrontata fra le diverse celle anche rispetto allo stesso numero di cicli. Confrontiamo quindi gli andamenti della E_0 dopo 270 cicli. I valori della capacità relativa delle celle dopo 270 cicli sono riportati in Tabella 10, insieme ai valori dell'area sottesa alla curva di tensione a vuoto in carica e scarica. Le celle LCO1 e LCO3 sono nella fase iniziale di degrado della capacità, mentre LCO4 è la cella che risulta più degradata.

Tabella 10: Valore della capacità relativa e dell'area racchiusa nella curva E_0 in carica e scarica per le celle C|LCO dopo 270 cicli.

Cella	LCO1	LCO2	LCO3	LCO4
Area E_0 (V)	0.04725	0.096	0.048	0.17425
C/C0 @270	0.9829	0.8942	0.9520	0.8433

In Figura 28 riportiamo l'andamento della E_0 per le quattro celle C|LCO in funzione del DOD, ad inizio vita e dopo 270 cicli, sia in carica che in scarica.



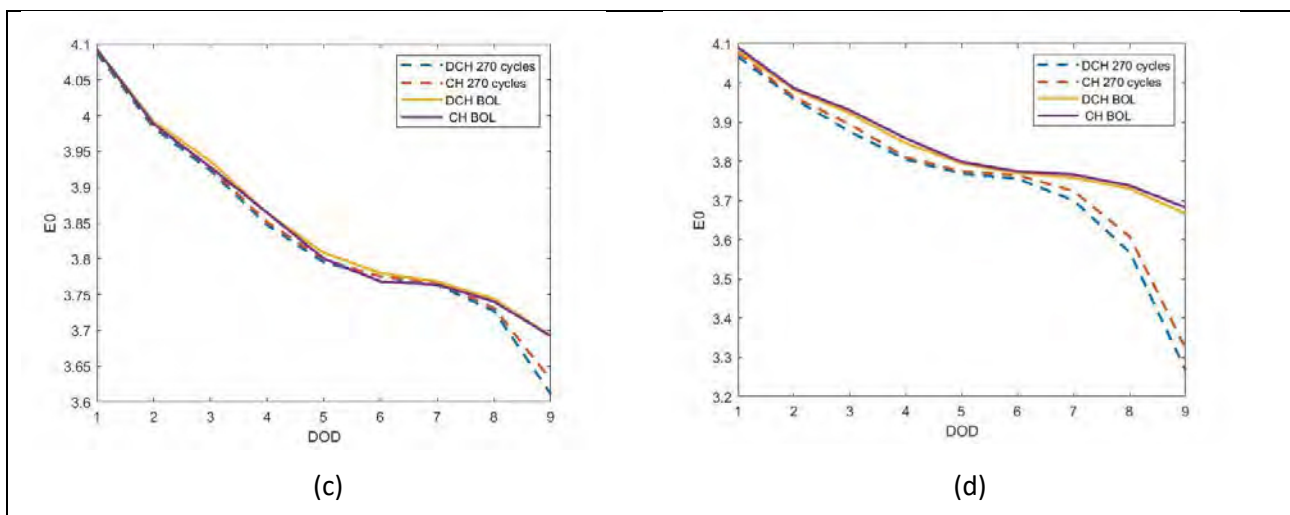


Figura 28: Andamento della tensione a vuoto E_0 ad inizio vita e dopo 270 cicli, in funzione della profondità di scarica (DOD) per le celle C|LCO: (a) LCO 1; (b) LCO 2; (c) LCO 3; (d) LCO 4.

In questo caso, dal confronto del comportamento delle tensioni a vuoto fra le celle emergono sostanziali differenze, a differenza di quanto ottenuto in Figura 26. In particolare, lo scostamento fra le curve ad inizio vita e quelle dopo 270 cicli sembra incrementare in maniera inversamente proporzionale al valore della capacità relativa. Lo scostamento maggiore si ha infatti per la cella LCO4, che è quella che risulta più invecchiata in termini di capacità. Inoltre, lo scostamento inizia per DOD più prossimi ad 1 per le celle invecchiate a $T=25^{\circ}\text{C}$ rispetto a quanto succede per le celle ciclata a $T=42^{\circ}\text{C}$.

In Figura 29 riportiamo l'andamento dell'area compresa nella curva di tensione a vuoto in carica e in scarica, funzione della DOD, rispetto alla capacità residua, dopo 270 cicli. La curva è interpolata con buona approssimazione da una curva polinomiale di secondo grado.

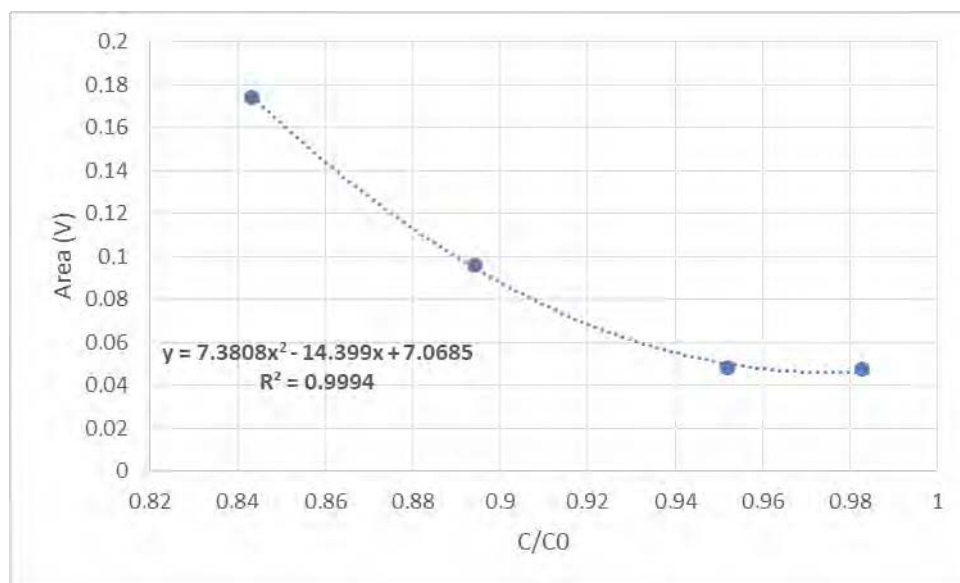


Figura 29: Valore dell'area sottesa alla curva di tensione a vuoto rispetto al valore della capacità dopo 270 cicli per le celle C|LCO

Sembra quindi confermata anche per le C|LCO una dipendenza fra il valore dell'area e quello della capacità residua, indipendentemente da come le celle sono state invecchiate. In questo caso la relazione è quadratica, mentre per le LTO|LCO risultava lineare (Figura 17).

In Figura 30 sono riportati i rapporti fra E_0 di inizio vita ed E_0 dopo 270 cicli. Il valore di questo rapporto risulta in effetti molto differente, specialmente per DOD=0.9

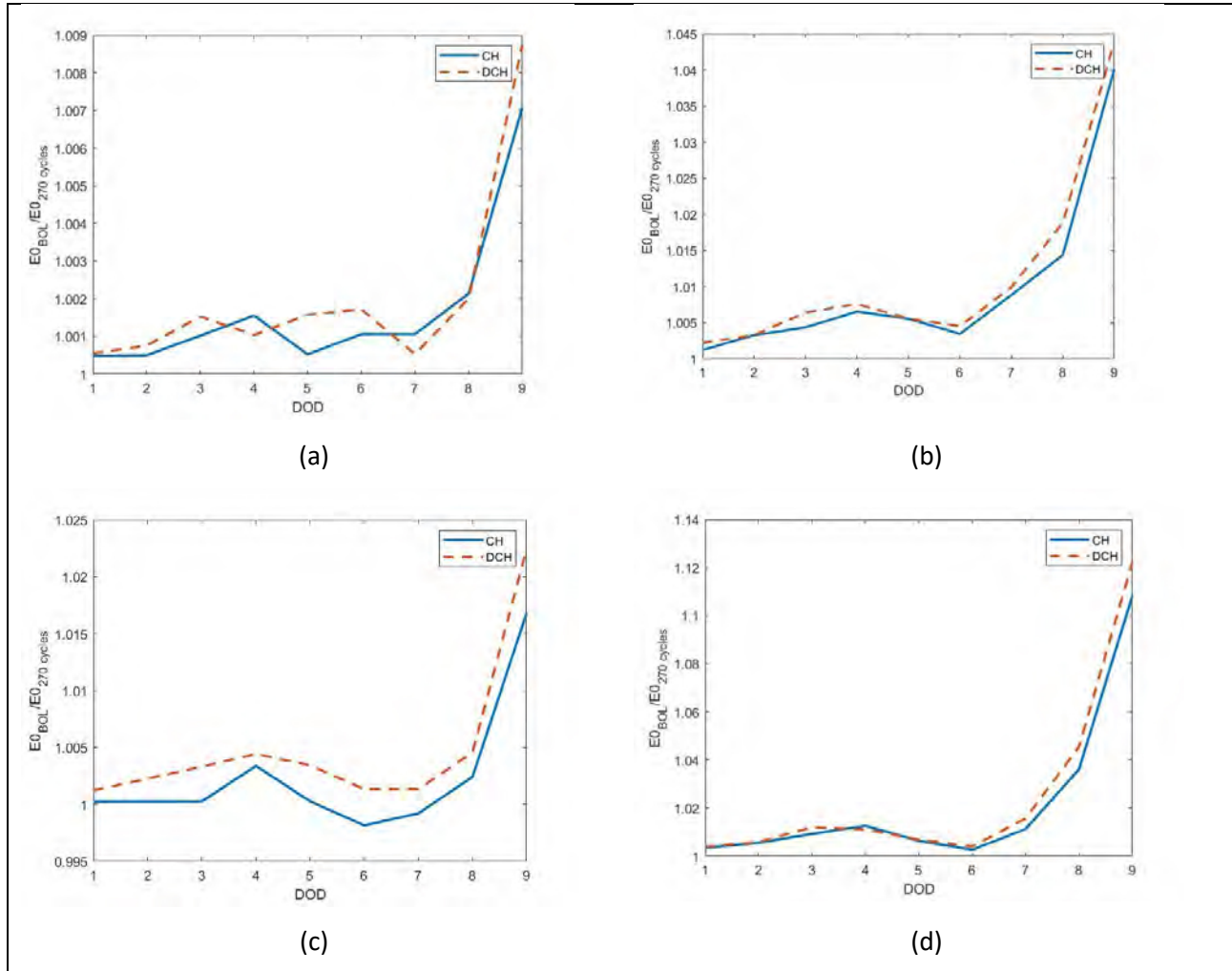


Figura 30: Rapporto fra le tensioni a vuoto di inizio vita e dopo 270 cicli, in carica e in scarica, in funzione della profondità di scarica (DOD) per le celle C|LCO: (a) LCO 1; (b) LCO 2; (c) LCO 3; (d) LOC 4.

Per vedere se esiste una relazione fra il valore del rapporto tra la tensione a vuoto ad inizio vita e la tensione a vuoto dopo N-cicli per DOD=0.9: $E_0(0)/E_0(N)$, ed il valore della capacità relativa dopo N cicli, prendiamo in considerazione la coppia di questi valori dopo due diversi numeri di cicli, N1 e N2, scelti in maniera arbitraria, per ogni cella C|LCO e riportiamo i risultati in un grafico, in funzione della capacità residua (Figura 31).

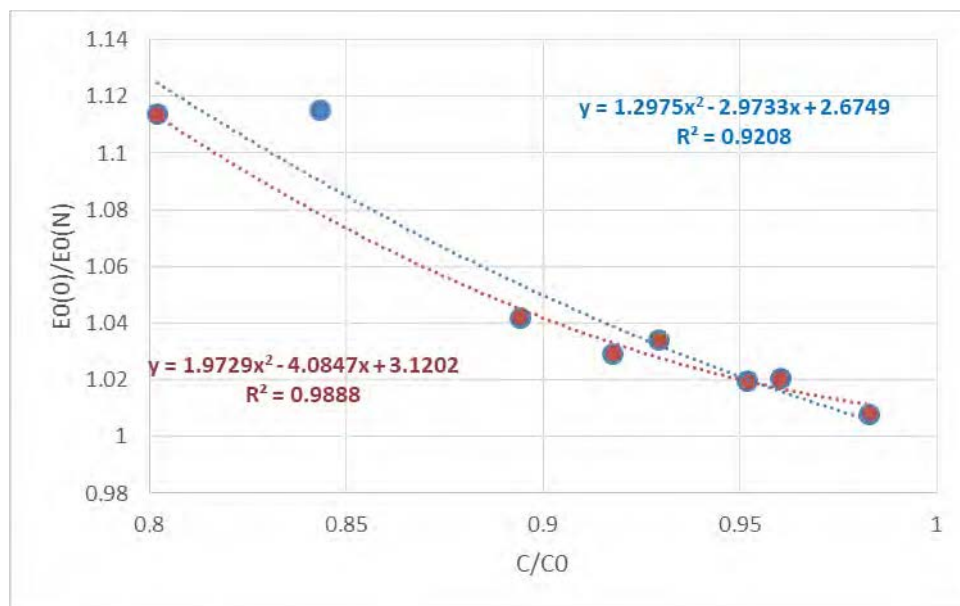


Figura 31: Rapporto fra le tensioni a vuoto di inizio vita e dopo N cicli in funzione della capacità relativa dopo N cicli per le celle C|LCO.

Utilizzando tutti i valori ottenuti, la funzione migliore per l'interpolazione fra i dati risulta essere una polinomiale di grado 2 (in blu nella Figura 31). Il valore di R^2 ottenuto è circa 0.92. Se si esclude il valore corrispondente a $C/C_0 = 0.84$ (riferito alla cella LCO2 e in blu nella Figura 31), l'interpolazione migliora, come si può constatare dal valore di R^2 che aumenta a circa 0.99 (in rosso nella Figura 31).

In generale, le celle C|LCO hanno mostrato che il degrado della capacità è influenzato dalla temperatura di esercizio, ed in particolare cui si evidenzia chiaramente l'influenza negativa di temperature di lavoro più elevate sulla ricarica rapida.

Di più difficile interpretazione è l'andamento della resistenza interna delle celle. Infatti, la cella LCO2 ha presentato un comportamento decisamente anomalo per questa grandezza, con valori iniziali molto più alti rispetto alle resistenze interne ottenute per le altre celle C|LCO, e forti oscillazioni nel tempo. La curva di resistenza interna per la LCO1 presentava un andamento conforme a quanto atteso, ovvero un repentino aumento della resistenza interna dopo un certo numero di cicli vita, come riscontrato anche per le celle LCO3 e LCO4. In questo caso, è l'entità dell'aumento della resistenza interna per la LCO1 ad essere anomalo, in quanto molto elevato, rispetto a quanto trovato per le altre due celle.

2.4 C|NMC

La terza tecnologia presa in considerazione è stata una cella basata su una chimica di tipo grafite-nichel, manganese cobalto (C|NMC) prodotta dalla KOKAM, e denominata "Superior Lithium Polymer Battery". L'elettrolita è una soluzione di esafluorofosfato di litio (LiPF6) in una miscela di solvente organico: Carbonato di etilene (CE) + Etimetil carbonato (EMC). Queste celle hanno una tensione nominale di 3.6V e una capacità di 63Ah e sono adatte agli utilizzi in trazione automobilistica, ragione per cui sono state include nell'analisi. Alcune delle caratteristiche elettriche principali sono riportate in Figura 32.

Electrical Characteristics				
Items	Specification			Remarks
Rated Capacity	63Ah			Charge@0.2C, 23±3 °C Discharge@0.2C, 23±3 °C
Energy Density	153Wh/kg			
Energy Density ⁽¹⁾	298Wh/L			
Impedance	Max. 0.60mΩ			AC @1kHz
Weight	Max. 1,520g			
Cell Dimension [Maximum]	Width ^(A)		268mm	Unfolded
	Length ^(B)		265mm	Except for tab length
	Thickness ^(C)		11.0mm	0.5kgf/cm ² , 3.7±0.1V
Voltage	Average		3.7V	
	Lower limited		2.7V	
	Upper Limited		4.2V	
Current [Maximum]	Charge	Cont.	189A (3C)	@23±3 °C
	Discharge	Cont.	504A (8C)	@23±3 °C
		Peak	945A (15C)	<10sec , > SOC 50%
Cycles @1C/1C, to 80% of Capacity	up to 4,000			80% DOD or 3.4~4.1V (@23±3 °C)

Figura 32: Caratteristiche elettriche delle celle SLPB Kokam, estratte dal datasheet

Le prove sulle celle C|NMC sono iniziate a giugno 2021 e sono andate avanti discontinuamente a causa della situazione pandemica in atto. Nei mesi di prove siamo riusciti a testare una singola cella, a causa della limitata disponibilità delle apparecchiature necessarie alle prove, in particolare per quanto riguarda il ciclatore. Infatti, per il range di tensioni di cella e la sensibilità della misura, il ciclatore più adatto era il modello prodotto dalla Digatron. Questo ciclatore ha 8 canali indipendenti, ciascuno con tensioni nel range da 0-100 V, e corrente massima 50 A (Tabella 2). Si è reso quindi necessario accoppiare 3 canali per ottenere una corrente di 150 A. In realtà, la cella è in grado di ricevere una corrente continua pari a 3C in carica. Essendo la capacità della cella pari a 63 Ah, la corrente di carica massima è maggiore di quella impostata durante le prove. Tuttavia, collegare 4 canali alla cella sarebbe risultato estremamente complesso dal punto di vista hardware, per cui è stato scelto di ciclare la cella a 2,3 C. Ne risulta anche una modesta profondità di scarica per questa cella durante il ciclo di lavoro, che si attesta intorno al 30%. Le specifiche delle variabili del test di invecchiamento per le celle C|NMC sono riportate in Figura 33.

Prova

Step	Label	Operator	Nominal Value	Limit	Action	Registration
1		SET				STANDARD
2		SET		> 4.3 V < 2.65 V	ERR 1 ERR 1	
3		SET		> 50 TypK > 60 TypK	MSG 3 STO	
4		SET	CORR = 63			
5		SET	Cr2 = 32			
6		SET	CMAX = 150			
7		SET	VMAX = 4.2			
8		SET	Vmin = 2.7			
! Test capacita e resistenza interna						
9		PARALLEL	1 2 7			
10		TASK	1 OUW			
11		PAU		10 sec		
12		BEG				
13		ArchA_p				
14		CYC	40 *			
15	end	STO				

Figura 33: Valori delle variabili della prova vita per C|NMC

La cella ha eseguito 510 cicli. Tuttavia, probabilmente a causa della corrente di carica inferiore al valore massimo, e la piccola profondità di scarica, il processo di invecchiamento risulta nella primissima fase, quando la capacità delle celle NMC comincia a diminuire dopo l'aumento della fase iniziale [25], come si può vedere da Figura 34.

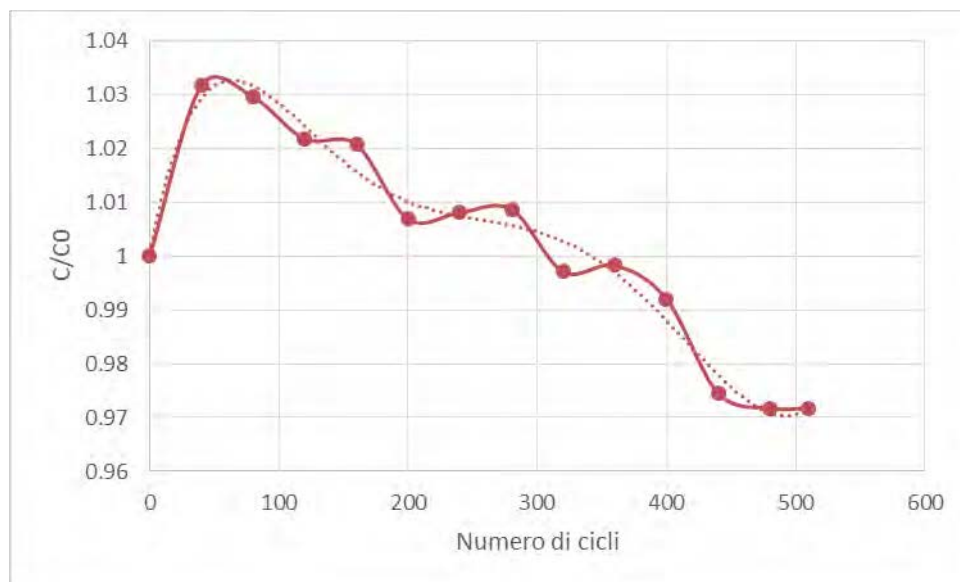


Figura 34: Andamento della capacità della cella C|NMC.

Alla curva sperimentale è stato sovrapposta una curva interpolante, rappresentante una curva polinomiale di grado 6. In questa curva è possibile rilevare due punti di cambiamento della pendenza: il primo si ha in corrispondenza della fine dell'incremento della capacità e l'inizio della diminuzione della stessa, intorno ai 50 cicli. Il secondo, più interessante, si ha intorno ai 400 cicli e sembra indicare un incremento della velocità di diminuzione della capacità.

Anche la misura della resistenza interna, riportata in Figura 35 per tre valori di profondità di scarica (DOD=80%, 50%, 20%), sia in carica (a) che in scarica (b), non ha mostrato ancora nessuna tendenza ben definita.

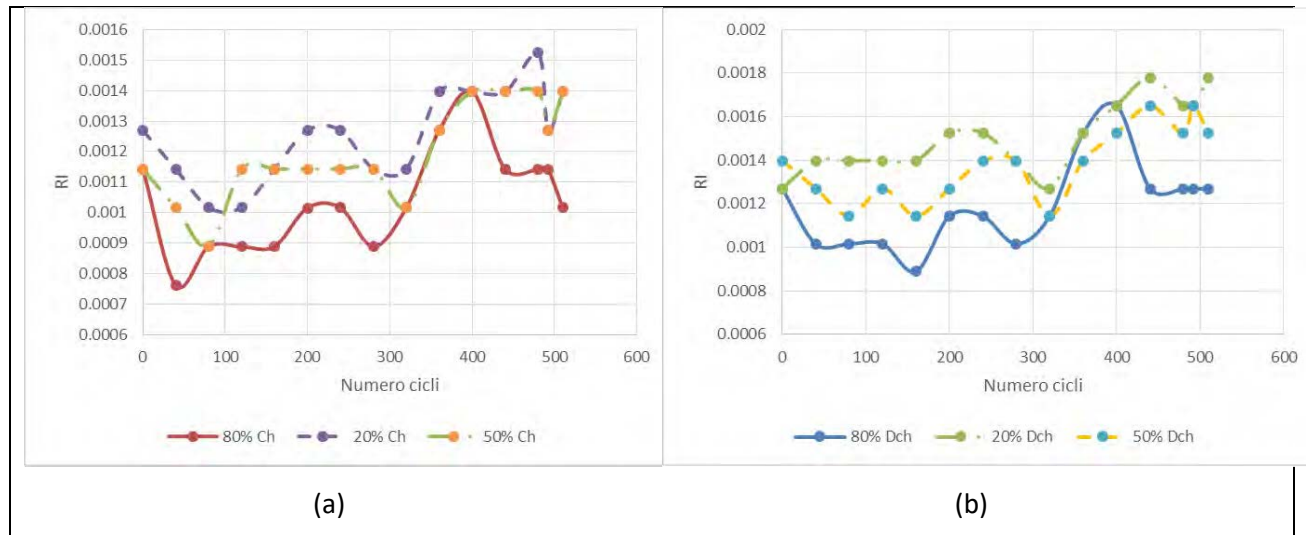


Figura 35: Andamento della resistenza interna in carica (a) e in scarica (b) a DOD=80% , 50%, 20%.

Si può notare una tendenza alla crescita per le resistenze ottenute con DOD=50%, 20%, mentre per DOD=80% ci sono molte oscillazioni presenti, con un andamento piuttosto irregolare se confrontato con le altre curve.

2.5 MODULO

Il modulo è composto di 9 celle Kokam collegate in serie. Il modulo è fornito di un bus bar in rame nichelato per ciascuna cella. I poli di uscita sono in rame nichelato dotati di un foro diametro di 8.5mm, adeguato per essere collegato a capocorda standard. I connettori di segnale servono per monitorizzare la tensione e la temperatura delle singole celle. La Figura 36 riporta una foto del modulo, dove è possibile osservare il bus bar e i connettori che servono per il collegamento al ciclatore.



Figura 36: Modulo Kokak composto da 9 celle in parallelo. In evidenza i connettori per il collegamento al ciclatore e i busbar per il controllo dei parametri di cella.

Per l'esecuzione delle prove, il modulo è stato collegato con il ciclatore ELTRA E-8376. Questo è un ciclatore a doppio campo, con range di tensione 0-35V e corrente massima di 400 A nel campo basso, e 36-350V con corrente massima di 500 A in quello alto. Il modulo, con tensione di lavoro attorno ai 32 V, e con range di funzionamento 24.3 – 37.8, è stato testato nel campo basso del ciclatore. Tuttavia, la tensione di lavoro a cavallo del limite di funzionamento ha portato spesso ad interruzioni inaspettate del ciclo in corso.

Le celle che lo componevano erano collegate all'analizzatore di spettro Agilent 34970A, configurato in modo da tale da generare un segnale di allarme se la tensione delle singole celle usciva dai limiti di funzionamento. Questo segnale è stato utilizzato come un input per il ciclatore, che interrompeva la prova qualora si verificasse uno scostamento delle tensioni dai limiti di lavoro.

Dovendo controllare lo stato del modulo in assenza di BMS, non abbiamo utilizzato alcuni dei protocolli proposti per la singola cella, ma piuttosto abbiamo fatto cariche e scariche variando sia i limiti di

funzionamento della batteria, partendo in maniera cautelativa e avvicinandoli gradualmente ai limiti di funzionamento, sia la corrente di carica, che è stata aumentata in prove successive.

Nonostante queste precauzioni, sono stati riscontrati dei problemi dovuti al fatto che il campionamento per mezzo dell'acquisitore Agilent è avvenuto ad una frequenza troppo bassa (rilevazioni ogni 5 sec) per impedire che una delle celle andasse in sovrascarica, arrivando a valori molto bassi di tensione (2.3 V rispetto ai 2.7 V di valore minimo dichiarato dal costruttore), mentre il modulo non aveva ancora raggiunto la tensione di fine scarica. Ulteriori test hanno dimostrato che la cella, dopo l'abuso, superava in scarica la tensione minima non appena superato il ginocchio della curva tensione-stato di carica. Per salvaguardarla, occorre limitarne la tensione di scarica a 3 V. Questa limitazione impattava fortemente sulle prestazioni di modulo, rendendolo inservibile agli scopi della ricerca. Per questo motivo, e per ragioni legate alla sicurezza, abbiamo deciso di interrompere le prove sul modulo. Il troppo poco tempo intercorso fra l'inizio e l'interruzione delle prove non permette di trarre alcuna conclusione, se non la necessità di monitorare l'andamento delle singole celle con una frequenza maggiore di quella da noi adottata.

3 Conclusioni

In questo report sono stati analizzati i risultati ottenuti dai test eseguiti su celle al litio per verificare l'impatto delle architetture di ricarica del trasporto pubblico locale. In particolare, abbiamo investigato celle con anodo al titanato di litio e catodo con ossido di cobalto, che sono state sottoposte a tutti e tre le architetture di ricarica. Abbiamo inoltre testato alcune celle con anodo di grafite e catodo di ossido di cobalto per l'architettura di ricarica che prevede il numero maggiore di ricariche rapide.

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. Quando sottoposte a ricariche veloci brevi, quali possono essere la ricarica alle fermate e ai capolinea, le celle LTO non sembrano subire fenomeni di degrado sensibilmente superiori a quelli dovuti alla carica notturna lenta. Da un confronto fra le curve di degrado della capacità delle batterie, sembra emergere che il protocollo B ha l'impatto maggiore sulla diminuzione di capacità, a tutte le temperature. Questo sorprendente risultato, però, non può essere accertato quando si tenga conto della variabilità nella risposta delle celle sottoposte ai protocolli di ricarica. Conclusioni definitive possono essere ottenute solo con prove su nuove celle. Per quanto riguarda la resistenza interna, nessuna cella ha mostrato un aumento significativo, ad eccezione della una delle celle sottoposte al protocollo A. L'aumento repentino della resistenza interna rilevato risulta attribuibile a fenomeni che si verificano al catodo. L'effetto della temperatura è di velocizzare la perdita di capacità di queste celle all'aumentare della temperatura di esercizio, mentre la resistenza interna sembra non essere influenzata da questo parametro di lavoro.

Le celle C|LCO sottoposte a carica veloce secondo il protocollo di ricarica pubblica C hanno mostrato una sensibilità alla temperatura di esercizio per quanto riguarda la ritenzione di capacità. Di più difficile lettura è invece il comportamento della resistenza interna, che presenta andamenti differenti in tutte le celle analizzate. Il comportamento in generale più regolare delle capacità rispetto alle resistenze interne è anche imputabile ai diversi procedimenti con i quali queste due grandezze sono ottenute. I valori della capacità sono forniti direttamente durante i test dalle misure effettuate dal ciclatore, mentre la resistenza interna viene derivata con metodi matematici a partire dalle misurazioni effettuate. Alla propagazione degli errori di misura, va poi aggiunto il fatto che il valore calcolato della resistenza dipende fortemente dal valore istantaneo di tensione dopo il salto di corrente, valore che varia molto rapidamente nel giro di qualche frazione di secondo.

Purtroppo le indagini sulle celle di tipo Kokam C|NMC non sono state completate per tempo, a causa di ritardi tecnici dovuti anche alla situazione emergenziale, e sul modulo sono dovute essere interrotte per motivi di sicurezza, dato il verificarsi di una grave sovrascarica per una delle celle che compongono il modulo.

Un confronto diretto fra le diverse tipologie di celle non è possibile poiché le condizioni operative non sono state uguali per le tre tipologie. Infatti, le celle C|LCO sono state scaricate con una corrente di intensità relativa inferiore rispetto alle celle LTO|LCO. Di contro, le celle C|NMC sono state ricaricate durante la carica rapida con una corrente inferiore a quella massima consentita. È quindi difficile valutare l'impatto reale di questi protocolli di ricarica sulle diverse celle, anche se apparentemente non sembrano esserci differenze di grande rilievo fra le celle LTO|LCO e C|LCO. Le celle C|NMC sembrano fornire le performance migliori, ma sono state caricate con correnti più piccole di quelle massime sostenibili.

Quando si volesse estrapolare i risultati ottenuti per le celle a livello di batteria, dobbiamo tenere conto di alcuni elementi. La batteria di un bus urbano può variare grandemente, in dipendenza delle dimensioni e del ciclo di lavoro. Autobus urbani di ultima generazione sono dotate di batterie con dimensione di circa 250 kWh [28], mentre la capacità della batteria può raggiungere il valore massimo di 300 kWh per il veicolo da 10 metri, 450 kWh per quello da 12 metri e può spingersi fino a 600 kWh per la versione da 18 metri di lunghezza [29]. I motori elettrici montati possono erogare delle potenze che vanno da 80 kW per i bus urbani [30] fino a potenze con un picco di 250 kW [29].

Per determinare la dimensione della batteria dobbiamo determinare anche le correnti erogabili/assorbibili. Ad oggi, il cavo e la spina sono fattori determinanti per la corrente massima. Il cavo CCS2 predefinito può caricare un massimo di 200 A. Anche il cavo e la spina sono fattori determinanti per la corrente massima. Il connettore CCS2 predefinito può caricare un massimo di 200 A, mentre l'ultima versione del connettore ChaDeMo può sostenere fino a 400 A. Con una tensione di batteria per di 400 V, ciò si traduce in una potenza massima di circa 80 kW.

Ipotizzando quindi una tensione di circa 400 V e una capacità energetica di 250 kWh, che corrisponde ad una capacità di circa 625 Ah, occorrono circa 1100 celle C|NMC, 11260 celle C|LCO e 10420 celle LTO|LCO, come riportato in Tabella 11.

Tabella 11: Valutazione del numero di celle in dipendenza della tensione e capacità della batteria.

	NMC	C LCO	LTO LCO
V CELLA	3.7	3.7	2.4
AH CELLA	63	6	10
N. CELLE SERIE	108	108	167
N. CELLE PARALLELO	10	104	63
NUMERO CELLE	1073	11261	10417
CORRENTE MAX	1875	1062.5	2500

Le correnti massime assorbibili idealmente (ovvero non considerando le dispersioni dovute ai collegamenti e ai sistemi di controllo) da un sistema di celle serie-parallelo come quelli riportati in Tabella 11 sono molto più alte di quelle attualmente erogabili dai connettori in utilizzo. Se, infatti, si considera la taglia della batteria considerata, 635 Ah, e la corrente massima che un connettore può fornire, 500 A, si ottiene una corrente massima in carica pari a 0.8C, quindi molto più bassa rispetto a quanto le celle possono erogare. Possiamo quindi concludere che per le attuali batterie e correnti sostenibili dal sistema di ricarica, lo stress applicato alle celle con la carica rapida è verosimilmente molto inferiore a quello massimo sostenibile in termini di correnti massime.

4 Diffusione e pubblicazioni dei dati

Tutti i dati relativi ai test effettuati sulle celle sono stati resi disponibili nel repository on-line Zenodo [31], e reperibili con il DOI: 10.5281/zenodo.6414008. Zenodo è nato in seno al progetto OpenAIRE, che mira a fornire e garantire l'accesso aperto ai dati in Europa. La Comunità Europea (CE) ha incaricato OpenAIRE di supportare la sua nascente politica sui dati aperti fornendo un archivio universale per la ricerca finanziata dalla CE stessa. Nell'ambito di questo progetto il CERN ha lanciato Zenodo nel maggio 2013. Zenodo è sviluppato in accordo con i principi FAIR (Findable, Accessible, Interoperable, Reusable) [32]:

- Per essere rintracciabile: ai (meta)dati viene assegnato un identificatore globale univoco e persistente (DOI); i dati sono descritti con metadati avanzati (definiti da R1 di seguito); i (meta)dati sono registrati o indicizzati in una risorsa ricercabili.
- Per essere accessibile: i (meta)dati sono recuperabili dal loro identificatore utilizzando un protocollo di comunicazione standardizzato e possono anche essere recuperati tramite l'API REST pubblica. I metadati sono accessibili, anche quando i dati non sono più disponibili, perché verranno conservati per tutta la vita del repository. Questa è la vita del laboratorio ospitante CERN, che attualmente ha un programma sperimentale definito per almeno i prossimi 20 anni.
- Per essere interoperabili: i (meta)dati utilizzano un linguaggio formale, accessibile, condiviso e ampiamente applicabile per la rappresentazione della conoscenza. Zenodo utilizza lo schema JSON

come rappresentazione interna dei metadati e offre l'esportazione in altri formati popolari come Dublin Core o MARCXML. I (meta)dati utilizzano vocabolari che seguono i principi FAIR.

- Per essere riutilizzabile: i (meta)dati sono riccamente descritti con una pluralità di attributi accurati e rilevanti; i (meta)dati vengono rilasciati con una licenza di utilizzo dei dati chiara e accessibile; i (meta)dati sono associati alla provenienza dettagliata, e sono riconducibili a un utente Zenodo registrato.

Per le caratteristiche sopra riportate, Zenodo rientra fra i repository riconosciuti a livello mondiale ed è stato di conseguenza scelto per ospitare i dati relativi ai test effettuati. Contestualmente, è stata creata la Community: **“Ricerca Sistema Elettrico ENEA”**, che può essere utilizzata per raggruppare altri contributi di lavori finanziati da questo programma.

5 Bibliografia

- [1]. G. Cui, Reasonable Design of High-Energy-Density Solid-State Lithium-Metal Batteries, *Matter*, 2, 2020, Pages 805-815.
- [2]. Ren, D, Xie, L, Wang, L, He, X. A practical approach to predict volume deformation of lithium-ion batteries from crystal structure changes of electrode materials. *Int J Energy Res.* 2021; 45: 7732–7740. <https://doi.org/10.1002/er.6355>
- [3]. Müller, S., Pietsch, P., Brandt, BE. *et al.* Quantification and modeling of mechanical degradation in lithium-ion batteries based on nanoscale imaging. *Nat Commun* 9, 2340 (2018).
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04477-1>
- [4]. C.-F. Chen, P. Barai, P.P. Mukherjee, An overview of degradation phenomena modeling in lithium-ion battery electrodes, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13 (2016), pp. 82-90
- [5]. Joshua P. Pender, Gaurav Jha, Duck Hyun Youn, Joshua M. Ziegler, Ilktra Andoni, Eric J. Choi, Adam Heller, Bruce S. Dunn, Paul S. Weiss, Reginald M. Penner, and C. Buddie Mullins, Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano* 2020 14 (2), 1243-1295
- [6]. Selcuk Atalay, Muhammad Sheikh, Alessandro Mariani, Yu Merla, Ed Bower, W. Dhammika Widanage, Theory of battery ageing in a lithium-ion battery: Capacity fade, nonlinear ageing and lifetime prediction, *Journal of Power Sources*, Volume 478, 2020, 229026.
- [7]. Ying Zhao, Peter Stein, Yang Bai, Mamun Al-Siraj, Yangyiwei Yang, Bai-Xiang Xu, A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 413, 2019, Pages 259-283.
- [8]. Fu, R.; Zhou, X.; Fan, H.; Blaisdell, D.; Jagdale, A.; Zhang, X.; Xiong, R. Comparison of Lithium-Ion Anode Materials Using an Experimentally Verified Physics-Based Electrochemical Model. *Energies* 2017, 10, 2174. <https://doi.org/10.3390/en10122174>
- [9]. Leng, F., Tan, C. & Pecht, M. Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature. *Sci Rep* 5, 12967 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep12967>
- [10]. Fangfang Yang, Dong Wang, Yang Zhao, Kwok-Leung Tsui, Suk Joo Bae, A study of the relationship between coulombic efficiency and capacity degradation of commercial lithium-ion batteries, *Energy*, Volume 145, 2018, Pages 486-495.
- [11]. X.L. Yao, S. Xie, C.H. Chen, Q.S. Wang, J.H. Sun, Y.L. Li, S.X. Lu, Comparisons of graphite and spinel Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issue 20, 2005, Pages 4076-4081

- [12]. Xuebing Han, Minggao Ouyang, Languang Lu, Jianqiu Li, Yuejiu Zheng, Zhe Li, A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification, *Journal of Power Sources*, Volume 251, 2014, Pages 38-54.
- [13]. Jun Li, Edward Murphy, Jack Winnick, Paul A Kohl, The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 102, Issues 1–2, 2001, Pages 302-309,
- [14]. Mohamed Abdel Monem, Khiem Trad, Noshin Omar, Omar Hegazy, Bart Mantels, Grietus Mulder, Peter Van den Bossche, Joeri Van Mierlo, Lithium-ion batteries: Evaluation study of different charging methodologies based on aging process, *Applied Energy*, Volume 152, 2015, Pages 143-155.
- [15]. A. Tomaszewska, et al., "Lithium-ion battery fast charging: A review", *eTransportation*, Pages 100011-100039, 2019.
- [16]. N. Andrenacci, F. Vellucci, F. Sacco, "Stato di avanzamento dei test di invecchiamento di elementi di batterie per autotrazione", Report RDS (2020). In pubblicazione
- [17]. Tanvir R. Tanim, Matthew G. Shirk, Randy L. Bewley, Eric J. Dufek, Bor Yann Liaw, Fast charge implications: Pack and cell analysis and comparison, *Journal of Power Sources*, Volume 381, 2018, Pages 56-65.
- [18]. Ilias Belharouak, Gary M. Koenig, K. Amine, Electrochemistry and safety of Li₄Ti₅O₁₂ and graphite anodes paired with LiMn₂O₄ for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications, *Journal of Power Sources*, Volume 196, 2011, Pages 10344-10350.
- [19]. Thomas Bank, Jan Feldmann, Sebastian Klamor, Stephan Bihn, Dirk Uwe Sauer, Extensive aging analysis of high-power lithium titanate oxide batteries: Impact of the passive electrode effect, *Journal of Power Sources*, Volume 473, 2020, 228566.
- [20]. Stroe, A-I., Stroe, D-I., Knap, V., Maciej, S., & Teodorescu, R. (2018). Accelerated Lifetime Testing of High Power Lithium Titanate Oxide Batteries. In *Proceedings of the 2018 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)* (pp. 3857-3863). IEEE Press
- [21]. Florian Hall, Jonas Touzri, Sabine Wußler, Hilmi Buqa, Wolfgang G. Bessler, Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell, *Journal of Energy Storage*, Volume 17, 2018, Pages 109-117.
- [22]. 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*, 4895-4909.
<https://doi.org/10.3390/en7084895>

- [23]. Pontus Svens, Rickard Eriksson, Jörgen Hansson, Mårten Behm, Torbjörn Gustafsson, Göran Lindbergh, Analysis of aging of commercial composite metal oxide – Li₄Ti₅O₁₂ battery cells, Journal of Power Sources, Volume 270, 2014, Pages 131-141.
- [24]. 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>
- [25]. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, “Stato dell'arte dei modelli di invecchiamento per le celle litio-ione. Applicazione al caso di studio delle celle NMC invecchiate in ENEA”, Report RdS/PAR2016/163, https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/accumulo-di-energia/rds_par2016_163.pdf
- [26]. A. S. Mussa, A. Liivat, F. Marzano, 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.
- [27]. 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>.
- [28]. <https://www.lacittadellautobus.it/in-evidenza/ecitaro-batterie/>
- [29]. <https://www.omnifurgone.it/news/537015/karsan-nuovo-autobus-elettrico-urbano/>
- [30]. S.Orchi, F. Ortenzi , G. Valenti, M.P.Valentini, V.Fabrizi, Analisi di elettrificazione del TPL in contesti ITC: lo smart ring dell'Aquila, Report RdS/PAR2013/102
- [31]. Andrenacci Natascia. (2022). Battery test: capacity and HPP internal resistance [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6414008>
- [32]. Wilkinson, M. D. et al. The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship. Sci. Data 3:160018 doi: 10.1038/sdata.2016.18 (2016)