

ASSE I – RICERCA, INNOVAZIONE E SVILUPPO
TECNOLOGICO del PO FESR 2014-2020- Azione 1B.1.2.1

PROGETTO MOBAS 4.0

Mobilità sOstenibile in BASilicata 4.0

Work Package 6

**“GESTIONE INTEGRATA DELLE BATTERIE DEI VEICOLI
ELETTRICI SECONDO I PARADIGMI DELL’ECONOMIA
CIRCOLARE”**

Deliverable 6.5

**“ PROTOCOLLO PER L’ANALISI DELLE
PRESTAZIONI DELLE SINGOLE CELLE DI
PACCHI BATTERIE ESAUSTI”**

Stato di avanzamento n. 2 dal 01/01/2023 al 31/12/2023

Data	Redazione a cura di:	Persona di contatto per il progetto:
31/08/2023	UNIBAS - Università della Basilicata Altri partner: ENEA, TRAIN	Mario Zagaria COM SCPA E-mail: mario.zagaria@com-scpa.it telefono: 0972 460130



Unione Europea
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale

INTRODUZIONE

L'attività di ricerca 6.5 ha riguardato lo studio per l'individuazione di un adeguato protocollo di analisi delle prestazioni delle celle esauste, attraverso caratterizzazioni elettrochimiche e chimico fisiche, condotte a livello di singole celle elettrochimiche per la valutazione del loro riutilizzo e riassettaggio per applicazioni di Energy Storage.

In particolare, si sono individuati dei parametri diagnostici con cui è possibile stimare il grado di danneggiamento di una batteria a livello di singole celle. Per far ciò, una serie di celle sono state sottoposte a invecchiamento attraverso ciclazioni galvanostatiche e si sono analizzate le singole componenti per correlare il degrado chimico-fisico dei materiali allo stato di salute (SoH) della cella. Lo SoH è, infatti, il principale parametro da monitorare durante l'utilizzo di una batteria, specialmente per quelle montate su veicoli elettrici, in quanto è noto che occorre porre fine al loro primo ciclo di vita con valori nell'intervallo 75-80%, al di sotto dei quali le prestazioni di una batteria diventano insoddisfacenti. Inoltre, a questi valori di SoH tal modo è possibile valutare il riutilizzo delle batterie, in applicazioni che richiedono più bassi livelli di performance, piuttosto che destinarle a processi di riciclo.

1. DESTINO DELLE LIB PER AUTOTRAZIONE A FINE VITA

Lo stato della batteria alla fine della sua vita deve essere abbinato all'applicazione di seconda vita più adatta e/o redditizia, prendendo in considerazione il ciclo operativo, i requisiti di dimensioni, le dimensioni del mercato e il potenziale ricavo. Per tener conto di queste considerazioni, è possibile seguire una procedura che semplifichi il processo decisionale riguardo al riutilizzo delle batterie e che venga seguita ancor prima di rimuovere la batteria dal veicolo. Ciò al fine di evitare di sostenere spese inutili nel caso in cui una soluzione di seconda vita non sia raccomandata come risultato dell'analisi. Questa procedura valutativa proposta [<https://doi.org/10.3390/batteries8090122>] può essere utilizzata da qualsiasi produttore di batterie, produttore di veicoli elettrici, distributore, officina specializzata o proprietario del veicolo ed è composta da tre fasi:

1. Valutazione dello stato della batteria: si analizzano le condizioni di degrado della batteria (energia, potenza, usura esterna).
2. Sostenibilità tecnica delle diverse soluzioni: vengono analizzati i requisiti delle diverse applicazioni e le possibili configurazioni delle batterie dei veicoli elettrici.
3. Valutazione economica: viene analizzata la fattibilità economica delle possibili soluzioni.

A seconda delle informazioni disponibili, dopo ogni fase di valutazione della batteria, c'è l'opportunità di determinare cosa fare con la batteria. Le opzioni disponibili includono le seguenti:

- Riciclaggio/eliminazione: se la batteria non è riparabile, può essere riciclata o eliminata. Se la tecnologia per il riciclo non è disponibile, non c'è sufficiente capacità di riciclaggio o non c'è l'obbligo di riciclare la batteria, e una seconda vita non è possibile, l'eliminazione immediatamente dopo la prima vita è un'opzione potenziale.
- Riparazione/riutilizzo: a seconda dell'architettura della batteria e delle considerazioni finanziarie, il pacco batterie e/ i singoli moduli e/o le singole celle possono essere riparati e continuare la prima vita nello stesso tipo veicolo.
- Studio della seconda vita: se la batteria è ancora in buone condizioni o può essere riparata ma non ha abbastanza vita residua per soddisfare i requisiti della prima vita, si esegue una valutazione della batteria per esaminare potenziali opzioni per applicazioni di seconda vita.

Considerando il primo step della procedura di valutazione quello che maggiormente pesa sulle decisioni successive e considerate le diverse strategie per la gestione delle LIB a fine vita, la scelta di quale adottare dipende principalmente da quale sia il suo stato. Considerando le batterie per EV, si è dimostrato che il deterioramento annuale è di circa il 2% e dopo 10 anni di utilizzo della batteria nel suo primo ciclo di vita lo SoH peggiora del 10%-35%, valori che dipendono fortemente da come una batteria viene utilizzata.

In base al valore di SoH raggiunto, la batteria può dunque essere sottoposta a destini diversi¹:

- con SoH nell'intervallo 75%-90%: **riutilizzo** in second life;

¹ <https://www.strategyand.pwc.com/>

- con SoH nell'intervallo 65%-70%: **ricondizionamento** mediante sostituzione delle componenti danneggiate,
- con SoH < 65%: **riciclo** della materia prima.

Il riutilizzo è una soluzione che permette di allungare la vita di una batteria per circa 10 anni abbassandone notevolmente l'impronta di carbonio. Il riutilizzo della batteria prevede necessariamente un cambio di destinazione d'uso per cui, quando le sue prestazioni non sono più sufficienti ad alimentare un veicolo elettrico, possono essere utilizzate per altre applicazioni: per la stabilizzazione di rete elettrica e prevenzione di black-out, come accumulatori per lo stoccaggio di energia da fonti rinnovabili (eolico, fotovoltaico) sia per il privato che per il pubblico e per lo stoccaggio di energia in stazioni di ricarica di EV negli orari di bassa domanda, in modo da soddisfare una maggiore utenza negli orari ad alta richiesta. L'impiego di batterie in *second life* in stazioni di ricarica può inoltre servire a garantire correnti di picco elevate accelerando i tempi di ricarica il ricondizionamento permette di utilizzare una batteria in second life previo recupero, almeno parziale, della capacità iniziale della batteria. Pertanto le batterie (o i pacchi di batterie) vengono disassemblati in moduli o in celle in modo da poter riparare e/o sostituire le parti danneggiate (intere celle che saranno destinate a un processo di riciclo) e reimmesse sul mercato.

Qualora, invece, la batteria presenti valori di SoH bassi, è necessario sottoporla a processi di riciclo per il recupero delle materie prime.

2. Valutazione Dello Stato Della Batteria

La prima fase della valutazione della batteria consiste non solo nell'analisi delle condizioni di salute della batteria, ma anche delle informazioni necessarie per le fasi successive. Le varie batterie raggiungono il fine vita in condizioni diverse in quanto, a seconda del loro utilizzo, hanno subito diversi processi di invecchiamento, influenzati dalle condizioni operative (temperatura, C-rate, stato di carica medio (SoCm) e profondità di scarica (DoD)). Inoltre, occorre considerare che possono essere diverse le ragioni per cui si è raggiunto il fine vita della batteria. Per iniziare questa valutazione, dovrebbero essere raccolte le informazioni disponibili sulla batteria tra cui quelle provenienti dal produttore: il formato della cella, la chimica, le condizioni operative di tensione e corrente, la capacità, il numero previsto di cicli, ma anche il numero di moduli, il numero di celle, il design interno del pacco batteria, la garanzia. I dati disponibili possono essere integrati con database open source ^[2] o privati.

Il passo successivo è ottenere gli indicatori di salute della batteria e/o altri dati che aiutino a prendere decisioni in merito alla seconda vita della batteria in nuove possibili applicazioni. Per ottenere questi dati occorre testare il pacco batteria a fine vita oppure si potrebbe prevenire questa operazione effettuando stime continue dello stato di salute della batteria periodicamente durante tutto il suo primo ciclo di vita.

1. **Stima continua della salute della batteria:** è possibile monitorare gli indicatori di salute della batteria direttamente a dal computer di bordo dell'auto durante tutta la prima vita della batteria. Questi possono essere ottenuti sia mediante misurazioni dirette di fattori importanti, tra cui la distanza percorsa, l'età della batteria, la temperatura ambiente, la profondità di

² <https://www.batteryarchive.org/>

scarica, la velocità di carica e scarica della batteria, o mediante calcoli più sofisticati come quelli da cui risulta lo stato di salute (SOH).

L'accuratezza del SOH dipende dall'algoritmo o dal processo implementato. Sono stati sviluppati vari approcci per stimare il SOH [<https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.113>], che, in generale, si basano su un sottoinsieme di dati (stime periodiche della salute) o addirittura sulla registrazione in uno specifico cloud di dati riguardanti l'intera vita della batteria, come stanno iniziando a fare alcuni produttori [3]. Inoltre, nel caso in cui questi dati vengano condivisi da più veicoli che utilizzano lo stesso tipo di batteria, sarebbe possibile una più efficace implementazione della seconda vita della batteria anche per tecnologie vehicle-to-grid (V2G).

2. **Test del pacco batteria:** ottenere indicatori della salute della batteria alla fine della prima vita è attualmente la tecnica più comune per prendere decisioni sulla seconda vita. I test tipici riguardano misure di capacità e resistenza interna e possono essere eseguiti seguendo delle procedure standard, ad esempio, UL 1974[4]. Questi test possono durare più giorni e possono essere eseguiti a livello di pacco, modulo o cella. Esiste anche la possibilità che il test della batteria venga eseguito periodicamente durante la prima vita della batteria come parte della manutenzione del veicolo, il che potrebbe rendere i dati disponibili per stimare la vita utile residua (RUL) oltre che nel processo decisionale riguardante la seconda vita.

L'ultimo passo nella fase di valutazione della batteria è accertare la ragione per cui si è raggiunta la fine della prima vita. In generale, generalmente è il momento in cui la batteria non può più fornire abbastanza potenza o energia per svolgere in modo sicuro la sua funzione prevista, il che dipende dall'applicazione e dai requisiti della batteria risultanti. Nei veicoli elettrici (EV), si raggiunge quando la capacità in scarica scende tra l'80% e il 70% del suo valore iniziale.

3. FENOMENI DI DEGRADO

Sin dal loro ingresso nel mercato, le batterie litio-ione hanno mostrato un notevole miglioramento, grazie a sforzi significativi compiuti nella ricerca di nuovi materiali per una durata più lunga, una maggiore densità energetica e una superiore capacità. Anche i campi di applicazione si sono ampliati, passando dall'elettronica di consumo e i dispositivi portatili a diventare un componente principale del sistema di propulsione dei veicoli elettrici, per cui la durata diventa un elemento centrale. Infatti, a seconda delle applicazioni, la durata utile può differire notevolmente. Attualmente, le applicazioni automobilistiche rappresentano la sfida più impegnativa e dinamica: occorre mirare a batterie in grado di resistere a oltre 4000 cicli all' 80% di profondità di scarica (DoD), il che si tradurrebbe in un'autonomia totale da percorrere compresa tra 400.000 km (con un'autonomia di 100 km) e 2.000.000 km (con un'autonomia di 500 km). È inoltre importante considerare nel tempo di vita totale anche il tempo in cui la batteria è inutilizzata (inattiva), ossia quando il veicolo è fermo. Per raggiungere questo obiettivo è però necessario analizzare anche tutte le componenti del sistema: anodo, catodo, separatore ed elettrolita interagiscono durante la carica, la scarica e la

³ <https://www.greencarcongress.com/2019/07/20190710-bosch.html>

⁴ <https://standardscatalog.ul.com/ProductDetail.aspx?productId=UL1974>

conservazione. Ciò complica le dinamiche del processo di invecchiamento, per cui non è possibile separare i diversi meccanismi di invecchiamento delle singole condizioni (utilizzo/riposo) e delle singole componenti. Pertanto si agisce determinando i processi di invecchiamento dominanti per le singole componenti delle celle.

L'anodo consiste nella maggior parte dei casi di materiali carboniosi, come grafite o carbone. Per questi materiali, gli effetti dominanti dell'invecchiamento sono fondamentalmente noti e possono essere suddivisi in tre parti:

- Formazione di un film sulla superficie delle particelle (Solid electrolyte interphase, SEI)
- Degradazione del materiale attivo
- Deposizione di litio metallico sulla superficie dell'anodo (placcatura)

Questi materiali hanno un intervallo di potenziale tipicamente compreso tra 0,05 e 0,5 V rispetto al litio metallico durante la carica e la scarica. A questo potenziale, gli elettroliti comunemente utilizzati (carbonati) non sono stabili e si decompongono sulla superficie dell'anodo durante la prima carica. Lo strato formato è chiamato interfase elettrolitica solida (SEI) ed è necessaria per il funzionamento della batteria. Se questo strato si forma correttamente, impedisce una ulteriore decomposizione dell'elettrolita sulla superficie dell'anodo. Durante questo processo, una parte del litio che si muove tra i due elettrodi viene inglobato nel SEI portando ad una prima perdita di capacità. Perciò, se il SEI continuasse ad evolversi per tutta la vita della batteria, comporterebbe una continua perdita di capacità e un continuo incremento dell'impedenza, risultando il più importante processo di invecchiamento in una batteria litio-ione.

Il secondo effetto di invecchiamento, la degradazione del materiale attivo, è originato dalla variazione di volume di circa il 10% durante i processi di intercalazione e deintercalazione del litio. Ciò comporta uno stress meccanico all'interno delle particelle e del SEI e si traduce in formazione di crepe. Ne consegue non solo la perdita di materiale attivo ma anche di litio attivo mediante la formazione di nuovo SEI.

Come già menzionato, il terzo principale meccanismo di invecchiamento a carico dell'anodo è la deposizione di litio metallico, nota anche come "placcatura". Ciò accade quando la reazione di intercalazione all'anodo è troppo lenta e il potenziale è troppo basso, tanto che gli ioni di litio tendono a depositarsi sulle particelle del materiale anodico in forma metallica. La bassa velocità di intercalazione e il basso potenziale all'anodo (o parti dell'anodo) possono essere causati da basse temperature, elevati correnti di ricarica e distribuzioni correnti e potenziali non omogenee. Il litio depositato reagisce direttamente con l'elettrolita e forma uno strato sulla superficie metallica. Ciò consuma litio attivo ed elettrolita, causando una perdita di capacità. Oltre all'influenza sulle prestazioni della batteria, il litio ha anche la tendenza a crescere in forma dendritica, il che rappresenta un rischio di sicurezza perché queste dendriti potrebbero crescere e causare un corto circuito tra gli elettrodi.

Gli effetti dell'invecchiamento sul catodo sono meno conosciuti, ma possono essere anch'essi riassunti in tre gruppi di effetti:

- Invecchiamento del materiale attivo
- Formazione di un film sulla superficie (Cathode-electrolyte interphase, CEI)
- Interazione dei prodotti dell'invecchiamento con l'elettrodo negativo

I materiali attivi del catodo nei veicoli elettrici moderni sono ossidi metallici stratificati. Similmente a quanto accade all'anodo, lo stress meccanico può causare la perdita di materiale attivo e il cambiamento della composizione può alterare la struttura reticolare dei cristalli, entrambi portano a una perdita di capacità e ad un aumento dell'impedenza.

Similmente all'anodo, la stabilità degli elettroliti influisce sulla formazione di film sulla superficie del lato del catodo; infatti, se il potenziale all'elettrodo supera i 4,5 V rispetto al litio metallico, l'elettrolita si decompone sul catodo, formando un film simile al SEI.

Succede, infine, che alcuni metalli di transizione costituenti il materiale catodico possano dissolversi e migrare fino all'anodo dove interagiscono con il SEI e lo danneggiano, per cui si osserverà formazione di una nuova porzione di SEI con ulteriore perdita di capacità.

4. TEST DI INVECCHIAMENTO

Considerando che tutti i processi di invecchiamento si verificano contemporaneamente ma a velocità differenti, per identificarne i fattori che maggiormente lo influenzano si eseguono test di invecchiamento accelerati. In questo tipo di test l'accelerazione rispetto all'applicazione reale è realizzata eliminando pause e tempi di riposo. Per lo studio dei meccanismi di invecchiamento nelle condizioni di conservazione, invece, le celle sono conservate in condizioni ambientali definite e controllate, e la diminuzione della capacità e l'incremento dell'impedenza sono monitorati. In questo modo, però si considerano separatamente i fenomeni che incorrono durante l'utilizzo della batteria e in tempo in cui non è in funzione. Nella realtà il degrado delle celle avviene sia durante il funzionamento che durante i periodi di stazionamento, quando non scorre corrente attraverso la cella.

4.1 Protocollo di invecchiamento

Questi test vengono eseguiti con una variazione delle condizioni operative come temperatura, velocità di carica e di scarica, profondità di scarica (DoD) e stato di carica (SoC).

Per costruire un modello operativo che consentisse di tener conto dei fattori di stress a cui una batteria è sottoposta durante il suo utilizzo in autoveicoli elettrici si è messo a punto un protocollo di invecchiamento necessario per la valutazione delle prestazioni elettrochimiche. Pertanto si sono eseguite ciclagioni galvanostatiche su una serie di celle NCA/grafite a diverse condizioni di current rate (CR), stato di carica (SOC) e rest time (RT), a una profondità di scarica (DOD) del 105 e temperatura costante, come riassunto in tabella

Le celle usate sono pouch cell (celle a busta) GRAFITE/NCA (Nichel – Cobalto – Alluminio ossido), con capacità nominale di 80 mAh, a cui è stato aggiunto l'elettrolita LP30 (LP30=EC:DMC LiPF₆ 1M, ossia LiPF₆ disciolto in etilen carbonato: simetil carbonato). Una volta montate in atmosfera di argon, priva di umidità (in una glove box), le celle sono state sottoposte ad uno step di attivazione della batteria, che consiste in cicli di carica scarica (2 a C/10, 2 a C/3, 2 a 1C), come riportato in figura, che è stato poi ripetuto al termine dell'invecchiamento col fine di stimare lo stato di salute della batteria. A titolo d'esempio si riporta in figura la fotografia di una cella sottoposta a ciclagioni galvanostatiche.



Procedura di Attivazione

Step	Type	Mode	Value	Limit	Value	End Type	Op	Value	Goto	Report Type	Value	Options	Step Note (80 character maximum)
1	Do1												
2	Advance Cycle												
3	Charge	Current	0.1C			Voltage >=	4.2	004	Step Time	00:03:00		ANNN	
	Voltage	0.02											
4	Discharge	Current	0.1C			Voltage <=	2.2	005	Step Time	00:03:00		ANNN	
	Voltage	0.02											
5	Rest					Step Time	=	00:30:00	006	Step Time	00:10:00		ANNN
6	Loop1					Loop Count	=	2	007				
7	Do2												
8	Advance Cycle												
9	Charge	Voltage	4.2	Current	0.33C	Current <=	0.1C	010	Step Time	00:03:00		ANNN	
	Voltage	0.02											
10	Discharge	Current	0.33C			Voltage <=	2.2	011	Step Time	00:03:00		ANNN	
	Voltage	0.02											
11	Rest					Step Time	=	00:30:00	012	Step Time	00:10:00		ANNN
12	Loop2					Loop Count	=	2	013				
13	Do3												
14	Advance Cycle												
15	Charge	Voltage	4.2	Current	1.0C	Current <=	0.1C	016	Step Time	00:03:00		ANNN	
	Voltage	0.02											
16	Discharge	Current	1.0C			Voltage <=	2.2	017	Step Time	00:03:00		ANNN	
	Voltage	0.02											
17	Rest					Step Time	=	00:30:00	018	Step Time	00:10:00		ANNN
18	Loop3					Loop Count	=	2	019				
19	End												

Il protocollo di invecchiamento, della durata di 100 giorni, consiste in cicli di carica/scarica, ciascuno della durata di 24 h, considerando 4 variabili:

- 1) current rate **CR**=> indica il regime di guida : più basse in caso di guida in autostrada (C/3), più alte nel traffico cittadino (1C);
- 2) rest time **RT** => indica il regime di utilizzo: quante ore la macchina è ferma;
- 3) depth-of-discharge **DOD** => indica il regime di guida: percentuale di tempo in cui la macchina è in movimento;
- 4) state-of-charge **SOC**=> indica lo stile di vita: “ossessivo” attribuibile all'utente che carica di continuo anche se la batteria non è scarica, “avventuroso” a chi utilizza l'auto anche se la carica è bassa.

In tabella si riportano le condizioni di invecchiamento scelte per ogni batteria. Mentre in figura è riportato, a titolo di esempio, il programma di ciclagioni relativo alla cella 01. In sintesi, ogni programma di invecchiamento è costituito da

1- REST TIME iniziale da 30 min

2- subroutine (AC-Attivazione), che richiama il programma di attivazione della cella

3-.rest time da 1 min per ritornare dalla subroutine al programma principale

4- carica che tiene conto di SOC (es: 95%=9h30min)

5- rest time RT (6 o 12 h)06-1 ciclo scarica/carica che tiene conto del DOD (10%)

(lo step 06 si ripete tante volte fino a che diventa 24 h – il RT dello step 05

7-ripetere in loop 5 e 6

End

8- Ripetere il ciclo usato per l'attivazione (in modo da terminare con la cella completamente scarica)

End

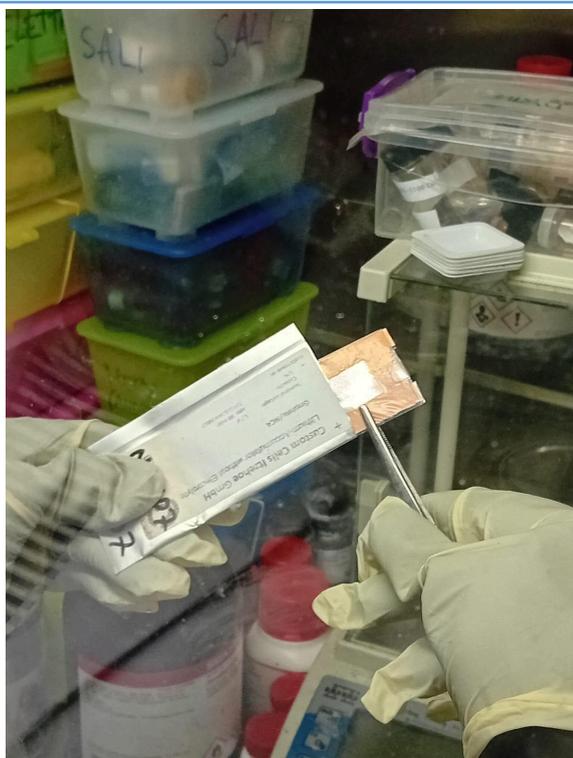
NOME CELLA	CR	SOC	RT	DOD	Temperatura
NCA01	C/3	95 %	6 h	10%	21°C
NCA02	C/3	65 %	6 h	10%	21°C
NCA03	C/3	30%	6 h	10%	21°C
NCA04	C/3	95%	12 h	10%	21°C
NCA05	C/3	65%	12 h	10%	21°C
NCA06	C/3	30%	12	10%	21°C
NCA07	1C	95%	6 h	10%	21°C
NCA08	1C	65%	6 h	10%	21°C
NCA09	1C	30%	6 h	10%	21°C
NCA10	1C	95%	12 h	10%	21°C
NCA11	1C	65%	12 h	10%	21°C
NCA12	1C	30%	12	10%	21°C

Esempio di procedura aging 01

Step	Type	Mode	Value	Limit	Value	End Type	Op	Value	Goto	Report	Type	Value	Options	Step	Note (80 character maximum)
1	Rest					Step Time	=	00:05:00		002	Step Time		00:01:00		ANNN
2	Sub-Routine		FileName		AC_Activazione										
3	Rest					Step Time	=	00:01:00		004	Step Time		00:00:30		ANNN
4	Charge	Current	0.1C			Step Time	=	09:30:00		005	Step Time		00:03:00		ANNN
	Voltage >=	4.2	005	Voltage	0.02										
5	Do1														
6	Rest					Step Time	=	06:00:00		006	Step Time		00:10:00		ANNN
7	Do2														
8	Advance Cycle														
9	Discharge		Current	0.33C		Voltage <=		2.2	010	Step Time		00:03:00		ANNN	
	Step Time	=	00:18:00		010	Voltage		0.02							
10	Charge	Current	0.33C			Voltage >=		4.2	011	Step Time		00:03:00		ANNN	
	Step Time	=	00:18:00		011	Voltage		0.02							
11	Loop2					Loop Count	=	30	012						
12	Loop1					Loop Count	=	100	013						
13	Discharge		Current	0.33C		Voltage <=		2.2	014	Step Time		00:03:00		ANNN	
	Step Time	=	00:18:00		014	Voltage		0.02							
14	End														

4.2 Recupero del materiale elettrodico

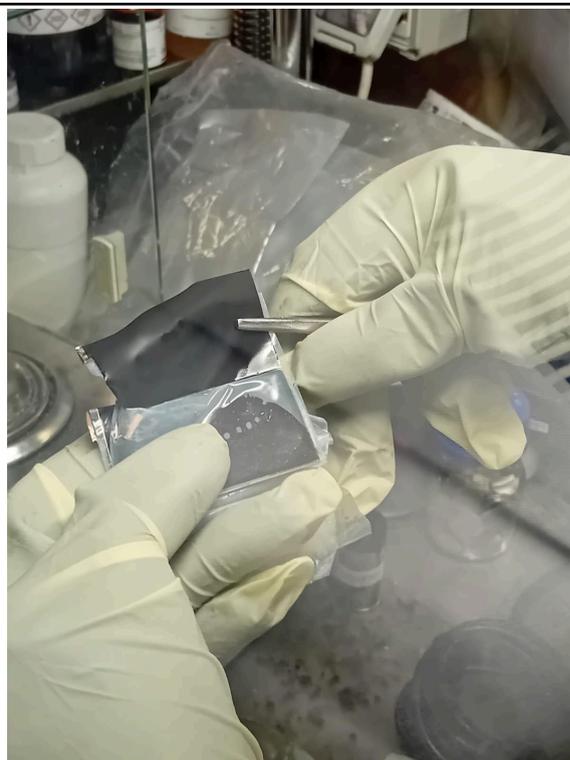
Col fine di valutare l'eventuale stato di degradazione del materiale anodico e catodico, una volta terminato il periodo di invecchiamento prefissato, le celle sono state riportate in glove box, ne sono stati tagliati i collettori e sono state aperte per il recupero degli elettrodi. Gli elettrodi sono stati sottoposti a cicli di lavaggio in EC e diossolano, essiccati in vuoto, chiusi in "coffe bag" (per limitare il contatto con l'aria prima di sottoporli alle analisi), e, una volta riportati all'esterno della glove box, sono stati analizzati dal punto di vista chimico-fisico. In particola, mediante diffrazione di raggi X (XRD) è stato possibile valutare la trasformazione avvenuta a carico della struttura cristallina del catodo (NCA). Mentre la spettroscopia FT-IR ha permesso di valutare la formazione del SEI sul lato anodico (grafite). Di seguito, in figura, sono riportati gli step di recupero e lavaggio degli elettrodi.



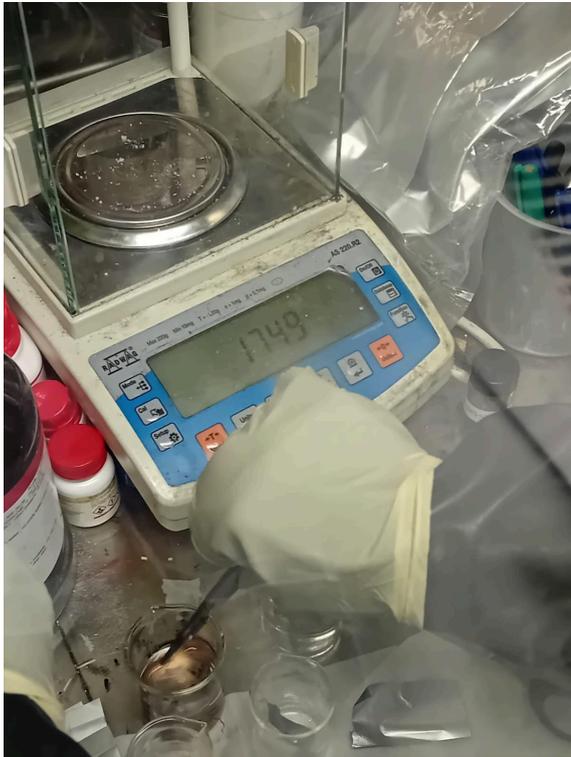
a) Apertura della cella in glove box ed estrazione dell'involucro contenente fogli di rame ricoperto di grafite (anodi) alternati a fogli di alluminio ricoperti di NCA (catodo). Gli elettrodi sono separati tra loro da un unico foglio, che costituisce il separatore, avvolge l'intero sistema.



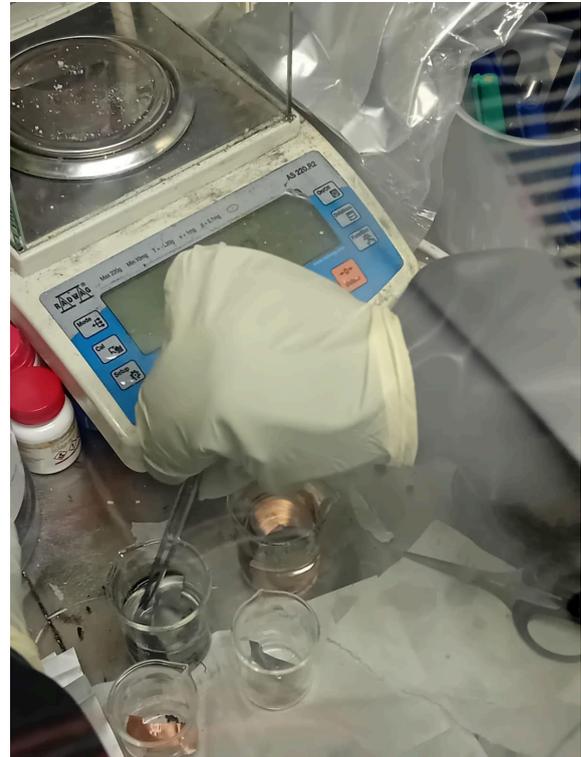
b) recupero di un foglio di rame ricoperto da grafite



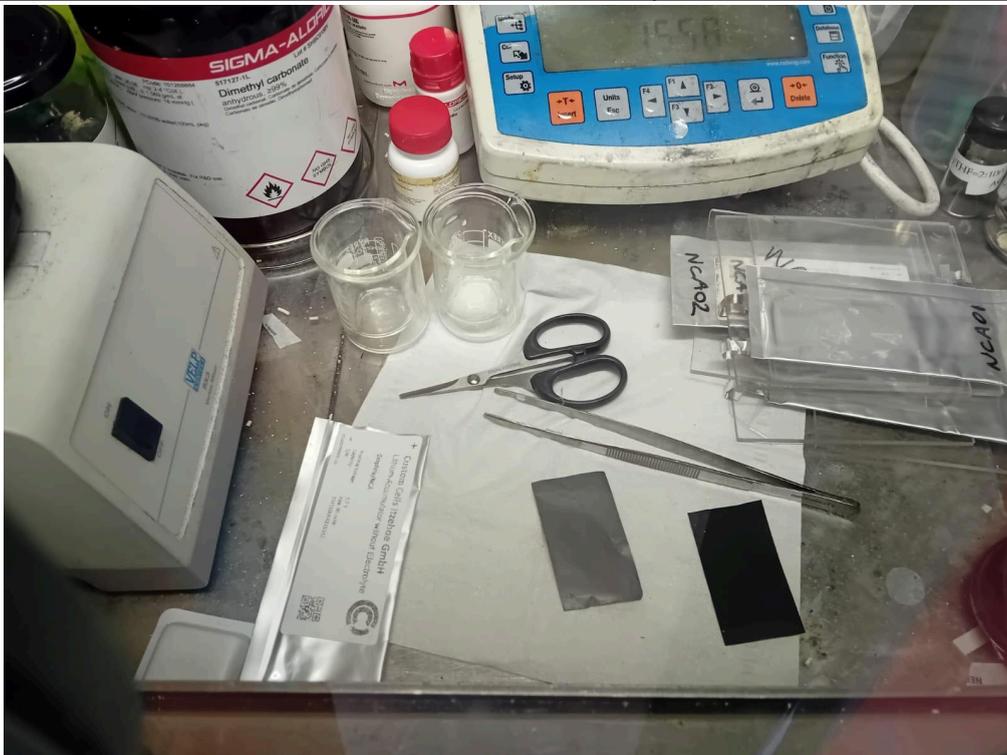
c) recupero di un foglio di alluminio ricoperto da NCA



d) lavaggio dell'anodo



e) lavaggio del catodo



Aspetto degli elettrodi recuperati dalla cella

4.3 Risultati delle prestazioni elettrochimiche

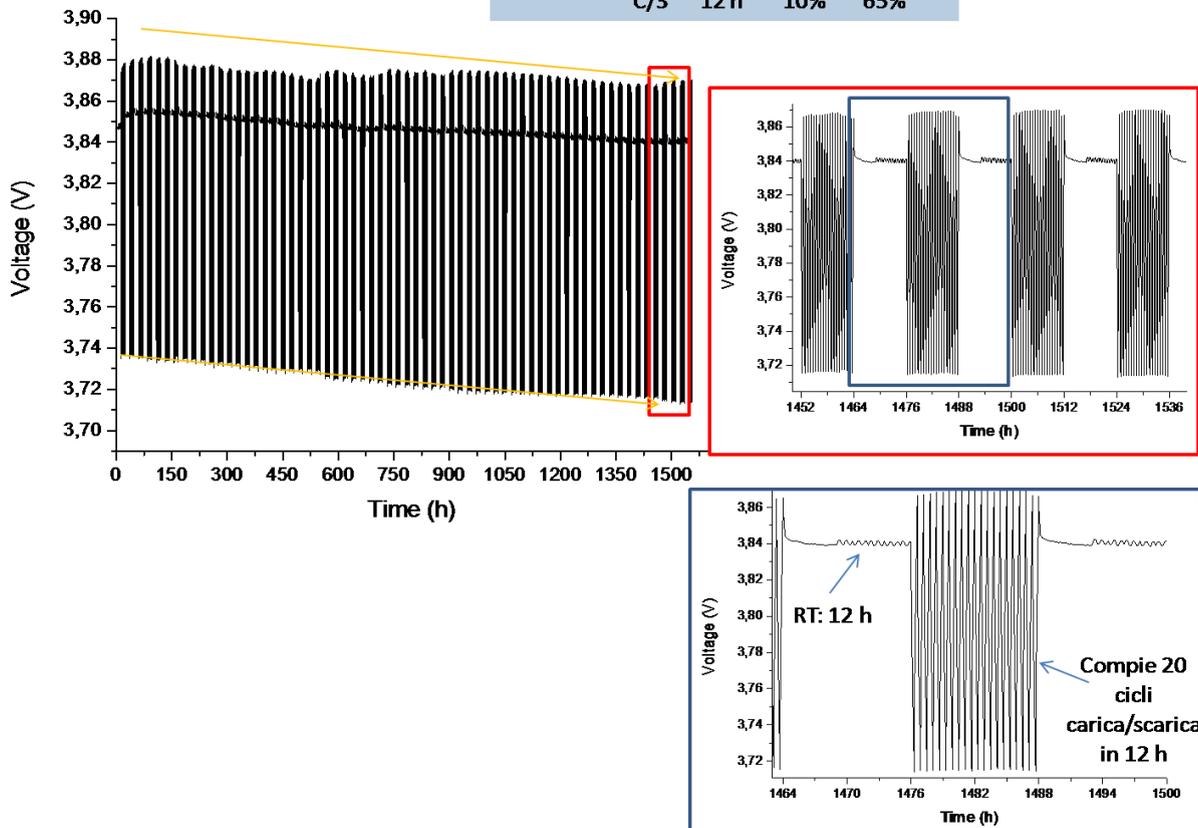
In tabella si riportano i valori di SOH calcolati sulle singole celle al termine dell'invecchiamento

NOME CELLA	CR	SOC	RT	DOD	SoH con valore nominale(%)
NCA01	C/3	95 %	6 h	10%	103
NCA02	C/3	65 %	6 h	10%	7
NCA03	C/3	30%	6 h	10%	101
NCA04	C/3	95%	12 h	10%	97
NCA05	C/3	65%	12 h	10%	100
NCA06	C/3	30%	12	10%	99
NCA07	1C	95%	6 h	10%	93
NCA08	1C	65%	6 h	10%	91
NCA09	1C	30%	6 h	10%	93
NCA10	1C	95%	12 h	10%	95
NCA11	1C	SOC	12 h	10%	94
NCA12	1C	95 %	12	10%	95

L'invecchiamento non ha avuto una durata sufficiente affinché le batterie avessero un valore di SOH pari al 80%, tutte infatti, sebbene con delle differenze, mostrano valori superiori al 90%, ad eccezione della NCA02, i cui SoH è tanto basso da non poter più pensare di riutilizzare la cella o rigenerare il materiale. Per questa cella l'unico possibile destino sarebbe il riciclo.

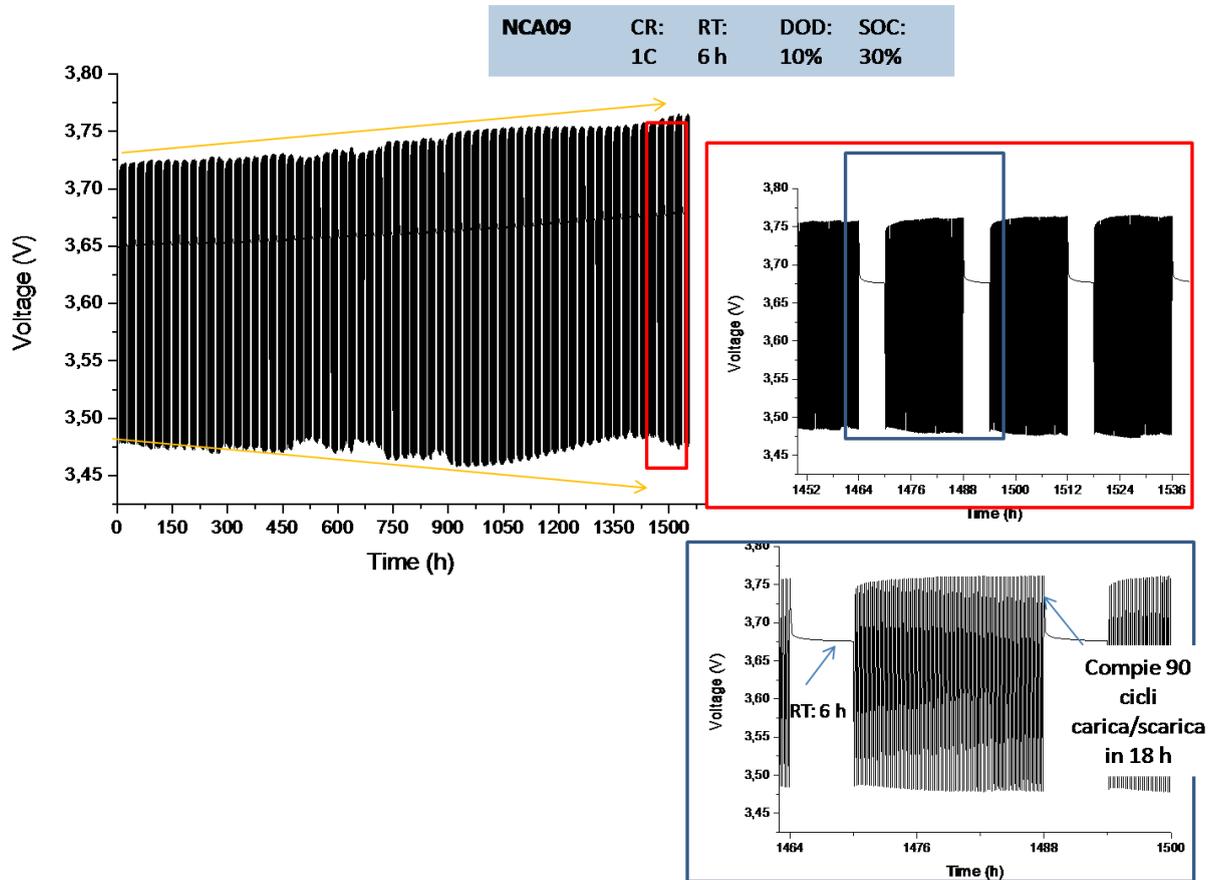
Si riportano, a titolo di esempio i risultati dei test di invecchiamento riguardanti le prestazioni elettrochimiche di alcune celle.

NCA05	CR:	RT:	DOD:	SOC:
	C/3	12 h	10%	65%



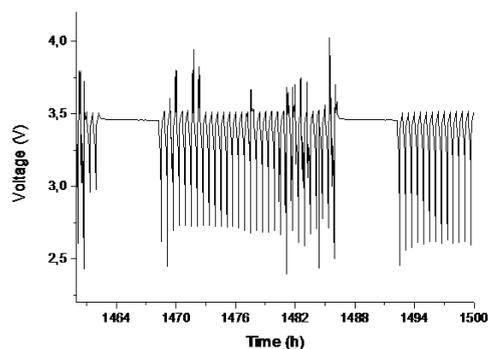
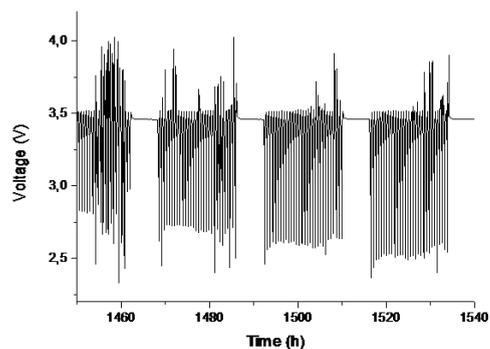
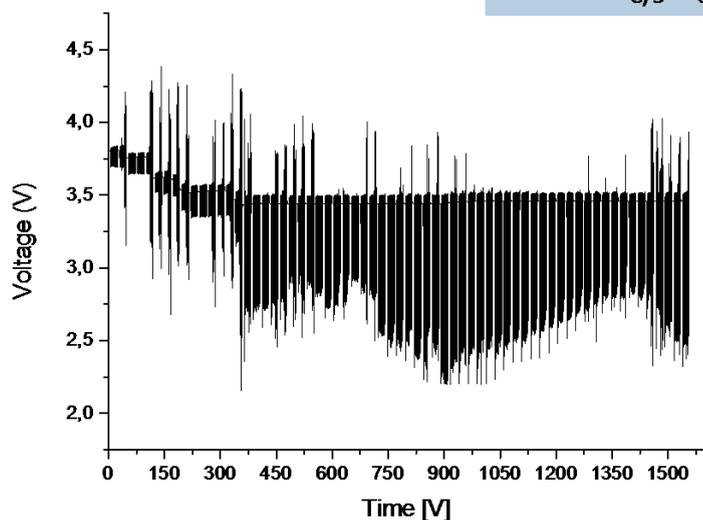
La cella 5 già dopo 1500 cicli presenta dei sintomi di invecchiamento, sebbene il suo stato di salute è ottimo, quali:

- Graduale allargamento del range di potenziale di lavoro
- Graduale deriva



La cella 09 che presenta un SOH molto più basso al termine del protocollo di invecchiamento(93%), presenta meno sintomi di invecchiamento dopo 1500 cicli rispetto alla cella 05, infatti non si osserva, in questo caso, una deriva del potenziale.

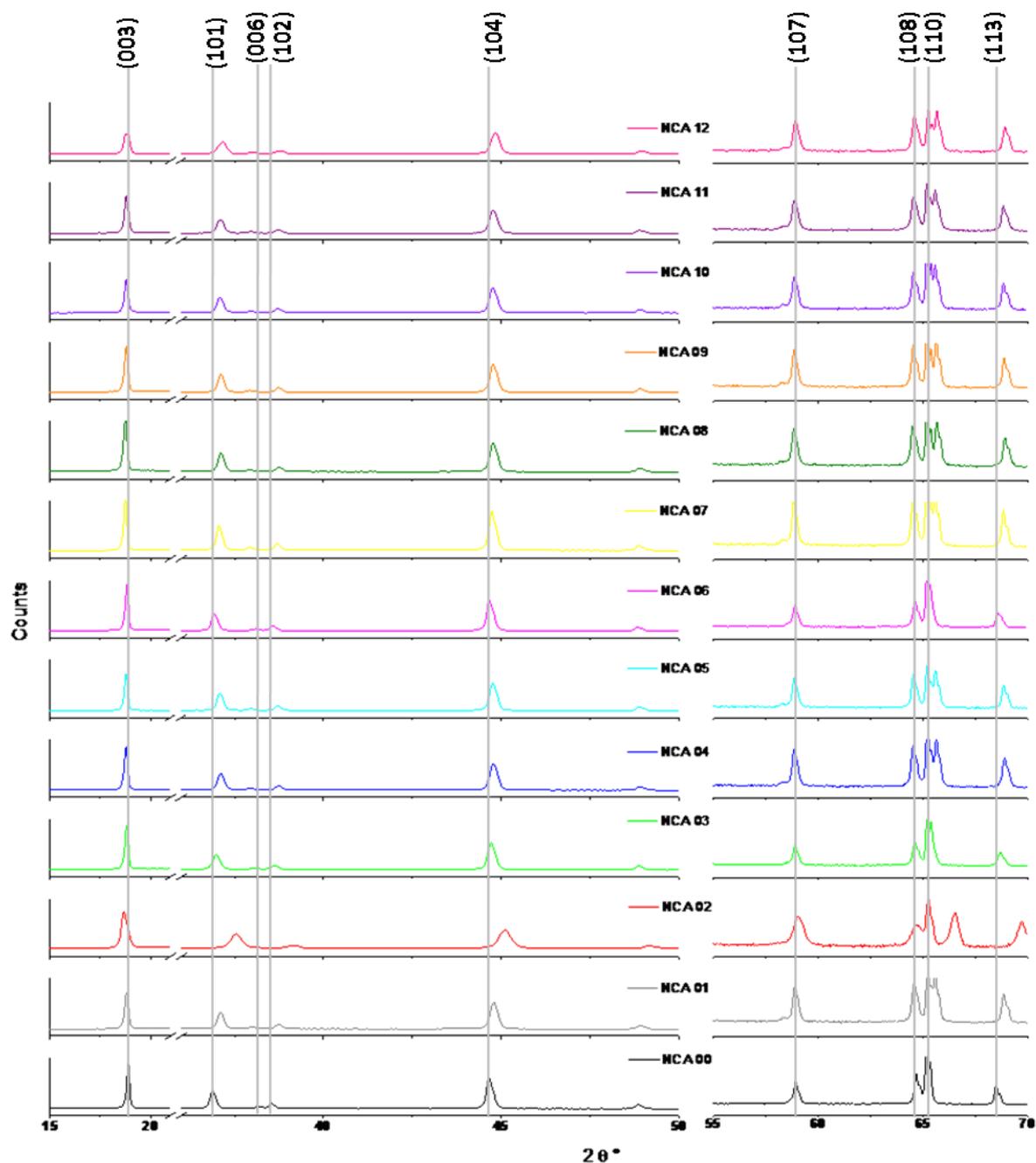
NCA01	CR:	RT:	DOD:	SOC:
	C/3	6 h	10%	95%



Delle tre celle mostrate la cella 01 è quella che presenta il più elevato SOH al termine delle ciclezioni galvanostatiche, sebbene pare essere quella sottoposta ad una procedura più stressante delle altre, tanto che, oltre alla deriva del potenziale, c'è anche un notevole allargamento della finestra di lavoro.

4.4 Risultati delle caratterizzazioni chimico-fisiche

Di seguito si riportano i diffrattogrammi registrati sui catodi.



La diffrazione dei raggi X (XRD) è stata eseguita per studiare i cambiamenti della struttura di NCA in seguito alle ciclezioni galvanostatiche. I diffrattogrammi registrati sul materiale catodico recuperato dalle diverse celle completamente scariche è messo a confronto col materiale raccolto da una cella priva di elettrolita e non sottoposta ad invecchiamento (NCA 00). NCA appartiene al gruppo spaziale $R\bar{3}m$, con cella unitaria esagonale. La struttura stratificata può essere descritta come un impaccamento compatto di reticoli di ossigeno in una sequenza di impilamento ABCABC, in cui ioni Li e metallici occupano rispettivamente i siti ottaedrici. [DOI: 10.1021/cm503833b]. Come si può notare dalla figura NCA delle celle sottoposte a ciclazione mostrano in generale uno spostamento

del picco principale (003) a più bassi angoli, contestualmente ad un allargamento dello stesso, come apprezzabile dai valori di ampiezza a mezza altezza (FWHM) riportati in tabella. Mentre la posizione dei picchi di diffrazione (101) e (104) è spostata verso angoli più alti.

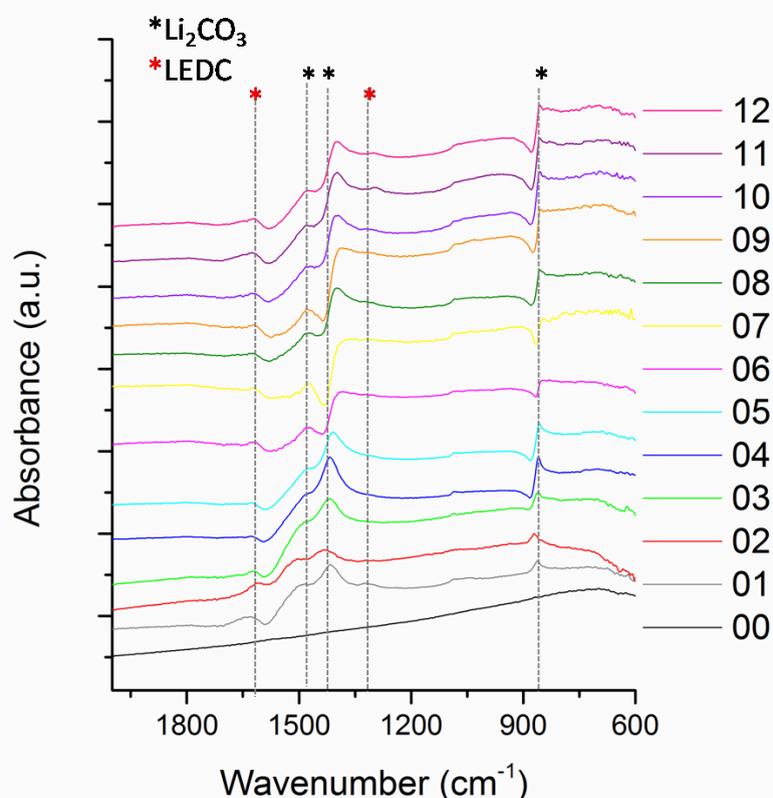
Poiché il piano (003) è perpendicolare all'asse c e sensibile al parametro reticolare c, lo spostamento del picco (003) verso angoli inferiori indica l'espansione di c causata dall'aumento della repulsione tra gli atomi di ossigeno adiacenti lungo l'asse c, cosa che generalmente si osserva durante il processo di carica, per via della deintercalazione di Li⁺.

Inoltre, lo spostamento verso destra dei picchi (101) e (104) è riflesso dalla contrazione degli assi a e b lungo il processo di carica a causa della riduzione dei raggi ionici dei metalli di transizione a stati di ossidazione più elevati [DOI: 10.1021/acsami.9b05100].

La variazione verso angoli superiori e l'aumento della distanza (006)/(102) sono segnali di uno stato di carica (SOC) aumentato, il che indica che gli ioni di litio non sono completamente reintegrati nella struttura del catodo dopo l'invecchiamento. Inoltre, lo spostamento irreversibile del principale picco (003) verso angoli di diffrazione più bassi indica un cambiamento irreversibile nei parametri reticolari a causa della riduzione della quantità di litio all'interno del cristallo. Nonostante ciò, nella maggioranza dei casi, la struttura di NCA è comunque mantenuta: tutti i segnali sono presenti sebbene vi siano delle variazioni di larghezza e posizione. Ciò è ragionevole giacché la maggioranza delle celle mostra un SoH a fine invecchiamento che non va al di sotto del 90%. Cosa che non si verifica, invece, per la cella NCA 02, per cui si osserva una struttura gravemente danneggiata: la scomparsa del doppio picco (006)/(102), la significativa variazione non solo del picco principale (003) ma di tutti i segnali, sia riguardo la posizione che la larghezza... [DOI: 10.1039/d3ta01991h]

NOME CELLA	CR	SOC	RT	DOD	FWHM picco XRD NCA (003) 2θ°
NCA00					0.16
NCA01	C/3	95 %	6 h	10%	0.21
NCA02	C/3	65 %	6 h	10%	0.38
NCA03	C/3	30%	6 h	10%	0.20
NCA04	C/3	95%	12 h	10%	0.19
NCA05	C/3	65%	12 h	10%	0.18
NCA06	C/3	30%	12	10%	0.18
NCA07	1C	95%	6 h	10%	0.18
NCA08	1C	65%	6 h	10%	0.20
NCA09	1C	30%	6 h	10%	0.20
NCA10	1C	95%	12 h	10%	0.19
NCA11	1C	SOC	12 h	10%	0.23
NCA12	1C	95 %	12	10%	0.33

Ciò supporta fortemente i risultati del test di capacità della cella che dimostra una perdita di capacità irreversibile [da aggiungere].



In figura sono mostrati gli spettri FTIR registrati sugli anodi di grafite recuperati dalle celle sottoposte a ciclazione in confronto all'anodo di una cella priva di elettrolita e non sottoposta a ciclaioni galvanostatiche (00). Eccetto il campione 00, tutti gli spettri presentano picchi caratteristici di Li_2CO_3 e LEDC (Lithium ethylene dicarbonate) [DOI: 10.1149/2.054406jes; DOI: 10.1149/2.0511814jes]. Entrambi sono notoriamente presenti nel SEI. Il SEI è infatti composto da precipitati provenienti dalla decomposizioni riduttiva delle componenti della miscela elettrolitica (sali, solventi, ioni litio e impurità), che sono instabili all'interno della finestra di potenziale di lavoro di una batteria Li-ione, e si forma soprattutto durante la prima carica della batteria, ma continua ad evolversi fino a raggiungere una completa copertura dell'elettrodo di grafite. IL LEDC è il principale prodotto della riduzione dell'elettrolita, in particolare dell'etilen carbonato (EC). La formazione di Li_2CO_3 è invece stata attribuita alla presenza di CO_2 tra i sottoprodotti di degradazione dell'elettrolita. Durante la formazione del SEI, infatti, si osserva anche l'evoluzione della componente gassosa, principalmente CO_2 , che può essere ridotta in Li_2CO_3 all'anodo, risultando in un'interfase ricca in carbonato di litio durante l'evoluzione della SEI [<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103862>].

4.5 Discussione sui risultati ottenuti



Unione Europea
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale

Il protocollo di invecchiamento ci ha permesso di seguire le modifiche delle prestazioni elettrochimiche delle celle e si è dimostrato di fondamentale importanza per comprendere quali siano i modi di utilizzo di un autoveicolo elettrico che portano ad un più rapido degrado della batteria. Le caratterizzazioni chimico-fisiche, invece ci hanno mostrato come celle invecchiate (eccetto la 02) fino ad un 90% di SOH presentino catodi con fasi cristalline ben mantenute, in grado di essere sottoposti ad ulteriori migliaia di cicli di carica e scarica, sebbene si osservi un lento peggioramento delle prestazioni sia in termini di capacità che di voltaggio.



Unione Europea
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale