POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Energetica e

Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione della dipendenza da temperatura e SOC dell'OCV di una batteria a litio tramite un modello multi-fisico.

Anno accademico 2020/2021

Relatore

prof. Davide Papurello

Candidato

Luigi Gardelli

Abstract

Le batterie a litio (LIB) stanno acquisendo sempre maggiore centralità nel panorama energetico mondiale, venendo applicate nel campo dello storage energetico e dell'automotive. La popolarità di questa tecnologia deriva da una serie di vantaggi che possiedono: alta densità energetica, mancanza di effetto memoria, sicurezza e scarsa manutenzione. Le performance delle LIB sono molto influenzate dalla temperatura dell'ambiente e della cella stessa. A temperature estreme, sia fredde che calde, infatti si innescano fenomeni che vanno a danneggiare la capacità e la durabilità della batteria e che possono portare nei casi più rischiosi all'esplosione della cella.

Negli ultimi anni molti studi di ricerca hanno indagato queste problematiche per trovare soluzioni che potessero rendere le batterie più efficienti e sicure in queste condizioni di operatività, andando a migliorare il battery management system (BMS), ovvero il sistema che monitora tutti i parametri di operatività della cella.

In questo elaborato di tesi viene analizzato il comportamento dell'OCV (open circuit voltage) di batterie LFP a diversi SOC, collocate in un range di temperatura che va dai -20°C ai 60°C. Sono stati svolti degli esperimenti sfruttando un Battery Performance Calorimeter della THT accoppiato ad un refrigeratore, per variare le condizioni di temperatura in un ambiente adiabatico. Successivamente si è sviluppato un modello multi-fisico sul software COMSOL per simulare i risultati degli esperimenti svoltii, facendo le ipotesi opportune.

I risultati finali hanno dimostrato che le curve dell'OCV mantengono generalmente un andamento abbastanza costante per tutto l'arco dell'esperimento, a dimostrazione del fatto della stabilità termica della tipologia LFP. Solo nel caso di piena carica, 100% SOC, si nota un comportamento leggermente più variabile, dovuto dalla presenza di maggior materiale attivo.

Si sono infine fatte delle considerazioni finali su un possibile utilizzo del modello sviluppato, data la sua versatilità, nello studio del fenomeno del self-heat generation durante i cicli di carica e scarica della batteria.

Ringraziamenti

Si conclude il mio percorso accademico. Un periodo della vita che mi ha dato tanto, da tutti i punti di vista: gioia, fatica, sofferenza, soddisfazioni. Un periodo che mi ha fatto crescere non solo dal punto di vista professionistico ma soprattutto da quello umano. L'università mi ha fornito quegli strumenti che mi permetteranno di realizzare la carriera che ho sempre desiderato.

Ci tengo pertanto a ringraziare tutto il mio corpo insegnanti del Politecnico di Torino che hanno formato la mia figura da studente. Ringrazio il mio relatore, il prof. Davide Papurello, che mi ha seguito nella stesura di questo elaborato, e si è dimostrato fin da subito estremamente disponibile e stimolante nel realizzare questo compito, nonostante la "distanza" obbligata di questo periodo. Rivolgo inoltre enormi ringraziamenti alla Bestgo Battery Co., che mi hanno potuto supportare con il loro materiale, permettendomi di superare le difficoltà nel concludere gli esperimenti.

Voglio ringraziare la mia famiglia, che mi ha permesso di compiere questo percorso, supportandomi sempre nei momenti di difficoltà e mostrando una grande fiducia nei miei confronti, che spero di ripagare presto. Paolo e Letizia, rendervi fieri è stata la mia più grande motivazione, che mi ha spinto a svolgere al meglio la mia carriera universitaria.

Ringrazio i miei amici e i miei compagni di studio di Torino per avermi regalato momenti di spensieratezza nei momenti più difficili.

Luigi Gardelli

Indice

1. Introduzione 10

2. Stato dell'arte 13

2.1. Richiami di elettrochimica 13

2.2. Principio di funzionamento delle batterie a litio 14

2.3. Glossario terminologia 16

2.4. Layout delle LIB 17

3. Fattori di degradazione 20

3.1. Aging process 20

3.1.1.Electrochemical impedence spectroscopy EIS 23

3.2.Influenza della temperatura 24

3.2.1.Self-heating generation 24

3.2.2.Thermal runaways 25

3.2.3.Basse temperature 28

3.2.4.Battery management system 29

4. OCV vs SOC 30

5. Esperimenti 31

6. Strumentazione 34

6.1.Batterie utilizzate 34

6.2.Accelerated rate calorimeter 36

6.2.1.Battery Performance Calorimeter 38

6.2.2.Vessel di contenimento 39

6.2.3.Ricircolatore di raffreddamento 40
6.2.4.Software 41
6.2.5.Ciclatore bitrode 42
6.2.6.Test di funzionamento del calorimetro 43
7. Simulazione 45
7.1. Struttura modello 45
7.1.1.Parametri batteria 46
7.1.2.Geometria 47
7.2. Fisica 48
7.2.1.Lumped battery model 48
7.2.2.Scambio termico in solidi 49
7.2.3.Elettrochimica 50
7.3. Mesh 52
8. Risultati e discussione 53
8.1.Risultati test 53
8.2.Risultati simulazione e confronto 55
8.3.Sviluppi futuri modello 60
9. Conclusioni 62
Bibliografia 64

Indice delle figure

Figure 1 Andamento del prezzo di produzione delle batterie 10
Figure 2 Batteria prismatica 18
Figure 3 Batteria a sacchetto 18
Figure 4 Batterie cilindriche 19
Figure 5 Schema di collegamento in serie e parallelo di batterie 19
Figure 6 Processo di formazione del SEI 21
Figure 7 Processo di aging 22
Figure 8 Illustrazione schematica e ripartizione della polarizzazione in una LIB NCM a 25°C 23
Figure 9 Temperature caratteristiche e comportamento del voltaggio durante una TR 26
Figure 10 Evoluzione del processo di combustione di una batteria con 100% SOC 27
Figure 11 Pouch cell dopo una TR 28
Figure 12 Diagramma logico delle operazioni dei test 34
Figure 13 Pouch cell utilizzata per i test 34
Figure 14 Struttura di una pouch cell 35
Figure 15 Esempio di uno step del metodo di heat-wait-seek 37
Figure 16 Fronte e retro del BPC 38
Figure 17 Camera interna del calorimetro 39
Figure 18 Vessel di contenimento del BPC 40
Figure 19 Ricircolatore fluido refrigerante 41
Figure 20 Interfaccia del software ARCES 41
Figure 21 Interfaccia ausiliari 42
Figure 22 Ciclatore BITRODE MCV 100-5 43
Figure 23 Monitoraggio della temperatura delle pareti della camera e della batteria 44
Figure 24 Pouch cell di prova all'interno del BPC 44
Figure 25 Geometria del modello multifisico della batteria 47
Figure 26 Rappresentazione della mesh del modello 52
Figure 27 Risultati dei tests 53
Figure 28 Confronto tra risultati dei test e del modello per SOC 80% e 50% 55
Figure 29 Confronto tra risultati dei test e del modello per SOC 100% e 90% 56

Figure 30 OCV vs SOC a -20°C 56
Figure 31 OCV vs SOC a -10°C 57
Figure 32 OCV vs SOC a 10°C 57
Figure 33 OCV vs SOC a 25°C 58
Figure 34 OCV vs SOC a 60°C 58
Figure 35 Temperatura media della batteria del modello vs Temperatura ambiente 59
Figure 36 Distribuzione della temperatura della cella dopo 3 ore di esposizione a 60°C 59
Figure 37 Distribuzione della temperatura della cella dopo 5 ore di esposizione a -20°C 60

Indice delle tabelle

Table 1 Caratteristiche della batteria 36
Table 2 Parametri dimensionali della batteria del modello 46
Table 3 Proprietà fisiche dei materiali della batteria del modello 46
Table 4 OCV di riferimento per il modello a 25°C 51
Table 5 Coefficiente entropico alla temperatura di 25°C 51
Table 6 OCV massimi e minimi registrati durante i tests 54

1. Introduzione

Il panorama energetico mondiale sta attraversando quella che ormai è chiamata la terza rivoluzione industriale, che prevede nel prossimo ventennio lo sganciamento completo dalla dipendenza da combustibili fossili in favore di risorse verdi e a zero emissioni. Questo infatti è lo scopo del Green New Deal proposto dall' Unione Europea e fortemente invocato dalla società negli ultimi anni, volto a fermare il surriscaldamento globale e la crisi climatica che sta colpendo il nostro pianeta.

Uno dei pilastri che sostengono la transizione energetica in atto è sicuramente il tema della mobilità elettrica, che sta gradualmente acquisendo centralità ed è destinata a sostituire i trasporti a combustione interna. La bank of America infatti prevede che entro il 2030 le vendite di auto elettriche rappresenteranno il 40% delle vendite di tutte le auto, tale fatto è spinto, oltre che dalle politiche mondiali verso un mondo a zero emissioni, anche dal rapido calo del prezzo delle batterie al litio: se nel 2010 il prezzo di un battery pack veniva 1000 dollari/kWh, alla fine del 2019 erano arrivati a costare solo 156 dollari/kWh, una diminuzione del 87% in appena sette anni [1].

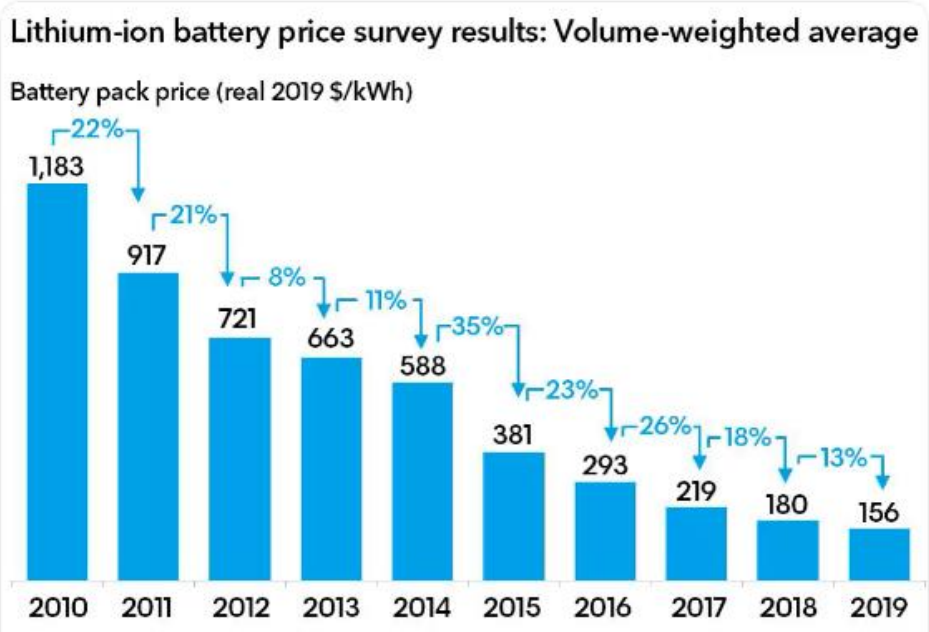

Figure 1 Andamento del prezzo di produzione delle batterie

Parallelamente alla caduta del prezzo delle batterie sono aumentate le performance di queste tecnologie, infatti la densità energetica media delle batterie dei veicoli elettrici sta migliorando a un ritmo fra il 4 e 5 % all'anno. Tutto ciò è dovuto dallo sviluppo di nuove chimiche delle batterie, nuove

tecniche di produzione e design di imballaggi semplificati che in futuro verranno ulteriormente migliorati.

Dati questi fenomeni, il BNEF (Bloomberg New Energy Finance) ha dichiarato che entro il 2025 il costo non sovvenzionato di un EV (Electric Vehicles) diverrà competitivo con quello dei veicoli a combustione interna [2].

Le batterie a litio (LIB) infatti rappresentano il componente determinante nei veicoli elettrici, sia dal punto di vista economico, essendo il battery pack l'elemento più costoso dell'intera automobile, che dal punto di vista dell'efficienza, della durata e della densità energetica.

Rispetto alle altre tecnologie di batterie ricaricabili di alta qualità le batterie agli ioni di litio presentano una serie di vantaggi. Hanno una delle densità di energia più elevate di qualsiasi tecnologia di batteria oggi (100-265 Wh / kg o 250-670 Wh / L). Inoltre, le celle della batteria agli ioni di litio possono fornire fino a 3,6 Volt, 3 volte superiori rispetto a tecnologie come Ni-Cd o Ni-MH; ciò significa che possono fornire grandi quantità di corrente per applicazioni ad alta potenza. Le batterie agli ioni di litio inoltre richiedono una manutenzione relativamente bassa e non richiedono cicli programmati per mantenere la durata della batteria. Le LIB non hanno effetto memoria, un processo dannoso in cui ripetuti cicli di carica o scarica parziale possono far sì che una batteria "ricordi" una capacità inferiore. Questo è un vantaggio rispetto sia al Ni-Cd che al Ni-MH, che mostrano questo effetto. Le batterie agli ioni di litio hanno anche un basso tasso di auto-scaricamento di circa l'1,5-2% al mese e presentano buoni livelli di sicurezza.

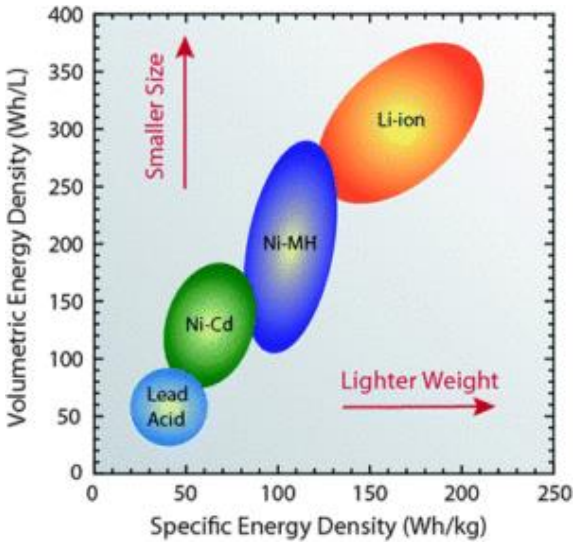

Figure 2 Densità energetiche a confronto di batterie

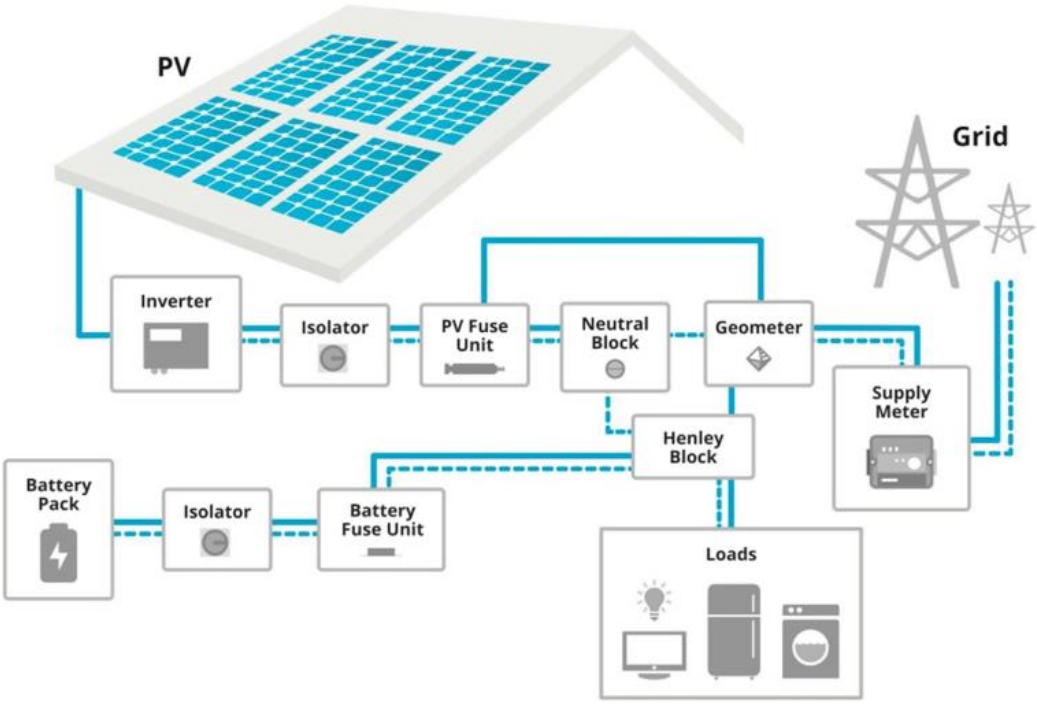

Figure 3 Schema di un sistema fotovoltaico residenziale con annesso storage attraverso LIB

Le LIB inoltre svolgono altre importanti funzioni al di fuori del campo dell'automotive, esse infatti rappresentano strumenti molto utili per lo storage energetico. Il loro ruolo sarà centrale nelle smart grid del futuro che si baseranno sull'energia prodotta dalle fonti rinnovabili; poichè data l'intermittenza dell'energia verde, soprattutto nel caso di fotovoltaico ed eolico, le batterie conserveranno l'eccesso di produzione energetica durante i periodi di picco e reinseriranno l'energia in rete durante i periodi di carico di punta, per stabilizzare i sistemi di alimentazione elettrica mediante livellamento del carico e riduzione dei picchi. Le LIB infatti data la loro alta densità energetica e la loro lunga durata di vita rappresentano un'ottima soluzione di storage energetico necessario per regolare la frequenza della rete, il peak shaving, l'integrazione delle rinnovabili e il power management [3]. Non a caso Tesla, leader nella produzione di veicoli elettrici, ha recentemente lanciato sul mercato il Powerwall, una batteria d'accumulo domestica che permette di fornire energia elettrica all'intera abitazione nel caso di interruzione dalla rete, sfruttando l'energia accumulata dai pannelli solari.

2. Stato dell'arte

2.1. Richiami di elettrochimica

L'energia chimica può essere definita come la proprietà di un flusso di massa caratterizzato da un alto valore di energia libera di Gibbs. Uno strumento per sfruttare tale energia per produrre potenza elettrica sono le celle elettrochimiche, che possiedono un'alta efficienza di conversione e comportano basse irreversibilità di trasformazione. Esse sono composte da due elettrodi (anodo e catodo), collegati da un circuito, e un elettrolita. Esistono due tipologie di celle:

- **GALVANICHE**: nelle quali il disequilibrio dei reagenti in termini di energia di Gibbs viene trasformato in potenza elettrica. Nell'anodo infatti avviene una reazione di ossidazione che libera ioni ed elettroni che giungono al catodo riducendolo.
- **ELETTROLIZZATORI**: nelle quali avviene una reazione non spontanea guidata da una potenza elettrica, che fornsice energia chimica ai composti degli elettrodi.

Il comportamento elettrico di queste celle è rappresentato da una serie di relazioni fondamentali.

La legge che descrive la relazione tra il flusso molare delle specie che reagiscono negli elettrodi e la corrente che fluisce nel circuito esterno è la legge di Faraday:

$$\boldsymbol{nr = \frac{I}{zr * F}} \quad [\boldsymbol{mol/s}]$$

nr sono le moli del reagente *r* che fluiscono via dall'elettrodo al secondo

I è l'intensità di corrente che viene prodotta dagli elettroni in movimento

F la costante di Faraday

zr il numero di carica del reagente *r*

Per quanto riguarda invece l'equazione che analizza il comportamento del voltaggio, in condizioni ideali, ovvero al potenziale elettrico che la cella avrebbe in assenza di irreversibilità durante la reazione, ci si riferisce alla legge di Nernst

$$\boldsymbol{OCV = -\frac{\Delta gr}{zr * F}} \quad [\boldsymbol{V}]$$

OCV rappresenta l'*open circuit voltage* che corrisponde al voltaggio del circuito aperto, in condizioni ideali

Δgr è l'energia libera di Gibbs specifica del reagente *r*

Dal punto di vista termico le due tipologie di celle si comportano in modo diverso: se nelle celle galvaniche abbiamo una reazione completamente esotermica [1], negli elettrolizzatori è presente un comportamento sia endotermico nelle fasi iniziali, mentre esotermico in quelle finali [2].

1) **|Qtot|=|Qreact|+|Qirr| con Qtot<0**
2) **|Qtot|=|Qreact|-|Qirr| con Qtot>0**

Il calore generato dalle irreversibilità è sempre esotermico (Qirr), mentre la Qreact nel primo caso è esotermica e nel secondo caso endotermica. In (2) pertanto Qtot è maggiore di 0 finchè Qreact è minore di Qirr, ma con l'avanzare della reazione Qreact cresce in valore assoluto e pertanto Qtot risulta endotermico [4].

2.2. Principio di funzionamento delle batterie a litio

Le batterie sono sistemi chiusi di celle elettrochimiche, che possono lavorare sia in modo diretto (scaricamento) che indiretto (caricamento). Dal momento che sono sistemi chiusi non prevedono scambio di massa con l'ambiente esterno e i materiali che partecipano alle reazioni chimiche sono gli stessi che costituiscono gli elettrodi.

Come affermato precedentemente, una batteria può operare come una cella galvanica per produrre potenza elettrica fornita a un carico, durante la fase di scarico, oppure svolge la funzione di elettrolizzatore che viene collegato a un generatore di tensione per ricaricare il potenziale chimico dei reagenti, fase di carica.

L'anodo delle batterie a ioni di litio solitamente si compone di carbonio, in forma di grafite, capace di intercalare ioni di litio al suo interno con estrema facilità.

L'elettrolita invece si trova comunemente allo stato liquido ed è costituito da una soluzione sali di litio (LiPF6) in una miscela di solventi organici come etilene carbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC), che permettono un'elevata mobilità degli ioni di litio.

Il catodo invece è caratterizzato da ossidi misti di metalli che definiscono il tipo di batteria: inizialmente i più utilizzati erano quelli basati sul cobalto (LiCoO2), ma data la loro tossicità e gli alti costi di produzione hanno perso centralità. I modelli più utilizzati in campo automobilistico sono costituiti da nichel e manganese (NMC) oppure Ni e Al (NCA), poiché quelle con densità maggiore. Per lo storage di energia invece si tendono a utilizzare catodi a litio ferro fosfato (LFP), data la stabilità termica, il basso costo, la bassa tensione operativa e la maggior sicurezza. Il separatore della batteria, solitamente in polietilene e polipropilene, è invece il componente di sicurezza tra il catodo e l'anodo, che impedisce il contatto diretto, cioè il cortocircuito, pur essendo permeabile agli ioni di litio. [5]

Il funzionamento delle batterie a ioni di litio (LIB) può essere riassunto nella seguente reazione elettrochimica:

$$\mathbf{C_6Li+Li_{1-x}MO_2 \rightleftharpoons 6C+LiMO_2}$$

dove **M** indica un metallo generico, che durante la carica viene ossidato mentre durante la scarica viene ridotto; **x** invece è la quantità di siti in cui gli ioni di litio possono essere intercalati nell'anodo.

Lo scaricamento della batteria, in cui si produce corrente elettrica, avviene non appena il circuito della batteria viene chiuso e l'equilibrio del litio è rotto; infatti gli ioni di litio iniziano a viaggiare dall'anodo al catodo liberando elettroni. I primi ioni che vengono estratti dall'anodo sono quelli nelle vicinanze del layer dell'elettrolita e successivamente i più lontani. Contemporaneamente i Li+ attraversano l'elettrolita e iniziano a ridurre il metallo del catodo dove gli elettroni, che dopo aver attraversato il carico elettrico, vengono dirottati dal circuito esterno.

$$\mathbf{1)\quad C_6Li_x \longrightarrow 6C+xLi^+ + xe^-}$$

$$\mathbf{2)\quad Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \longrightarrow LiMO_2}$$

La reazione (1) rappresenta l'ossidazione dell'anodo mentre la (2) la riduzione del catodo durante lo scaricamento della batteria. Come risultato finale a livello energetico si ottiene, che con il procedere del grado delle reazioni, i reagenti dell'anodo e del catodo vedono una diminuzione della loro energia libera di Gibbs e produzione di energia elettrica.

Nella fase di carica invece si può affermare che avviene il processo contrario. Non appena il circuito si chiude, i Li^+ viaggiano verso l'anodo ristorando il potenziale chimico fino al valore associato alla piena carica.

$$3)\quad LiMO_2 \longrightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-$$

$$4)\quad 6C + xLi^+ + xe^- \longrightarrow C_6Li_x$$

Le reazioni (3) e (4) caratterizzano la configurazione di ricarica e avvengono rispettivamente nel catodo e nell'anodo.

2.3. Glossario terminologia

Le LIB oltre a essere categorizzate per i materiali che compongono il catodo e l'elettrolita, sono caratterizzate da parametri fondamentali che vanno sempre presi in considerazione quando si vuole svolgere un'analisi sulla batteria.

- **BATTERY PACK:** i veicoli elettrici e gli HEV hanno un pacco batterie ad alta tensione costituito da singoli moduli e celle organizzati in serie e in parallelo. Un modulo è costituito da più celle collegate in serie o in parallelo. Un battery pack viene quindi assemblato collegando nuovamente i moduli in serie o in parallelo.
- **C-RATE**: la corrente di carica e scarica di una batteria viene misurata in C-rate. La maggior parte delle batterie portatili ha una potenza nominale di 1 C. Ciò significa che una batteria da 20 Ah fornirebbe 20 A per 1 ora se scarica a una velocità di 1 C.
- **DENSITA' ENERGETICA:** l'energia prodotta sul peso della batteria, misurata in Wh/Kg. Le batterie a litio possiedono mediamente densità energetiche abbastanza elevate e questo fatto è stato molto importante per la loro diffusione;
- **CAPACITA':** determinata dalla disponibilità di siti negli elettrodi nell'ospitare ioni. Dipende dalla nanostruttura dei materiali e dalle superfici degli elettrodi. Viene solitamente espressa in Ah;
- **STATO DI CARICA (SOC):** lo stato di carica rappresenta la capacità attualmente disponibile in rapporto alla massima capacità possibile della batteria, espressa in valori percentuali.
- **STATO DI SALUTE(SOH):** Il SOH è una "misura" che riflette la condizione generale di una batteria e la sua capacità di fornire le prestazioni specificate rispetto a una batteria nuova o inutilizzata. È definito come il rapporto tra la piena capacità di carica di una batteria nello stato corrente e la piena capacità di carica di una batteria al momento dell'acquisto iniziale. Esso è funzione dell'invecchiamento della batteria, dovuto a cambiamenti irreversibili nelle

caratteristiche dell'elettrolita, dell'anodo e del catodo e l'alterazione nella struttura dei componenti utilizzati nella batteria.

- **RESISTENZA INTERNA**: la resistenza interna è talvolta considerata come la resistenza ohmica della cella, che è la variazione di tensione continua dopo l'applicazione di uno step di corrente su una cella in equilibrio. Un'altra definizione per la resistenza interna è la somma delle resistenze di polarizzazione ohmica, di attivazione e di diffusione, che è la più grande caduta di tensione possibile nella cella. La polarizzazione ohmica è dovuta alla corrente che scorre attraverso la resistenza interna della batteria. La polarizzazione di attivazione si riferisce ai vari fattori ritardanti inerenti alla cinetica di una reazione elettrochimica, come la funzione di lavoro che gli ioni devono svolgere per superare le giunzioni tra gli elettrodi e l'elettrolita. La polarizzazione della concentrazione tiene conto della resistenza affrontata dal trasferimento di massa processo mediante il quale gli ioni vengono trasportati attraverso l'elettrolita da un elettrodo a un altro. La resistenza interna di una batteria dipende dalla temperatura, dal C-rate e dallo SOC.
- **TENSIONE NOMINALE (V):** La tensione riportata o di riferimento della batteria, talvolta anche pensata come la normale tensione della batteria.
- **CUT-OFF VOLTAGE (V):** la tensione minima consentita. È questa tensione che generalmente definisce lo stato della batteria scarica.

2.4. Layout delle LIB

Le batterie a litio sono costituite internamente da diversi stack dove il catodo, l'anodo e il separatore sono racchiusi in un film laminato. Il contenitore delle LIB può avere diverse forme a seconda dell'utilizzo: prismatico, a sacchetto (pouch), cilindrico oppure a bottone.

- PRISMATICO

Contenitore prismatico solitamente in alluminio o acciaio sottile per un'ottima dissipazione del calore interno. Disponibili in qualsiasi taglia, dalle più piccole come quelle presenti nei cellulari, fino a formati molto grandi. Capacità che vanno da 0.8 Ah fino anche a valori di 100 Ah. La loro forma gli permette di ottimizzare al meglio gli spazi e permette flessibilità nel design del battery pack.

Figure 2 Batteria prismatica

- POUCH

Celle molto sottili, senza parti rigide che permettono di avere un peso molto ridotto. Data la loro struttura stanno sostituendo le prismatiche nell'applicazione nei veicoli elettrici. La loro superficie elevata riesce a dissipare calore in fretta, dal punto di vista meccanico invece sono svantaggiate data la loro fragilità, pertanto il battery pack deve essere costruito prestando attenzione alla protezione da eventuali urti.

Figure 3 Batteria a sacchetto

- CILINDRICHE

Le cilindriche sono le batterie usate più comunemente, dato soprattutto il loro basso costo di produzione sebbene abbiano densità energetiche medie inferiori ai tipi precedenti. La loro

forma permette una buona stabilità termica e resistenza agli sforzi di pressione interni senza deformarsi. Tali batterie vengono utilizzate in diversi campi di applicazione: strumentazione medica, laptop e ovviamente nel settore automobilistico, infatti tutte le automobili Tesla ne sono dotate. La tipologia più diffusa è il 18650, che prevede una capacità che varia tra 1.2 e 3.5 Ah, anche se negli ultimi anni ha acquisito maggiore popolarità il modello 21700, poichè offre migliori performance.

Figure 4 Batterie cilindriche

Per poter ottenere capacità e voltaggi di esercizio elevati, si è soliti collegare all'interno dei battery pack le celle tra loro. Un collegamento in parallelo tra più batterie consente di aumentare la capacità del sistema, mentre quello in serie amplifica il potenziale di tensione.

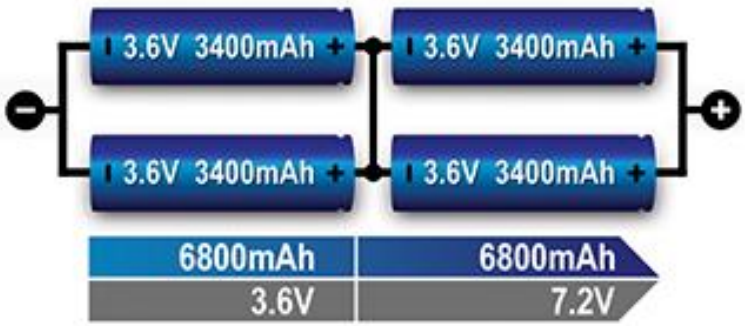

Figure 5 Schema di collegamento in serie e parallelo di batterie

3. Fattori di degradazione

Le condizioni di operabilità di una LIB dipendono da molti fattori, alcuni di questi possono comportare un deterioramento della batteria stessa e causare danni rilevanti al sistema in cui è collocata.

Il processo di invecchiamento della cella attualmente è il più grande svantaggio di questa tecnologia ed è anche inevitabile, esso infatti comporta la riduzione di capacità nominale della LIB e un incremento della resistenza interna.

Un altro fattore estremamente rilevante per la degradazione della LIB è l'esposizione a temperature estreme. Le alte temperature infatti innescano reazioni interne che possono portare all'esplosione del battery pack, le cosiddette thermal runaways.

Anche gli ambienti freddi hanno influenza sul peggioramento delle performance delle batterie, che tendono infatti a diminuire la capacità e ostacolare il processo di carica, andando a rallentare le reazioni elettrochimiche interne.

3.1. Aging process

Le LIB data la loro forte complessità elettrochimica sono soggette all'aging process, che consiste appunto in una riduzione della capacità e un aumento dell'impedenza della cella, dovuti a reazioni che si instaurano tra i componenti degli elettrodi e dell'elettrolita. La velocità di invecchiamento dipende soprattutto dalle condizioni di operabilità della batteria: per esempio alti ratei di corrente di carico/scarico, temperatura ambiente, il range di SOC e il voltaggio di spegnimento. Molti gruppi di ricerca oggigiorno, infatti, si stanno concentrando su soluzioni che possano ritardare maggiormente questa degradazione e aumentare così la durata della vita utile delle LIB.

A livello strutturale sono stati analizzati i procedimenti che determinano l'invecchiamento per ogni parte della cella.

Nel catodo l'inserimento e l'estrazione degli ioni di litio può portare a stress meccanici e disordini nei cristalli degli ossidi di metallo che lo compongono, avendo come conseguenza uno smorzamento della capacità. Le LCO, per esempio, appaiono molto sensibili a questo problema, mentre le NMC e

le NCA si dimostrano più stabili ed economiche. Ad elevate temperature, inoltre possono avvenire reazioni collaterali nell'interfaccia tra catodo ed elettrolita, dovute alla decomposizione dell'elettrolita, accompagnate da produzione di CO_2; ciò comporta la formazione di una membrana all'interfaccia e una perdita di materiale attivo che oltre a ridurre la capacità della batteria ne incrementa l'impedenza, identificata tramite una spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Generalmente, la parte più critica della cella è l'interfaccia tra anodo ed elettrolita a causa dell'elevata reattività dell'elettrolita organico con qualsiasi tipo di materiale per elettrodi e ioni di litio. Quando l'anodo opera a un potenziale che supera la finestra della stabilità elettrochimica dei componenti elettrolitici, avvengono alcune reazioni causate dal sistema di sale LiPF6 con EC e DMC. L'elettrolita, decomponendosi, va a formare uno strato protettivo durante il primo ciclo di carica sulla superficie dell'anodo che è ionicamente conduttivo ma elettricamente isolante definito SEI (*Surface Electrolyte Interface).* Tale strato con l'andare avanti della vita della cella tende a incrementare il proprio spessore comportando perdita di materiale attivo e un aumento dell'impedenza interna. Nel SEI inoltre può avvenire la placcatura del litio dovuta dalla reazione tra il metallo dissoluto del catodo e materiale anodico, producendo dendriti e depositi che determinano un peggioramento delle performance della cella [6].

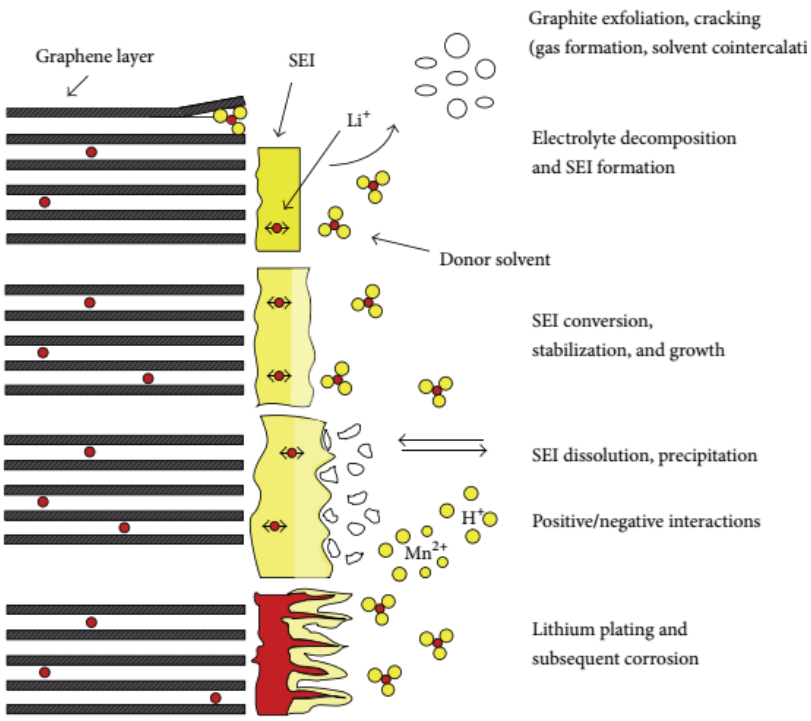

Figure 6 Processo di formazione del SEI

Tra le cause che determinano la velocità di avanzamento dell'aging process, vi sono la corrente di carica e il voltaggio di cut-off, due parametri che dipendono dalla modalità di utilizzo della batteria. Per ritardare il processo di degradazione delle LIB, pertanto si deve aggiustare la modalità di caricamento di modo da ridurre la perdita di materiale attivo e di inventario del litio. Alcuni studi hanno stabilito infatti che, se la corrente di caricamento e il cut-off voltage eccedono un valore limite, definito per ogni tipologia di cella, la batteria si degrada più velocemente. Nel caso delle 18650 batterie questi valori corrispondono rispettivamente a 1C e 4.2V [7].

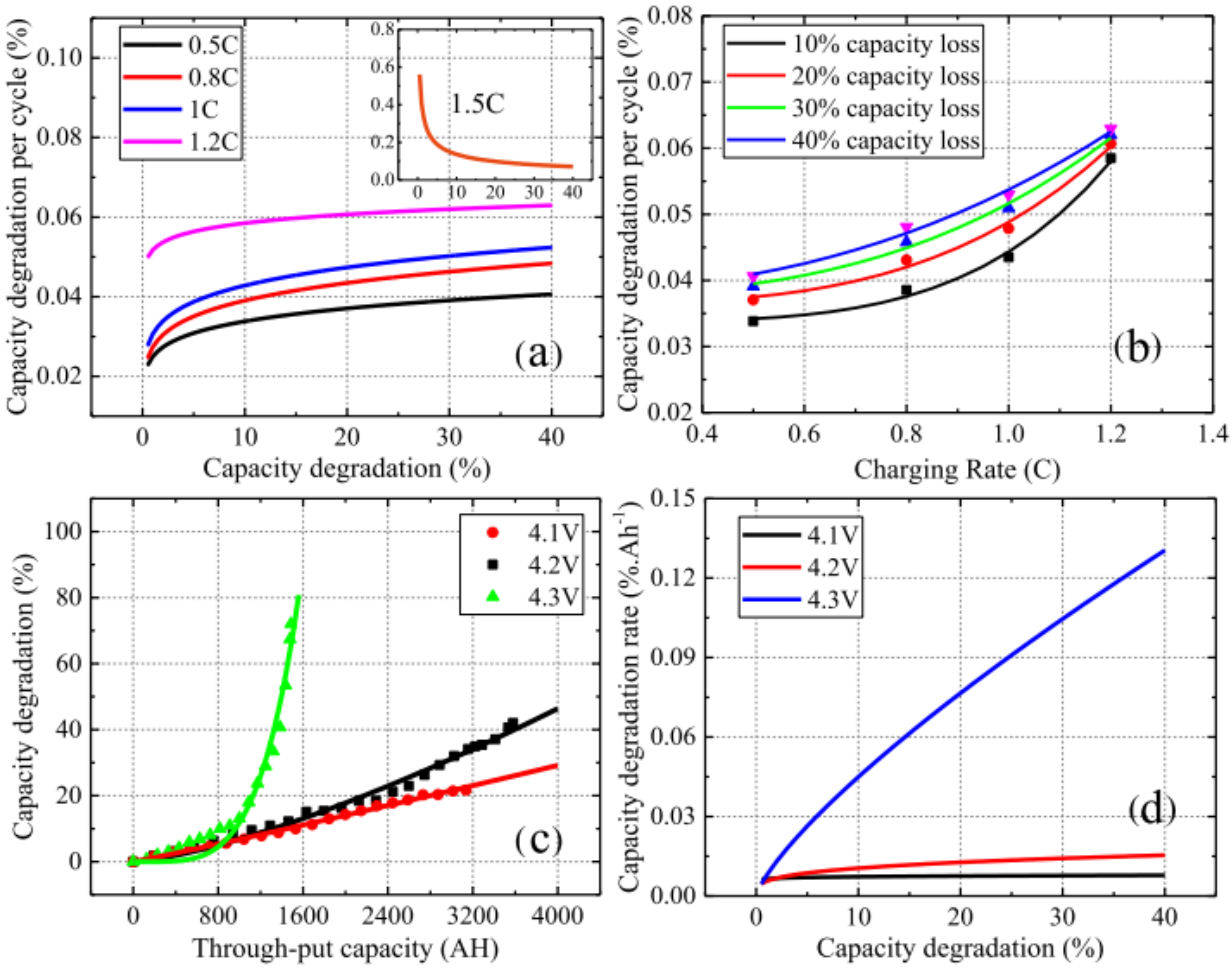

Figure 7 (a)Velocità di degradazione della capacità in diversi stati di invecchiamento della batteria. (b) Velocità di degradazione della capacità a differenti ratei di corrente di carica. (c) Il degrado della capacità delle batterie testate per invecchiamento a ciclo continuo a diverse tensioni di interruzione. (d) Tasso di degradazione della capacità a diverse tensioni di interruzione

3.1.1. Electrochemical impedence spectroscopy EIS

Il metodo più utilizzato per determinare il grado di avanzamento dell'aging process e pertanto stabilire il SOH di una LIB è sicuramente la spettroscopia dell'impedenza elettrochimica. Tale analisi si basa sull'applicazione di una corrente alternata a bassa intensità e a diverse frequenze che permette di eccitare i componenti della batteria ed estrapolare informazioni riguardo i processi elettrochimici che avvengono nella batteria, che creano opposizione al flusso di corrente generato.

L'utilizzo di questa tecnica è solitamente associato a metodi differenti di approccio allo studio dell'impedenza interna della batteria, che variano a seconda dei dati che si vuole ottenere. Alcune ricerche infatti utilizzano il metodo di distribuzione dei tempi di rilassamento (DRT), che permette di individuare a quali tipologie di resistenze interne sono dovute perdite di polarizzazione. Si suole distinguere solitamente infatti cinque parti: la resistenza ohmica R_O, la resistenza di contatto R_C, la resistenza del SEI R_{SEI}, la resistenza dovuta al trasferimento di carica R_{CT} e la resistenza alla diffusione R_D. R_O è associato alla conduzione ionica nell'elettrolito ed elettronica nell'elettrodo. R_C risulta dal contatto elettrico tra materiali attivi e il collettore di corrente. La R_{SEI} è correlata al trasporto degli ioni litio attraverso il film SEI. R_{CT} è connesso con l'attivazione delle reazioni elettrochimiche all'interfaccia elettrodo / elettrolita. R_D nasce dalla diffusione di ioni di litio nell'elettrolita e negli elettrodi. R_{CT} e R_D dipendono fortemente dal SOC della batteria, mentre R_{SEI} è fortemente influenzata dalla temperatura del sistema, ad alte temperature, difatti, il SEI tende ad aumentare il proprio spessore. Tale resistenza inoltre rappresenta la parte più incisiva nel calcolo della resistenza totale [8].

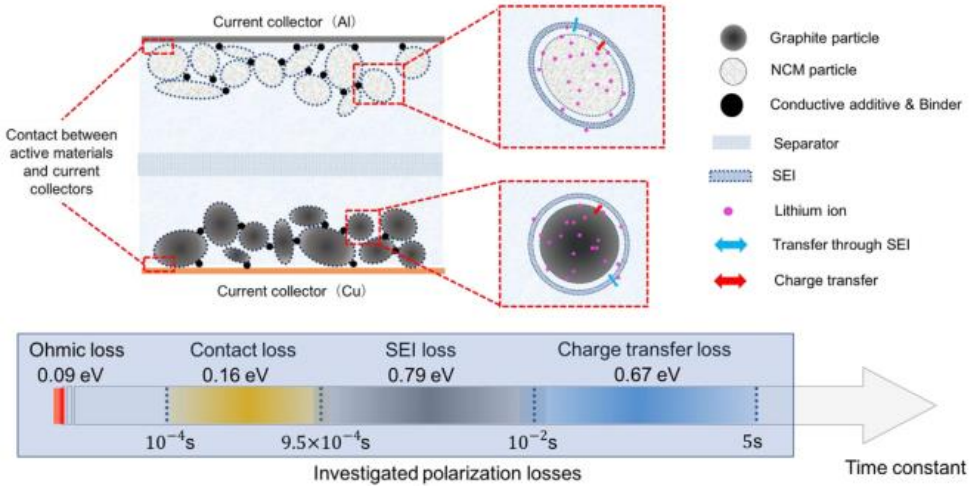

Figure 8 Illustrazione schematica e ripartizione della polarizzazione in una cella agli ioni di litio NCM a 25°C

Un metodo alternativo, ma meno diffuso, che può essere associato all' EIS è l'utilizzo di un elettrodo di riferimento, che inserito all'interno della configurazione base del sistema può essere molto utile nel ricavare informazioni riguardanti i singoli componenti catodo della LIB che si vuole analizzare (separatori, elettrolita, elettrodi, collettori di corrente).

3.2. Influenza della temperatura

La temperatura di operatività della cella è un fattore molto decisivo nel processo di degradazione, alti valori, infatti, possono accelerare l'invecchiamento della batteria ed in condizioni di criticità estreme possono causare esplosioni e incendi. Diversi studi hanno confermato che il range ottimale di temperatura di una batteria durante il suo lavoro deve essere compreso tra un valore minimo di 10°C e un massimo di 40°C circa, affinchè possa compiere un corretto ciclo di vita e mantenere alti livelli di performance.

3.2.1. Self-heating generation

Come è ben noto, durante il loro funzionamento le LIB, sono soggette a reazioni esotermiche durante le fasi di caricamento e scaricamento, soprattutto durante quest'ultima. Il calore che viene generato è dovuto sia a processi reversibili che irreversibili che avvengono a livello chimico e termodinamico all'interno della batteria. Il calore reversibile è dominato dal cambiamento di entropia associato ai cambiamenti di fase del materiale nella batteria; mentre le irreversibilità sono una conseguenza delle perdite dovute alla differenza tra il potenziale del circuito aperto il potenziale operativo della LIB e comprende: 1) il calore ohmico che è correlato alle interazioni a lungo raggio (cioè trasporto di carica e specie nelle fasi solida ed elettrolitica) 2) il calore cinetico, correlato alle interazioni a breve raggio (cioè reazioni di trasferimento di carica a l'interfase). L'equazione che descrive il processo di self-heating è la seguente:

$$\boldsymbol{Q = I(OCV - V) - I(T\frac{dOCV}{dT})}$$

Il primo termine rappresenta il calore irreversibile, che considera la carica trasferita all'interfaccia, il calore ohmico, il calore cinetico e le limitazioni di trasferimento di massa; il secondo termine rappresenta il calore entropico reversibile. Il coefficiente di entropia che stabilisce il calore reversibile $\frac{dOCV}{dT}$ è una funzione dello stato di carica (SOC), del materiale attivo, della densità e della temperatura [9].

3.2.2. Thermal runaways

Il rischio di degradazione e danneggiamento della cella più elevato, può essere dovuto dall'esposizione ad alte temperature provenienti dall'ambiente esterno che circonda la batteria che, associato al self-heating, può innescare delle reazioni chimiche puramente esotermiche tra il materiale attivo delle LIB, definite thermal runaways (TR). Le eventualità che possono causare le TR delle LIB nei veicoli elettrici, per esempio, sono rappresentate dagli incidenti stradali. In questo caso infatti le batterie possono subire dei danni meccanici, che potrebbero generare cortocircuiti interni, o esposizioni a fonti di calore esterne in grado di surriscaldare eccessivamente il sistema del battery pack.

Data la richiesta sempre più crescente di veicoli elettrici, molti gruppi di ricerca pertanto stanno incentrando i loro studi per analizzare queste reazioni pericolose e cercare di trovare soluzioni per rendere le LIB più sicure. Tali ricerche si basano su test di abusi termici, meccanici ed elettrici, che rispettivamente vanno a riscaldare, penetrare e sovraccaricare le batterie che si vuole testare. Molti di questi esperimenti vengono effettuati sfruttando l'utilizzo di calorimetri, in grado di fornire calore in un ambiente adiabatico e di permettere lo svolgimento delle operazioni in condizioni sicure.

Diverse analisi ed esperimenti svolti sulle LIB, hanno portato alla definizione dello schema di accadimento di una TR, che segue un comportamento ben definito dal punto di vista della temperatura, basato su 6 stage e tre valori di temperatura fondamentali (T_1 T_2 T_3) [10]:

I. Con l'aumentare della temperatura la capacità della batteria tende a diminuire. Gli ioni di litio fanno fatica a intercalarsi all'anodo.
II. Viene raggiunta la T_1 che sta ad indicare l'inizio del processo di self-heating. In questo stage il SEI comincia a decomporsi, andando a perdere la sua funzione protettiva e rappresentando

il primo guasto della batteria e l'inizio della reazione tra litio intercalato ed elettrolita. La tensione scende rapidamente, infatti quando il separatore si restringe, all'interno si forma un cortocircuito provocando scarica e caduta voltaggio. Inoltre, la perdita di ioni di litio (materiale attivo) all'anodo può diminuisce la tensione. La combinazione di questi fattori conduce alla caduta di tensione.

III. Le reazioni tra elettrolita ed il litio dell'anodo generano dei gas che comportano l'apertura della valvola di sicurezza della cella, a causa dell'eccessiva pressione e si verifica una caduta totale di tensione a causa del cortocircuito. T_2 corrisponde alla temperatura della superficie della LIB all'apertura della valvola.

IV. La reazione di auto-riscaldamento accelera e l'elettrolita si decompone.

V. In questa fase avviene la TR, ovvero la temperatura sale esponenzialmente fino al suo valore massimo T_3. Il separatore collassa e si scioglie.

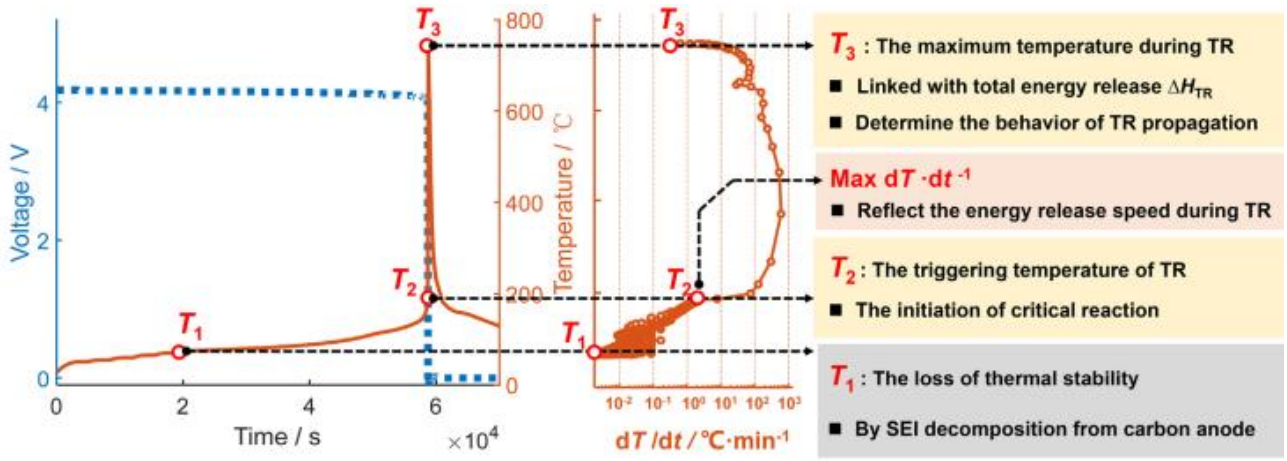

Figure 9 Temperature caratteristiche e comportamento del voltaggio durante una TR di una LIB commerciale

La gravita delle thermal runaways mostrano una forte dipendenza da fattori come il SOC o l'avanzamento dell'aging. Il SOC solitamente infatti più è alto più aumenta il rischio che avvenga una TR, dovuta dalla presenza di una densità energetica elevata. Solitamente ad un valore di 0% è difficile che la TR possa avvenire, mentre a valori oltre il 50% c'è il rischio di conseguenze molto violente. Una cella invece invecchiata rischia di incorrere in una TR a causa della stabilità termica persa col tempo.

Le conseguenze di una TR infatti possono essere molto pericolose per la salute dell'utente, soprattutto se si manifestano in maniera violenta. I rischi associati infatti sono:

I. **EMISSIONE DI GAS TOSSICI E INFIAMMABILI:** durante lo sfiatamento delle valvole di sicurezza vengono emessi in ambiente molti gas che possono rappresentare un duplice rischio data la loro tossicità e infiammabilità. Le analisi hanno rilevato che solitamente vengono emessi buone quantità di CO, H_2, CO_2 e vapori elettroliti.

II. **EMISSIONI DI PARTICOLATO:** Il danneggiamento della cella può comportare il rilascio di particelle molto piccole di Al Ni e F che, se inalate, si possono rivelare tossiche

III. **INNESCO DI INCENDI ED ESPLOSIONI:** nel peggiore dei casi, soprattutto ad alti SOC, il calore generato e i gas emessi possono innescare scintille e jet-fire che possono sfociare nell'esplosione completa della batteria e corrompere l'intero sistema del battery pack.

Figure 10 Evoluzione del processo di combustione di una batteria con 100% SOC

Figure 11 Pouch cell dopo una TR

Per prevenire le possibili problematiche associate alle thermal runaways delle LIB i sono stati svolti diversi studi in cerca di soluzioni che potessero evitare o ritardare questo rischio. Esistono infatti diverse strategie che hanno lo scopo di ridurre l'infiammabilità degli elettroliti liquidi e di migliorare la stabilità termica del separatore. L'introduzione di ritardanti di fiamma e additivi al sale di litio negli elettroliti aumentano la resistenza al calore esterno, tuttavia comportano svantaggi dal punto di vista prestazionale della batteria. Un'altra soluzione invece può essere l'utilizzo di elettroliti solidi, ma purtroppo presentano una bassa conduttività ionica; gli elettroliti ionici e i polimeri termosensibili rappresentano una buona strada per il futuro della sicurezza delle LIB, ma sono difficilmente compatibili con molti elettrodi.

3.2.3. Basse temperature

Le LIB oltre ad essere sensibili alle alte temperature che, come visto, possono sfociare in TR subiscono l'influenza anche di basse temperature in modo negativo, che ne pregiudicano le performance in ambienti rigidi. A queste basse temperature di esercizio, le LIB, infatti, mostrano una lenta attività di reazione chimica e una bassa velocità di trasferimento di carica, che porta alla diminuzione della conduttività ionica negli elettroliti e della diffusività agli ioni di litio all'interno degli elettrodi. Tale diminuzione si tradurrà in una riduzione della capacità di energia e potenza, e talvolta anche in un fallimento delle prestazioni.

Con la diminuzione della temperatura, la viscosità dell'elettrolita aumenterà, il che ridurrà la conduttività ionica. La resistenza interna aumenterà successivamente a causa dell'aumento dell'impedenza della migrazione direzionale di ioni chimici. A dimostrazione di ciò in molti studi, si è notato che in questi ambienti freddi, la temperatura della superficie della cella tende a non essere uniforme durante i cicli di scarica, e man mano che si incrementa il rateo di scarica, e si aumentano i cicli, questo comportamento è più accentuato.

Un altro effetto tipico che si verifica a basse temperature è la placcatura del litio. La condizione fredda attiverà la polarizzazione degli anodi e porterà all'avvicinamento del potenziale di grafite a quello del litio metallico, che rallenterebbe l'intercalazione degli ioni di litio nell'anodo durante il processo di carica. Gli ioni di litio aggregati vengono così depositati sulla superficie digli elettrodi, che provoca la riduzione della capacità della batteria. Inoltre, la placcatura al litio esiste sotto forma di dendrite, che può penetrare nei separatori e provocare un cortocircuito interno [11].

3.2.4. Battery management system

Affidabili e sicure da usare le celle agli ioni di litio richiedono un sistema di gestione della batteria (BMS) per tracciare e gestire le funzionalità chiave e gli aspetti prestazionali, ad es. tensione, corrente, stato di carica (SOC), stato di salute (SOH) e temperatura, tra gli altri aspetti.

Tale sistema, a livello termico, ha il compito di evitare che il calore prodotto dalla LIB, durante il suo funzionamento, vada a danneggiare la batteria. Si ritiene pertanto necessario installare un sistema di management termico che raffreddi la cella quando raggiunge una temperatura limite. Diversi sistemi di raffreddamento possono essere applicati, il più diffuso attualmente è quello ad aria che dissipa calore tramite convezione forzata; purtroppo è fortemente limitato a carichi di calore non troppo elevati. Il cooling che sfrutta invece un fluido liquido ha capacità di calore più elevate ma è un sistema che prevede complessità nella realizzazione a causa della sua struttura basata su piastre che necessitano ampi spazi. Questo fatto infatti aumenta il peso totale del veicolo, comporta un aumento dei costi, e richiede un sistema di pompaggio; solitamente vengono utilizzati come mezzo di trasporto termico oli minerali, acqua e fluidi dielettrici. Un'ulteriore alternativa per il raffreddamento prevede l'utilizzo di PCM (phase change material), come cera di paraffina, ma tale tecnologia trova difficoltà nel dissipare calore dal materiale utilizzato [12].

4. OCV vs SOC

Nell'analisi del battery management system (BMS) svolge un ruolo importante la relazione che intercorre tra l'OCV e lo SOC di una batteria; come è ben risaputo infatti l'OCV è funzione non lineare e monotona del SOC, dipendente da numerosi fattori.

L'OCV è il potenziale interno della batteria agli ioni di litio, che può essere ottenuto misurando la tensione nominale in condizioni di assenza di carico e lo stato di equilibrio chimico. Basandosi sulla termodinamica e sui principi elettrochimici, l'OCV ha una correlazione con la sua temperatura basata sulla seconda legge della termodinamica, il potenziale di una batteria è infatti proporzionale all'energia libera di Gibbs, che a sua volta dipende da temperatura, entropia ed entalpia, come detto precedentemente.

Allo stesso tempo l'OCV dipende dallo SOC, poiché è la capacità rimanente della cella che va a stabilire il voltaggio utilizzabile della batteria stessa in un determinato istante.

Molti studi sono stati svolti per indagare ciò che influenza questa dipendenza tra SOC e OCV, e diversi modelli elettrochimici sono stati sviluppati per prevedere questo comportamento. Tale relazione è infatti influenzata da molti fattori di diversa natura (chimica, elettrica, termica), come per esempio:

- La corrente applicata alla batteria
- La temperatura della batteria
- Aging della batteria

L'aging infatti amplifica il fenomeno dell'isteresi, ossia la differenza tra gli OCV di litiazione e delitiazione. L'isteresi è il risultato di effetti entropici termodinamici, stress meccanico e distorsioni microscopiche all'interno delle particelle di materiale attivo. [13]

L'obiettivo di tali ricerche è quello di fornire delle soluzioni che possano aiutare lo sviluppo di un ottimale BMS, in grado di prolungare la vita e le performance dei battery pack all'interno dei EV.

Scopo di questo elaborato di tesi è quello di indagare la relazione che lega OCV e SOC, variando la temperatura della cella. Si sono svolti pertanto degli esperimenti per studiare tale comportamento

ed è stato sviluppato un modello multi-fisico tramite l'utilizzo del software COMSOL MULTIPHYSICS in grado di simulare quanto svolto negli esperimenti.

5. Esperimenti

Dovevano essere svolti presso i laboratori del DENERG del Politecnico di Torino degli esperimenti su delle batterie a litio cilindriche del tipo 18650, fornite da FCA, per l'applicazione in veicoli elettrici. A causa di una serie di problemi logistici e incidenti di strumentazione che si sono verificati all'interno dei locali dei laboratori, purtroppo non si sono potuti svolgere. Fortunatamente l'azienda Bestgo Battery Co., una multinazionale leader nella produzione di batterie LFP e NCM ha svolto gli stessi test, con le stesse procedure e strumentazioni richieste da FCA, su una tipologia di batteria LFP di loro produzione. A scopo di questo studio di tesi vengono pertanto considerati definitivi i risultati dei test svolti da Bestgo Battery Co., per la validazione del modello multifisico sviluppato.

I test da svolgere, per quanto riguardava la commessa di FCA, prevedevano l'analisi di diverse proprietà delle celle:

- Capacità
- Hybrid Pulse Power characterization
- SOC vs OCV
- Durata della vita della cella
- Effetto della temperatura

In questo progetto si sono trattati i test riguardanti lo studio dell'andamento dell'OCV a diversi livelli di SOC della batteria, sottoponendola a temperature ambienti differenti.

Il procedimento di tali test, prevede una batteria che viene scaricata e caricata ad un SOC definito a priori, ottenuto da un CCCV test, e lasciato riposare per un tempo sufficiente alla temperatura di prova. Il livello di tensione a cui converge la batteria viene considerato pari all'OCV per quel particolare SOC. Il risultato di questo esperimento è una tabella di ricerca che correla gli OCV ai SOC a varie temperature di prova. Per ogni test viene utilizzata una cella nuova che viene inserita

all’interno della camera di un Battery Performance Calorimeter, una particolare tipologia di ARC (Accelerated rate calorimeter) che si trova in condizioni ambiente:

- T=25+-1°C;
- Range di pressione P=86kPa-106kPa;
- Umidità relativa 15%-90%;

Gli step dei test seguono lo schema riportato qui sotto:

1. Creare un dispositivo per mantenere la cella sottoposta a misurazione all'interno della camera termica.
2. Collegare un sensore di temperatura su ciascuna cella in modo che la sua temperatura possa essere monitorata. Imposta il test temperatura all'interno della camera. Si può presumere che il SOC iniziale della batteria sia sconosciuto all’inizio di questa procedura.
3. La prima parte del test pertanto consiste in un classico metodo di carica e scarica della batteria, il constant current constant voltage (CCCV), che permette di ottenere informazioni riguardo la capacità, il voltaggio massimo e minimo e di determinare i valori degli SOC. Tale operazione è necessaria prima di iniziare qualsiasi test sulle batterie per verificare che la batteria in questione non sia fallata e per registrare i valori necessari prima di iniziare il vero test di studio. La batteria infatti subisce due cicli uno di carica e uno di scarica a condizione ambiente. I passi di tale procedura sono come segue:
    a. Mantenere la cella a 25 ° C per 3 ore.
    b. Caricare la cella a un rateo di corrente pari a 1C / 20 fino alla tensione V = Vmax.
    c. Mantenere la tensione V = Vmax e ridurre la corrente di carica fino alla corrente I = C / 200 o alla minima corrente fornita dal ciclatore.
    d. Riposare per 3 ore.
    e. Scaricare la cella a velocità C / 20 fino a tensione V = Vmin.
    f. Mantenere la tensione a V = Vmin e ridurre la corrente di scarica fino alla corrente I = C / 200 o alla minima corrente fornita dal ciclatore.
    g. Registrare la capacità in Ah di scarica, questo valore viene utilizzato per eseguire i decrementi SOC in seguito procedura.
    h. Riposare per 3 ore. Questo punto è considerato allo 0% SOC
    i. Caricare la cella alla velocità C / 3 fino alla tensione V = Vmax

j. Mantenere la tensione V = Vmax e ridurre la corrente di carica fino alla corrente I = C / 200 o al minimo corrente fornita dal ciclatore.

k. Registrare la capacità in Ah di carica, questo valore verrà utilizzato per eseguire gli incrementi SOC in seguito

l. Riposo per 3 ore. Questo punto è considerato al 100% SOC.

4. Dopo il test di capacità, eseguire le seguenti operazioni per ottenere le misurazioni di OCV a più temperature a diversi livelli di SOC. I livelli di interesse SOC sono: 100%, 90%, 80%, 50%.
5. Partendo pertanto dallo stato di carica più elevato si parte con gli step del temperature test.

5.1. Mantenere la cella a 25 ° C per 3 ore.

5.2. Passare alla temperatura di prova: 60 ° C.

5.3. Riposare per 3 ore.

5.4. Passare alla temperatura di prova: 10˚C.

5.5. Riposare per 5 ore.

5.6. Passare alla temperatura di prova: -10˚C.

5.7. Riposare per 5 ore.

5.8. Passare alla temperatura di prova: -20˚C.

5.9. Riposare per 5 ore.

5.10. Passare alla temperatura di prova: 25˚C.

5.11. Riposare per 3 ore.

5.12. Se il SOC è maggiore dello 0%, scaricare la cella alla velocità C / 3 fino a quando il SOC non si esaurisce al successivo punto di interesse (questo viene misurato tramite il metodo di conteggio di ampere-ora o Coulomb prendendo il valore di riferimento della capacità di scarica dalla fase di scarica nel processo di controllo della capacità). Se Viene rilevata una tensione pari a Vmin passare alla modalità di scarica CV fino a quando non si verifica il cambiamento SOC desiderato misurato.

5.13. Riposo per 3 ore se SOC superiore al 50% a 25°C

5.14. Ripetere i passaggi negli intervalli SOC desiderati fino a quando il SOC è 50%

Ogni test della temperatura ad un SOC di interesse pertanto prevede la durata complessiva di 22 ore.

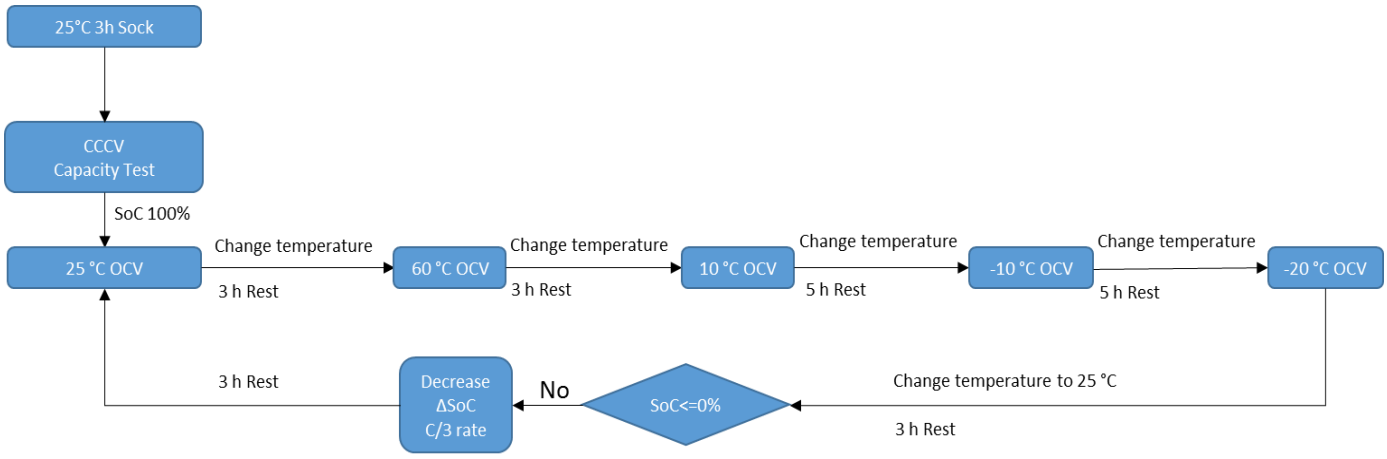

Figure 12 Diagramma logico delle operazioni dei test

6. Strumentazione

6.1. Batterie utilizzate

Le batterie utilizzate per gli esperimenti sono del tipo pouch cell, a sacchetto, prodotte dalla BestGo Battery Co. e hanno dimensioni 82x12x135 mm (fig.15). Tali batterie presentano un anodo in grafite, un catodo in $LiFePO_4$ ed un elettrolita liquido composto da EC e DMC.

Figure 13 Pouch cell utilizzata per i test

La struttura della batteria consiste nel classico assemblaggio delle pouch cell; ovvero una serie di blocchi di strati sottili sovrapposti tra loro di anodo, collettori di corrente, separatore, catodo (fig.16). Tali blocchi (stack) vengono ripetuti in serie per giungere infine al layout finale. Le linguette (tab) rappresentano i componenti di raccolta della corrente elettrica saldati ai collettori di corrente negativo e positivo. La batteria in questione prevede i collettori di corrente positivi in alluminio (Al) e quelli negativi in rame (Cu).

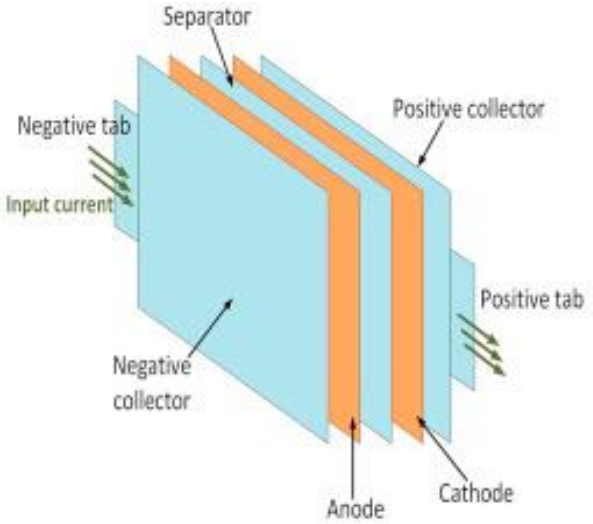

Figure 14 Struttura di una pouch cell

Tutta la batteria si trova all'interno di un sacchetto di una lega di acciaio che contiene Nickel cromo e molbidene (steel Aisi 4340), tale lega è morbida e consente di risparmiare sui costi, sul peso e sullo spessore. La custodia flessibile, tuttavia, è soggetta a gonfiore e questo può porre problemi con la durata, la perdita di capacità e la sicurezza.

Le batterie LFP presentano una buona stabilità termica e sono particolarmente adatte all'utilizzo off-grid, dato il loro costo e la loro sicurezza. Le LIB in questione, infatti, vengono prodotte per essere utilizzate come dispositivi di storage energetico o come fonti di alimentazione delle e-bike, sfruttando dei battery pack che possono giungere fino a una capacità di 240Ah.

TIPO BATTERIA	Pouch
CATODO	LiFePO4
CHARGE CUT-OFF VOLTAGE	3.65 V
DISCHARGE CUT-OFF VOLTAGE	2.5 V
SELF DISCHARGE RATE (30 DAYS)	3%
RESISTENZA INTERNA	5 mΩ
DISCHARGE WORKING TEMP (°C)	-25 to 55
CHARGE WORKING TEMP (°C)	0 to 45
PESO	255g

Table 1 Caratteristiche della batteria

Sulle batterie sono incollate delle termocoppie di tipo T, adatte per larghi range di temperatura, che trasmettono i segnali alla CPU del calorimetro

6.2. Accelerated rate calorimeter

Per svolgere gli studi sui comportamenti della temperatura sulle LIB, solitamente viene utilizzata come tecnologia per supportare i test un accelerated rate calorimeter (ARC). Questo strumento è un calorimetro che permette di compiere tests in un ambiente adiabatico, ovvero senza scambiare calore con l'ambiente esterno. La batteria campione, posta all'interno, viene quindi sempre conservata alla stessa temperatura dell'ambiente circostante. Se il campione perde energia termica, per esempio subisce una reazione endotermica, la sua temperatura calerebbe e pertanto la temperatura dell'ambiente circostante deve diminuire. Se il campione emette energia termica, cioè subisce una reazione esotermica, la sua temperatura aumenterebbe e così deve la temperatura dei dintorni. In un calorimetro adiabatico quindi, la temperatura del campione e del contenitore, vengono continuamente monitorate e conseguentemente la temperatura del contenitore segue quella del campione, tramite la regolazione degli heater all'interno del calorimetro. Lo scopo di un ARC è pertanto quello di fornire informazioni su tempo, pressione e temperatura della batteria ed in caso di abusi termici, studiare il comportamento delle TR.

Le condizioni adiabatiche quasi perfette si ottengono avendo un calorimetro costruito con una spessa camicia di alluminio, che contiene una serie di riscaldatori e termocoppie. Il campione è solitamente situato in un supporto all'interno della camera. Una termocoppia viene quindi posizionata direttamente sulla batteria, tipicamente nella parte centrale. I segnali vengono inviati al sistema di controllo degli strumenti in cui la temperatura del campione viene confrontata con le temperature di tre termocoppie nel calorimetro e qualsiasi differenza di temperatura è minimizzata dall'alimentazione fornita ai riscaldatori, questo rappresenta il feedback di controllo.

In ogni test viene imposta una temperatura da cui inizia l'esperimento. Questo è seguito da un tempo di attesa per ottenere l'equilibrio isotermico nella camera. Successivamente vi è un periodo di ricerca in cui il sistema misura la variazione di temperatura del sistema. Se la temperatura del campione non aumenta ad un rateo maggiore della sensibilità impostata, viene programmato un piccolo gradino di riscaldamento. Successivamente, c'è un'altra attesa e poi un periodo di ricerca. Questa procedura, definita heat-wait-seek, continua fino a quando durante un periodo di ricerca non si verifica che l'aumento di temperatura misurato dalla termocoppia campione è al di sopra della sensibilità impostata (solitamente 0.01°C/min). A questo punto viene rilevata una reazione esotermica ed il sistema fa seguire la temperatura del campione dal calorimetro, accelerando a pari passo con la reazione. Terminato il processo, il sistema viene raffreddato tramite convezione forzata utilizzando dei ventilatori.

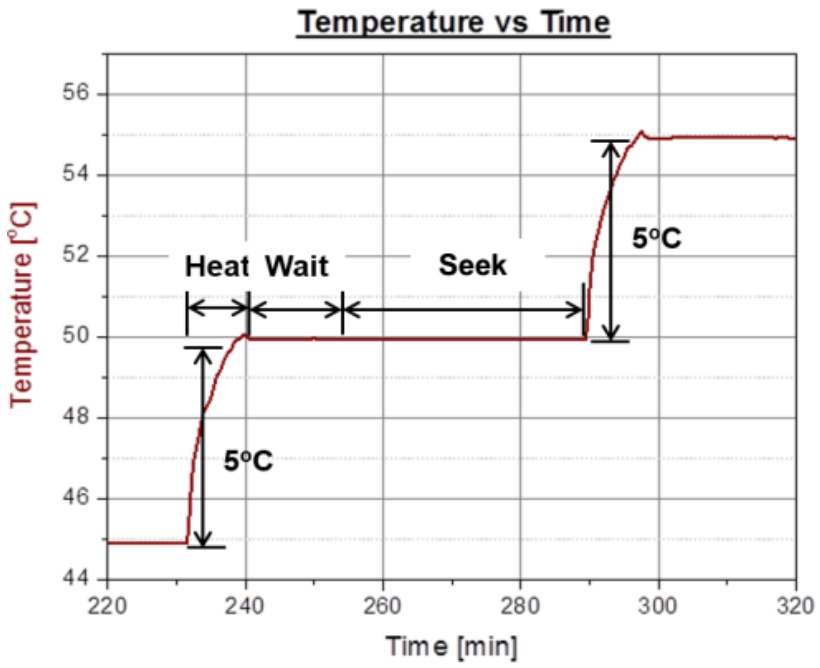

Figure 15 Esempio di uno step del metodo di heat-wait-seek

Il sistema dell'ARC si compone di due parti principali:

- Il vessel di contenimento
- L'elettronica allegata, inclusa la workstation del PC e il sistema di alimentazione dell'ARC

Grazie all'ARC si possono svolgere una grande vastità di test, sia di sicurezza che di performance.

Prima di avviare qualsiasi test, è necessario controllare che il sistema sia correttamente calibrato. Le termocoppie della batteria campione e delle pareti circostanti devono infatti fornire lo stesso segnale in caso di stessa temperatura. [14]

6.2.1. Battery Performance Calorimeter

Il calorimetro utilizzato durante gli esperimenti è un battery performance calorimeter (BPC), un particolare modello di ARC, prodotto dalla THT (Thermal Hazard Technology). Il Battery Performance Calorimeter (BPC) è il più grande calorimetro adiabatico prodotto da Thermal Hazard Technology e viene fornito con una grande vessel di contenimento che funge da sistema di sicurezza secondario.

La temperatura massima di esercizio del BPC è 200°C, pertanto non può essere utilizzato per i test di abuso termico.

Figure 16 Fronte e retro del BPC

Ci sono 5 porte sulla parte anteriore dell'unità: 4 per le termocoppie del calorimetro (sicurezza, laterale, inferiore e superiore) e una porta di isolamento in teflon che può essere utilizzata per la termocoppia campione, cavi di rilevamento della tensione e qualsiasi termocoppia aggiuntiva.

La parte posteriore del BPC contiene i connettori attraverso i quali passerà il fluido circolatore, filettati in ottone, i connettori del ciclatore della batteria e le prese di potenza dei riscaldatori.

Sono presenti inoltre due connettori del circuito di aria secca che serve per eliminare la condensa, che potrebbe condizionare le prestazioni del calorimetro.

Le pareti del calorimetro sono spesse e in metallo, mentre le pareti interne della camera sono rivestite di rame. Il design consente il rame essere termicamente equilibrato e quindi la perdita di calore dal campione a questa sezione di rame è ridotto al minimo. Nella parte inferiore delle pareti del calorimetro c'è una striscia di teflon, che isola i connettori di corrente.

Figure 17 Camera interna del calorimetro

6.2.2. Vessel di contenimento

Il vessel di contenimento è della categoria EV (extended volume) che permette lo studio di sistemi di batterie ingombranti in massa e volume. Tale contenitore è dotato di ruote in modo che possa essere spostata più facilmente e possiede due serie di porte a battente: le porte sulla parte anteriore e superiore.

Figure 18 Vessel di contenimento del BPC

Il vessel di contenimento è in acciaio, è molto resistente e il suo peso è oltre 300 kg. Il suo scopo principale è contenere i rischi di open fiamme o schegge. Durante l'uso la porta del coperchio è bloccata con le due serrature a scorrimento per maggiore sicurezza. Sul lato del vessel c'è una porta di ventilazione, dotata di un ventilatore che introduce aria dall'esterno per svolgere la funzione di cooling alla fine di ogni test e permettere la corretta estrazione degli eventuali gas prodotti. [15]

6.2.3. Ricircolatore di raffreddamento

Il BPC è installato assieme a un ricircolatore di raffreddamento fornito dalla Julabo, modello PRESTO. Tale sistema utilizza un liquido che permette un controllo della temperatura in range tra -50°C e 250°C ed ha una capacità refrigerante pari a 7.5 kW. Il sistema prima di venire avviato deve essere caricato del liquido refrigerante, che viene distribuito nel sistema tramite un apparato di pompe. Durante le fai di manutenzione invece, il PRESTO deve essere sempre svuotato per permettere il corretto svolgimento delle operazioni.

Figure 19 Ricircolatore fluido refrigerante

6.2.4. Software

Il software a corredo dell'ARC si chiama ARCes presenta la seguente interfaccia di lavoro.

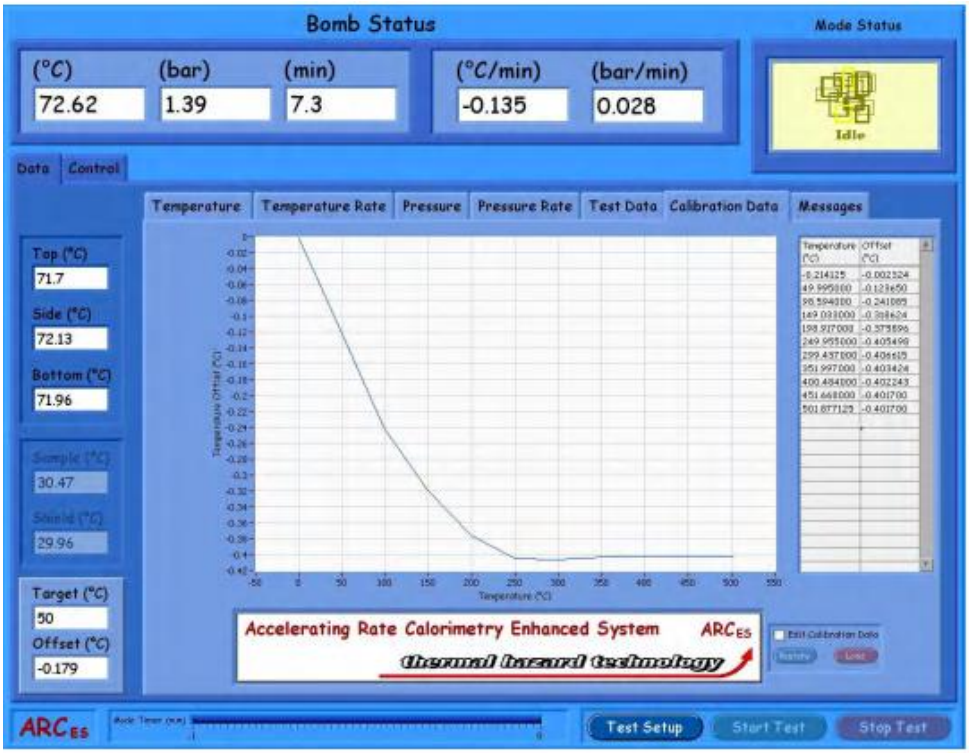

Figure 20 Interfaccia del software ARCES

Nella parte superiore vengono indicate le condizioni del test istantanee: temperatura, pressione, tempo trascorso, ratei di pressione e temperatura e a destra la funzione in cui si trova l'ARC.

Nella barra di sinistra invece sono indicate i valori forniti dalle termocoppie del calorimetro e del campione, assieme al target di temperatura impostato.

I diagrammi centrali invece rappresentano i dati raccolti nell'arco di tutto il test, in aggiornamento continuo.

Figure 21 Interfaccia ausiliari

Nella tab degli ausiliari è invece possibili controllare il setup del sistema refrigerante.

6.2.5. Ciclatore bitrode

Il ciclatore utilizzato nei test è prodotto dalla BITRODE e consiste in un modulo MCV, ovvero un sistema di test a bassa corrente per ricerca e sviluppo di batterie ricaricabili di varia natura chimica. Comandati da un unico microprocessore, i vari circuiti del modulo MCV possono eseguire test individuali. Il modulo è progettato e costruito in modo da facilitare le operazioni di manutenzione e servizio. La modularità permette anche di modificare il modello finale in base alle esigenze del cliente.

Specifiche:

a) Tensione: 0-18V (altre tensioni disponibili)

b) Corrente: 1mA-300A (2700A in parallelo)

c) Circuiti: fino a 96

d) Accuratezza: ±0.1% del fondoscala

e) Frequenza di campionamento: fino a 10ms

Figure 22 Ciclatore BITRODE MCV 100-5

L'utilizzo di questo ciclatore è accompagnato da una serie di software che permettono di editare gli schemi dei test da eseguire, lanciare i test e raccoglierne i dati.

6.2.6. Test di funzionamento del calorimetro

Sono state svolte delle prove per verificare il corretto funzionamento del calorimetro, nel quale è stata inserita una pouch cell di prova ed è stata portata ad una temperatura di 35°C partendo dalla temperatura ambiente di 25°C. La temperatura della cella e delle pareti della camera del BPC vengono monitorate tramite l'utilizzo di termocoppie T, che riescono a ricoprire grandi intervalli di temperatura. Tali strumenti permettono di osservare il perfetto comportamento della funzione

heat-wait-seek del calorimetro, come si evince dall'andamento della fig.25, evidenziando le fasi di riscaldamento nei picchi e la discesa finale con la fase di cool down. Le diverse curve di fig.25 rappresentano le termocoppie installate all'interno della camera, oltre a questo grafico, il calorimetro fornisce di default risultati sul rateo di temperatura, pressione e la potenza fornita dagli heater. In fig.26 è possibile vedere invece la collocazione della pouch cell all'interno della camera.

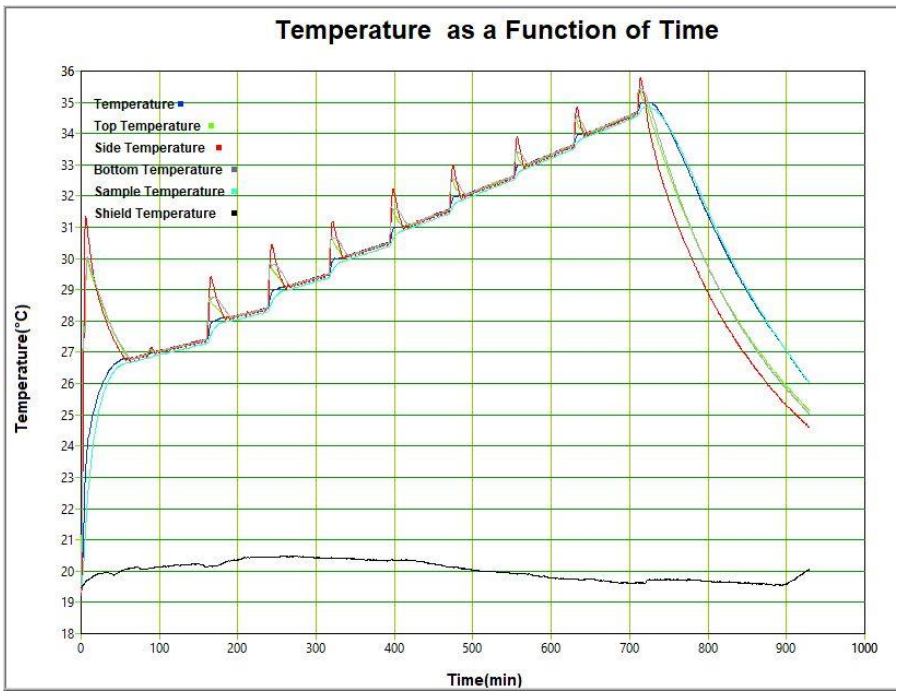

Figure 23 Monitoraggio della temperatura delle pareti della camera e della batteria durante il test

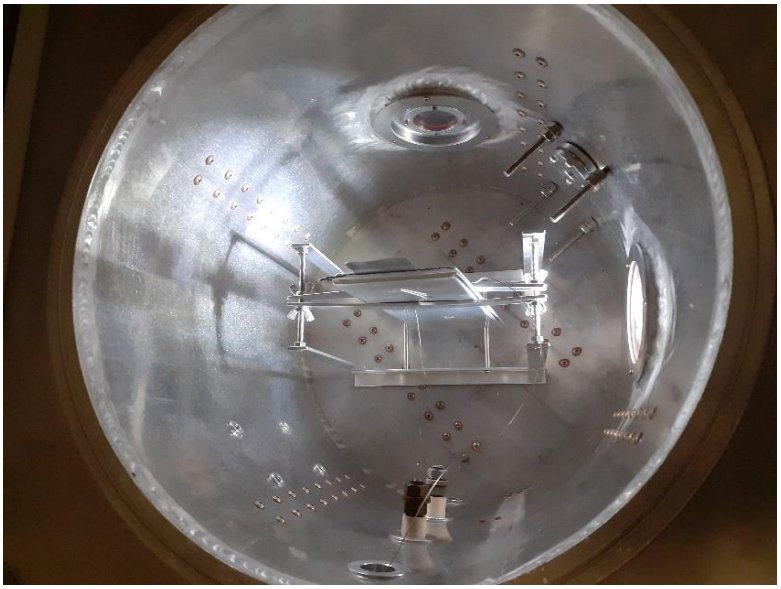

Figure 24 Pouch cell di prova all'interno del BPC

7. Simulazione

Si è svolta una simulazione degli esperimenti svolti in laboratorio, implementando un modello con il software COMSOL MULITYPHYSICS.

Lo scopo di tale simulazione è quello di realizzare un modello che possa predire i risultati degli esperimenti di modo che in studi futuri, si possa fare a meno della fase sperimentale e ritenere validi gli output del modello, guadagnando cosi un ammontare di tempo importante, dal momento che gli esperimenti come visto richiedono finestre temporali elevate.

COMSOL è un software che permette la modellazione di una moltitudine di strutture, che possono essere soggette a più fenomeni fisici contemporaneamente, basato sulla FEA (Finite Element Analysis) per la risoluzione delle equazioni fisiche che intervengono nel modello.

7.1. Struttura modello

Il modello che è stato realizzato si basa su una struttura comune a tutte le simulazioni che avvengono tramite COMSOL, e che seguono questi step:

- Definizione dei parametri fondamentali del modello;
- Realizzazione della geometria di base della batteria e assegnazione dei materiali che la compongono
- Indicazione dei modelli dei fenomeni fisici a cui è soggetta la batteria
- Costruzione della mesh per la FEA
- Definizione della tipologia di studio che si vuole svolgere (stazionario o transiente)
- Diagrammazione dei risultati

7.1.1. Parametri batteria

Nelle tabelle qui sotto sono riportati i parametri riguardanti le dimensioni e le caratteristiche fisiche dei componenti della batteria, utilizzati per la realizzazione del modello. Per quanto riguarda l'elettrolita, è stato assunto la stessa quantità in proporzione di EC, DMC e $LiPF_6$.

Nome della parte della cella	Lunghezza della sezione [m]	Materiale Usato
Positive CC	1,00E-05	Al
Negative CC	7,00E-06	Cu
Canister	2,00E-03	Steel 4340
Separatore imbevuto di elettrolita	3,00E-05	1:1 EC:DMC/LiPF6
Anodo	5,50E-05	Graphite
Catodo	5,50E-05	LiFePO4

Table 2 Parametri dimensionali della batteria del modello

Materiale Usato	Thermal Conductivity (W/m/K)	Density(kg/m3)	Heat Capacity (J/kg/K)
Al	238	2770	903
Cu	398	8900	385
Steel 4340	44.5	7850	475
Elettrolita (1:1 EC:DMC/LiPF6)	0,344	650	2400
Graphite	1,04	2030	1437,4
LiFePO4	1,48	3360	1269,21

Table 3 Proprietà fisiche dei materiali della batteria del modello

7.1.2. Geometria

Data la natura termica del problema si è pensato di sviluppare un modello in 2D, dal momento che le pouch cell prevedono uno spessore che in dimensioni è molto inferiore alle dimensioni di lunghezza ed altezza e pertanto il gradiente di temperatura lungo tale dimensione è trascurabile ai fini del risultato. Il numero di Biot in questo caso difatti assume un valore minore di 0.1 e pertanto rende valida la supposizione fatta.

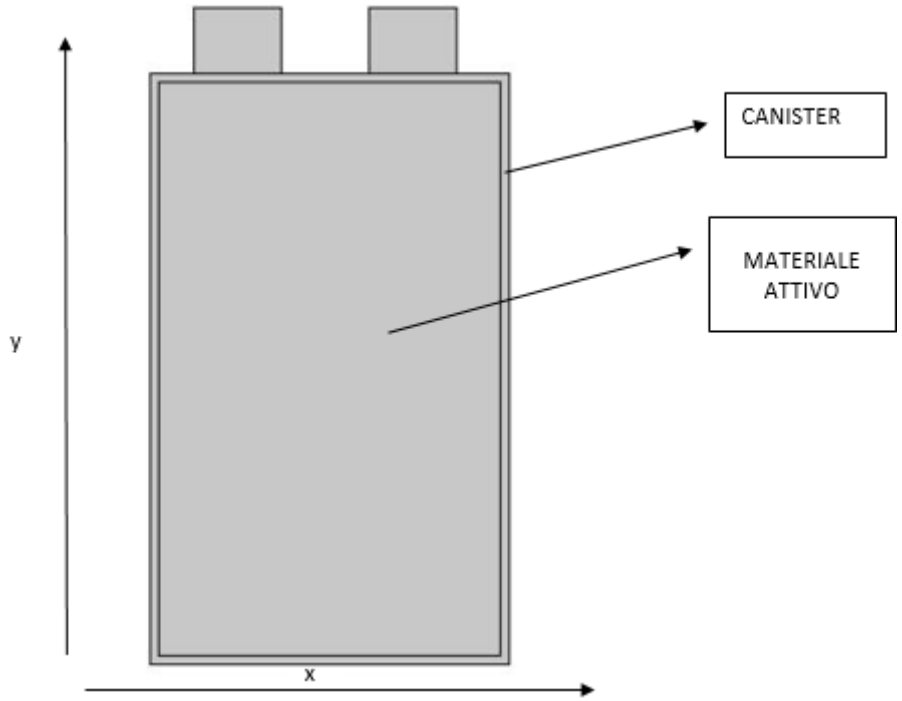

Figure 25 Geometria del modello multifisico della batteria

La geometria del modello della batteria (82mm in lunghezza e 135mm in altezza) si compone di due domini:

- Il canister, ovvero il contenitore della batteria, che consiste nella parte più esterna costituito da steel 4340 e si è ipotizzato sia spesso 2mm;
- Il materiale attivo, che sta a rappresentare tutto l'insieme degli strati che si trovano all'interno della batteria (elettrodo negativo, positivo, separatore e collettori di corrente);

Questa composizione geometrica è stata assunta valida, date le ipotesi di natura fisica che sono state fatte per la realizzazione del modello multi-fisico.

7.2. Fisica

I fenomeni fisici che si verificano nella simulazione sono due: la variazione dell'elettrochimica della batteria stessa e lo scambio di calore che avviene tra la batteria e l'ambiente.

Per quanto riguarda il primo è stato assunto un modello di circuito equivalente, un metodo abbastanza diffuso per lo studio di batterie che vengono sottoposte a variazioni termiche. Si è sviluppata un'interfaccia di **lumped battery** che permette di riprodurre un modello semplificato della batteria, che rispetta le caratteristiche chimiche della LIB in questione, in grado di potersi perfettamente accoppiare al modello termodinamico fornendo risultati attendibili dal punto di vista globale della cella.

Nel secondo caso invece è stato considerato uno scambio termico per convezione tra un solido (la batteria) e l'aria circostante, ritenendo che fosse la metodologia migliore per rappresentare le operazioni che il calorimetro svolge sulla LIB e ciò che avviene nella camera del calorimetro.

7.2.1. Lumped battery model

Lo scopo della simulazione consiste nel calcolare l'OCV della pouch cell, presentata precedentemente, al variare della temperatura dell'ambiente circostante. Considerando la natura del problema, si sono potute fare delle ipotesi, che hanno semplificato la risoluzione del modello multifisico.

In primis è stato considerato il fatto che, dovendo misurare l'OCV, la batteria non è collegata ad alcun carico di corrente durante il test, pertanto non si avvera alcun fenomeno di trasferimento di particelle a livello chimico. Data questa condizione si è potuto ricondurre tutti gli strati sottili che costituiscono la batteria (separatore, catodo, anodo, collettori di corrente) ad un unico insieme di materiale attivo che possiede proprietà fisiche comuni alla struttura originale. Questa soluzione permette infatti di ottenere un modello concentrato (lumped model) bypassando le difficoltà strutturali originali; passando da un sistema eterogeneo, dove densità, calore specifico e conduttività termica variano con la locazione, ad uno omogeneo che possa permettere di risolvere le equazioni continue dello scambio termico che governano la simulazione su COMSOL.

Si è assunta pertanto una conducibilità termica nelle direzioni x e y del modello calcolata come segue:

$$\boldsymbol{k_T = \frac{\sum L_i \, k_{T,i}}{\sum L_i}}$$

Dove $\boldsymbol{L_i}$ rappresenta lo spessore del componente i-esimo (catodo, anodo, collettore di corrente, separatore), e $\boldsymbol{k_{T,i}}$ la conduttività termica del componente i-esimo, dal momento che gli strati della LIB si trovano in parallelo tra loro.

Per quanto riguarda il calore specifico e la densità è stata applicata la medesima ipotesi.

$$\boldsymbol{\rho_{batt} = \frac{\sum L_i \, \rho_i}{\sum L_i}}$$

$$\boldsymbol{Cp_{\,batt} = \frac{\sum L_i \, Cp_i}{\sum L_i}}$$

Il modello di lumped battery ha permesso di ridurre notevolemente la complessità del sistema elettrochimico della cella e di conseguenza ridurre i tempi per il calcolo computazionale della soluzione del sistema.

7.2.2. Scambio termico in solidi

Per simulare i cicli termici a cui viene sottoposta la batteria nel calorimetro si è ipotizzato che il modello computazionale sia soggetto ad uno scambio termico a convezione naturale.

Il canister di Steel 4340 pertanto è esposto ad un flusso termico specifico lungo tutte le superfici esterne del modello. Tale fatto rappresenta la condizione al confine del modello dove viene rispettata la relazione:

$$\boldsymbol{q = h(Text - T)}$$

assumendo un coefficiente di scambio termico *h* pari a 10 [W/m^2 K], ipotizzando una situazione di convezione naturale che si trova all'interno della camera del calorimetro.

Successivamente il calore si propaga all'interno della batteria tramite conduzione termica seguendo le leggi della termodinamica nella meccanica continua.

$$\rho\, C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

Il primo termine rappresenta la parte transiente dell'equazione che mostra la propagazione della temperatura nel tempo. Il secondo invece è il termine della conduzione termica lungo le direzioni x e y. A seconda del dominio in cui ci troviamo, o canister o materiale attivo, la densità, il calore specifico e la conducibilità termica assumono i valori del materiale corrispondente.

7.2.3. Elettrochimica

Per quanto riguarda la fisica elettrochimica del modello accoppiato al problema termico, si ha che il potenziale della batteria coincide con l'OCV, dal momento che come detto non è presente alcun carico di corrente collegato alla batteria:

$$Ecell = OCV$$

L'OCV viene calcolato tramite l'equazione di Nernst, rivisitata in base alla variazione della temperatura della batteria. Tale equazione sfrutta i valori di riferimento dell'OCV a temperatura ambiente, ottenuti durante il CCCV test o che possono essere forniti direttamente dal produttore della batteria.

$$OCV(SOC, T) = OCVref(SOC) + (T - Tref) \frac{\partial\, OCV(SOC)}{\partial\, T}$$

- **T_{ref}** è la temperatura di riferimento dei valori scelti, fissata a 25°C nel nostro caso, coincidente con la temperatura ambiente del CCCV test;
- **OCV_{ref}** rappresenta l'OCV alla temperatura di riferimento, ottenuto dai risultati del CCCV test, ed è funzione del SOC;
- **T** è la temperatura media della batteria, calcolata per tutto il test durante lo scambio di calore;
- $\frac{\partial\, OCV(SOC)}{\partial\, T}$ è il coefficiente entropico della batteria.

Sono stati pertanto raccolti i dati riguardo l'OCVref in funzione del SOC (tab.4) a temperatura ambiente, ottenuti dagli esperimenti, e inseriti nel modello.

SOC [%]	OCV [V]
100	3,47
90	3,338
80	3,336
50	3,301

Table 4 OCV di riferimento per il modello a 25°C

Il coefficiente entropico quantifica la variazione reversibile dell'OCV che si verifica in risposta a una variazione di temperatura della cella. Esso non è un fattore costante e il suo valore varia a seconda dei diversi livelli di SOC e della temperatura. La variazione di entropia nella reazione elettrochimica è anche un fattore termodinamico importante nella progettazione termica delle celle e nella gestione del calore. Il coefficiente entropico può assumere valori positivi o negativi, a seconda della modalità di funzionamento della batteria (carica o scarica) a seconda della reazione termodinamica che sta avvenendo: negativo se esotermica e positivo se endotermica. I valori scelti per il coefficiente entropico da applicare nel modello derivano da letteratura, Bazinski e Wang [16] hanno infatti svolto degli studi su delle pouch LFP simili per dimensioni e caratteristiche a quelle trattate in questo elaborato. La loro ricerca ha prodotto una mappatura dei valori di coefficiente entropico per diversi valori di SOC e di temperature, grazie all'utilizzo del metodo potenziometrico in cui la variazione di entropia può essere stimata calcolando la relazione tra le variazioni della tensione a circuito aperto (OCV) di una cella rispetto al cambiamento della sua temperatura. Assumendo validi tali risultati per l'applicazione al modello multi-fisico in COMSOL, si nota che per SOC>80% e SOC<50% tali valori sono valori molto ridotti, mentre per livelli di carica maggiore sono più alti a dimostrazione del fatto di una presenza di maggior materiale attivo. Il segno di tali coefficienti è sempre negativo caratteristico dei cicli di scarica. Si è fatta questa ipotesi data la procedura dei test, dove si prevede di scaricare la batteria ad un SOC inferiore, non appena si conclude un ciclo di temperature.

SOC [%]	$\frac{\partial\, OCV(SOC)}{\partial\, T}$ [mV/°C]
100	-4.4e-4
90	-7.25e-5
80	-1.28e-5
50	-2.2e-5

Table 5 Coefficiente entropico alla temperatura di 25°C

7.3. Mesh

La modellazione numerica si basa sulle tecnologie ibride BEM-TEM (boundary element method-finite element method) che permette di operare attraverso il metodo degli elementi finiti, discretizzando il continuum con un insieme di ripetizioni di dimensione finita, interconnesse tra loro nel punto definito come nodi. La connessione tra i diversi nodi crea una Mesh che può essere più o meno densa. Nel modello sviluppato è stata scelta una grid triangolare abbastanza fine che permette di ottenere un risultato più preciso senza tempi di elaborazione esagerati.

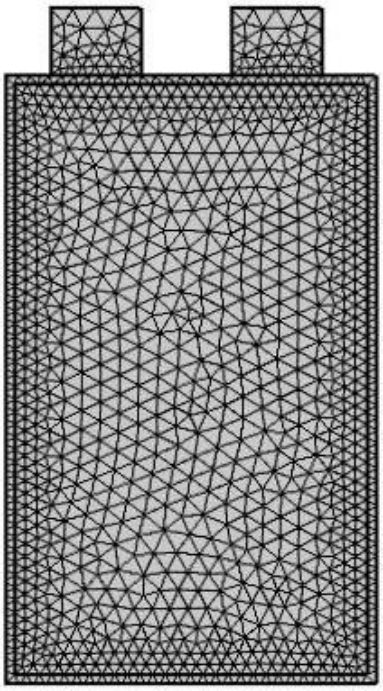

Figure 26 Rappresentazione della mesh del modello

8. Risultati e discussione

Dopo aver svolto i test e le rispettive simulazioni si sono tabulati i risultati e si sono graficati gli andamenti dei voltaggi a seconda del SOC e delle temperature.

8.1. Risultati test

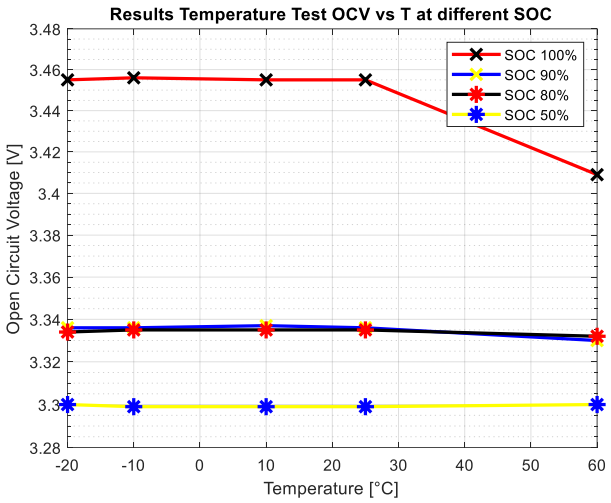

Figure 27 Risultati dei tests

In figura 28 sono rappresentati gli andamenti degli OCV a differenti SOC, variando la temperatura dell'ambiente, derivanti dai risultati degli esperimenti svolti da BestGo Battery Co. Da questi dati si evince il fatto che i voltaggi subiscono delle variazioni di potenziale estremamente lievi, se le batterie non si trovano in condizione di piena carica. L' andamento piatto di queste curve è infatti caratteristico delle batterie LFP, a causa dei legami chimici forti che interessano il catodo. Da sottolineare il caso del SOC 50% dove la curva dell'OCV è quasi costante, dovendo probabilmente le sue piccole deviazioni più al fenomeno di self-discharge che alla variazione di temperatura. Da evidenziare invece il comportamento delle LIB con un SOC al 100% nel caso di esposizione ad alte temperature: in questo caso è maggiormente accentuata una caduta di potenziale, sebbene dell'ordine di qualche cV, rispetto ai casi 90% e 80% che vedono una discesa molto meno pendente della curva, stimabile in una variazione di qualche mV.

SOC [%]	OCVmax [V]	OCVmin [V]	ΔVmax
50	3,3	3,299	0,001
80	3,335	3,332	0,003
90	3,337	3,33	0,007
100	3,456	3,409	0,047

Table 6 OCV massimi e minimi registrati durante i tests

Il comportamento generale di queste curve ottenute dai risultati, suggerisce che ad elevate temperature l'OCV risente maggiormente dell'aumento della variazione di entropia che comporta una maggior caduta del voltaggio. Tale comportamento è più marcato a livelli di carica maggiore della cella, dovuta dalla presenza di maggiore materiale attivo e quindi ad un coefficiente entropico più elevato. A basse temperature invece si può notare una stabilità con a volte dei leggerissimi aumenti dell'OCV dell'ordine di pochi mV in tutti gli SOC considerati. Come è evidente anche in questo caso, la relazione che intercorre tra SOC e OCV non è lineare e viene ulteriormente influenzata dalla temperatura media della batteria.

Questi risultati, ottenuti su batterie nuove, evidenziano pertanto il fatto che in generale ad alte temperature il potenziale elettrochimico delle batterie tende a peggiorare, dovuto a fattori termodinamici ed elettrochimici della cella stessa. Va considerato in aggiunta che l'OCV, come detto precedentemente, rappresenta una condizione ideale di operatività della cella; in un caso reale, dove la batteria è collegata ad un carico di corrente, ad alte temperature interverrebbero fenomeni come l'aging e il self-heat generation che danneggerebbero maggiormente il funzionamento della batteria. A basse temperature sebbene notiamo una certa stabilità dell'OCV, è risaputo che intervengono altri fattori che vanno ad influire sulle dinamiche elettrochimiche e quindi solo quando abbiamo del trasferimento di ioni. E'confermato pertanto dai risultati di questi test, che un funzionamento ottimale delle LIB avviene in un intervallo di temperatura che si avvicina a quella ambiente standard (25°C).

8.2. Risultati simulazione e confronto

Le simulazioni hanno prodotto i risultati riassunti nei diagrammi qui sotto. Generalmente si nota un andamento concorde con quello dei tests; per quanto riguarda i valori di OCV nei casi di SOC al 90%, 80% e 50% (fig.29) i risultati sono quasi coincidenti. Nel caso della batteria in piena carica, SOC 100%, (fig.30) invece notiamo delle differenze: sebbene l'andamento generale dei risultati del modello multi-fisico segua quello dei test, ovvero che partendo da basse temperature la curva assume un comportamento decrescente fino ai 60°C, i valori si discostano di qualche mV da quelli dei tests.

La causa di tale differenza, si può ritrovare nel valore di coefficiente entropico utilizzato per la simulazione, infatti come affermato in [16], per valori sopra il 95% di SOC risulta difficile stimare a priori il giusto coefficiente, poiché presentano un range di incertezza abbastanza ampio. Per ottenere una soluzione ottimale anche nel modello multi-fisico, bisognerebbe svolgere dei test direttamente sulle batterie oggetto di studio, con il metodo potenziometrico per ottenere valori attendibili di $\frac{\partial\, OCV(SOC)}{\partial\, T}$.

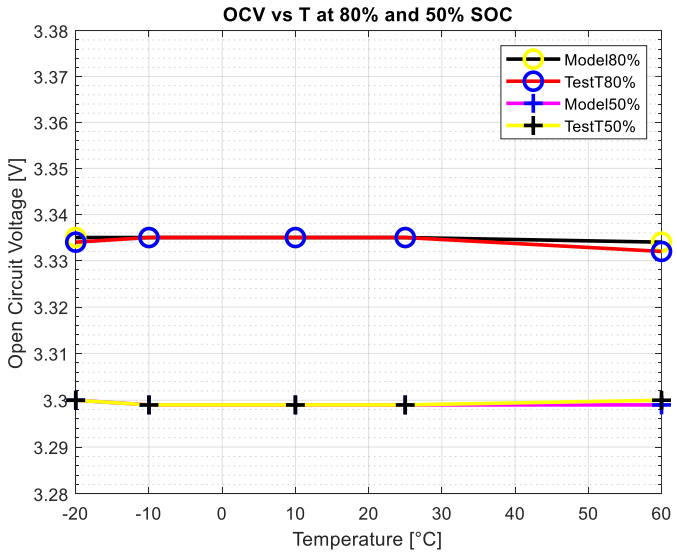

Figure 28 Confronto tra risultati dei test e del modello per SOC 80% e 50%

Da sottolineare il fatto che i valori ottenuti ai 25°C ambiente, derivino da un periodo di inserimento di 3 ore della cella, partendo dalla temperatura di -20°C, prima di subire lo scaricamento fino al nuovo SOC predefinito per il test.

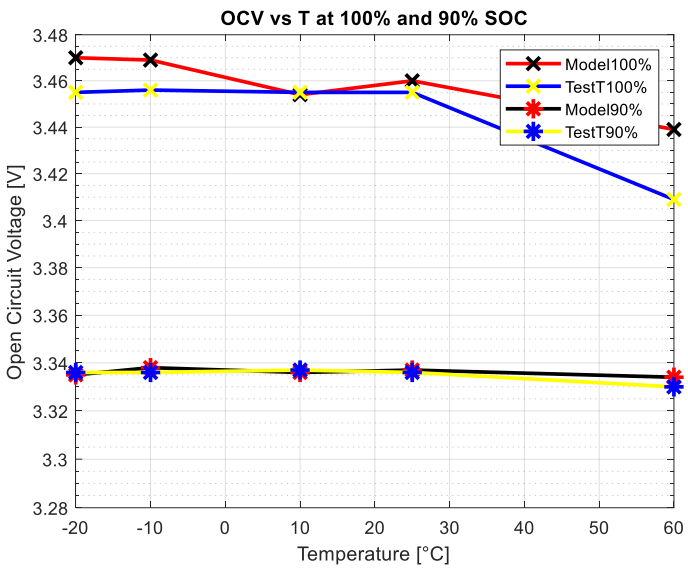

Figure 29 Confronto tra risultati dei test e del modello per SOC 100% e 90%

Andando ad analizzare i risultati fissando la temperatura e vedendo l'evoluzione variando lo SOC, si possono notare meglio le differenze tra il modello in COMSOL e i test.

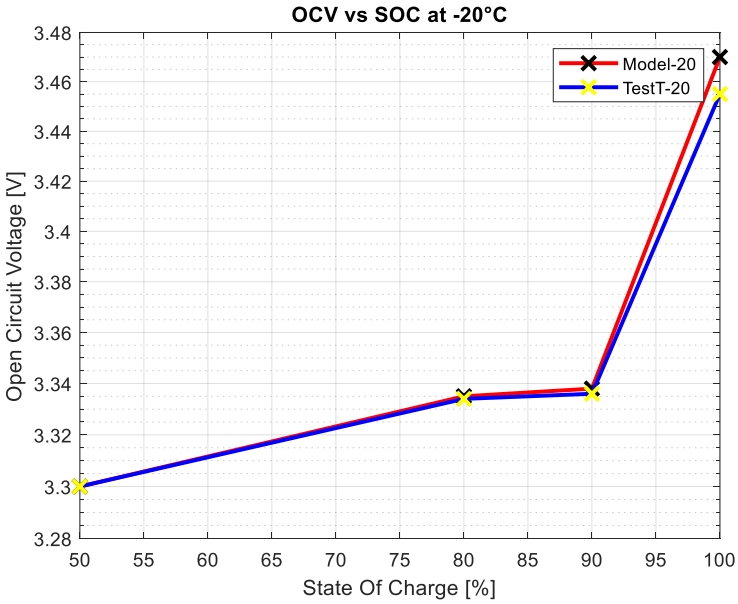

Figure 30 OCV vs SOC a -20°C

Alla temperatura di -20°C si nota come i risultati coincidano quasi perfettamente a 50%, 80% e 90%, mentre a 100% c'è una differenza di 15mV tra risultati di modello e test.

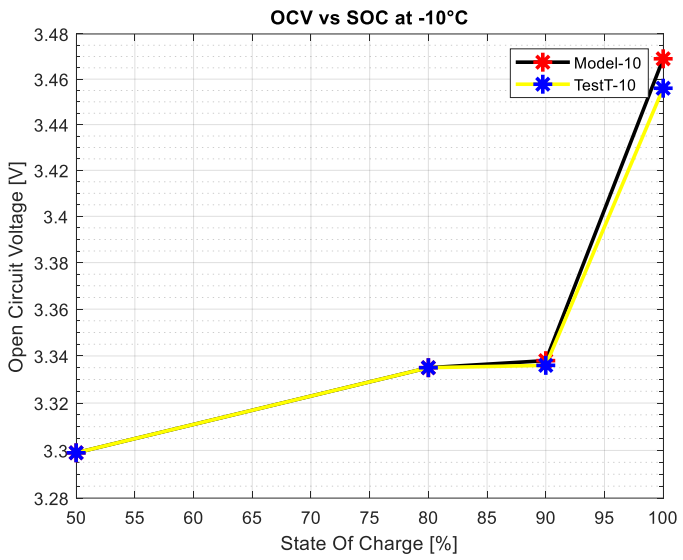

Figure 31 OCV vs SOC a -10°C

A -10°C (fig.32) la differenza a 100% si riduce ancora di qualche mV, mentre a 10°C e a 25°C i risultati coincidono quasi perfettamente.

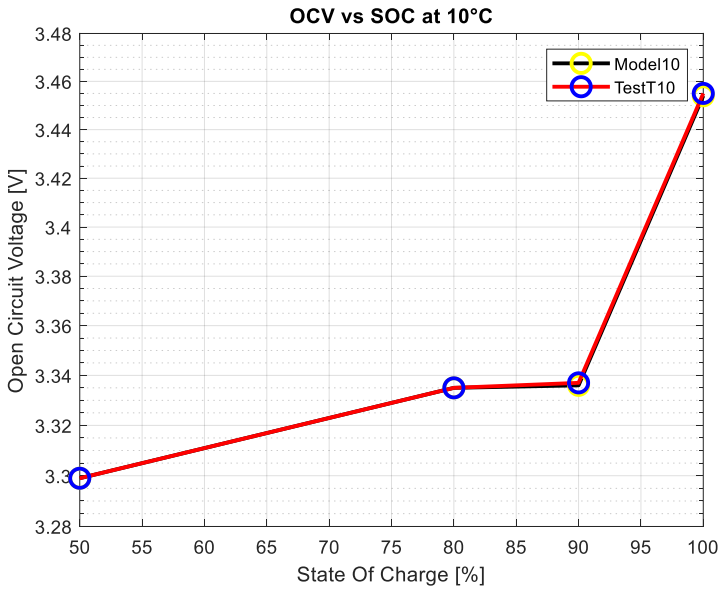

Figure 32 OCV vs SOC a 10°C

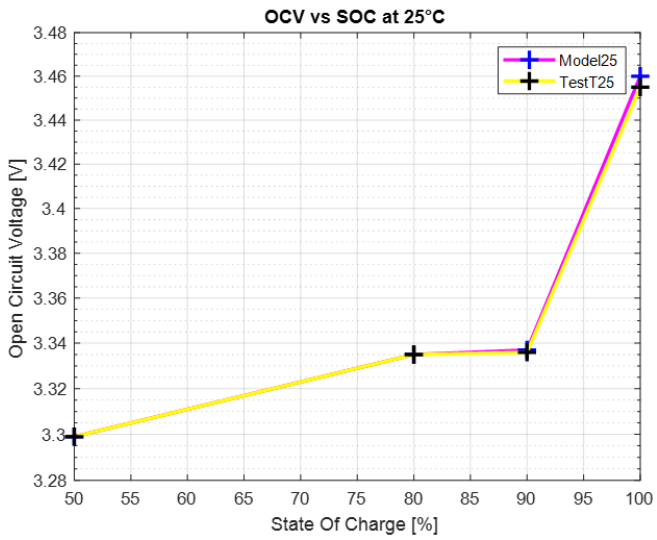

Figure 33 OCV vs SOC a 25°C

A 60°C invece come si vede in fig. 35, si nota delle discrepanze maggiori tra modello e test, anche se le differenze sono minimali nel caso di 80% e 90%. Più accentuate invece al 100% di SOC. Tale comportamento sta a dimostrazione del fatto che nel caso reale ad alte temperature intervengono fattori che fanno crollare l'OCV proporzionalmente al SOC in cui si trova la batteria.

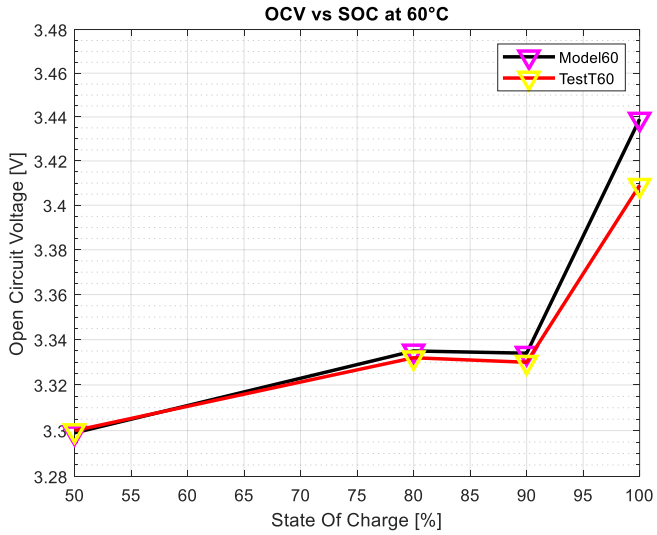

Figure 34 OCV vs SOC a 60°C

In fig.36 è rappresentata la temperatura media del modello multi-fisico, dove si può notare che la LIB non raggiunge mai valori realmente vicini a quelli della temperatura ambiente. Questo è dovuto a tempi non troppo elevati di esposizione nei casi delle temperature di 60°C, 10°C e 25°C e ad un coefficiente di scambio termico per convezione non molto alto.

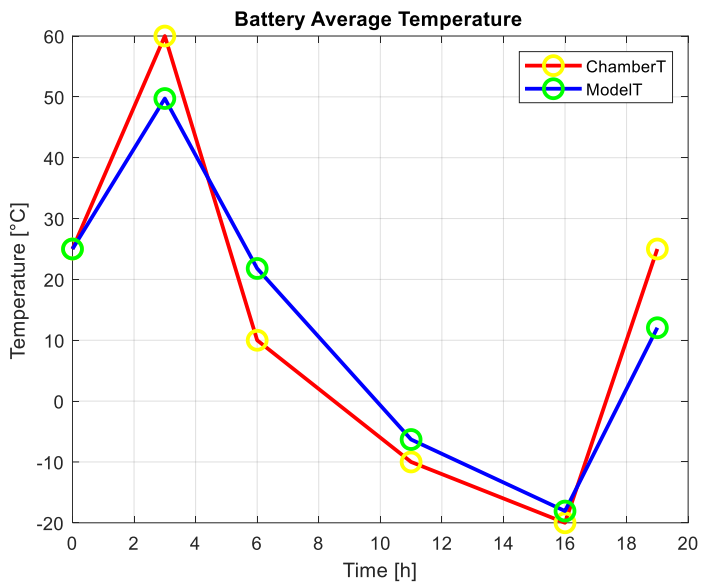

Figure 35 Temperatura media della batteria del modello vs Temperatura ambiente durante simulazione

Le figure 37 e 38 mostrano la distribuzione della temperatura della cella alla fine del tempo di esposizione a 60°C e a -20°C, dimostrando come nel secondo caso la distribuzione sia più omogenea, a causa di un tempo maggiore dello step del test.

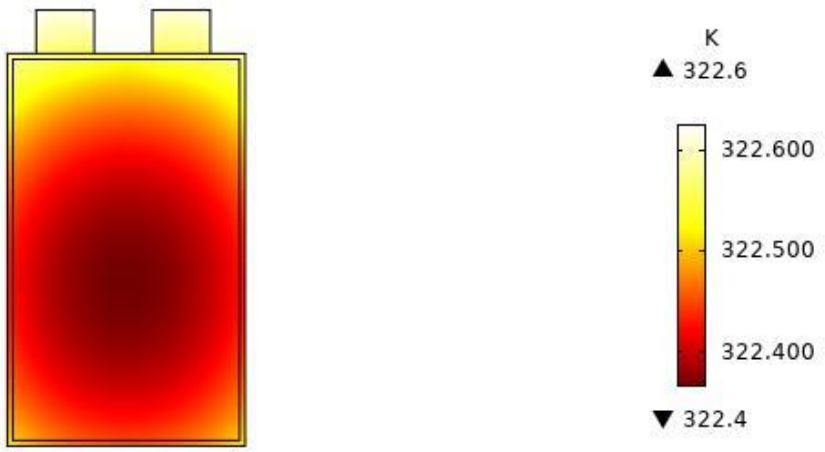

Figure 36 Distribuzione della temperatura della cella dopo 3 ore di esposizione a 60°C

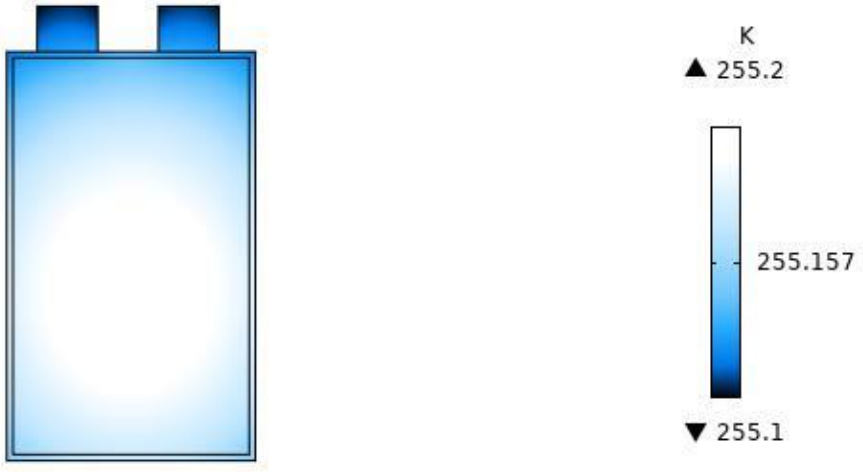

Figure 37 Distribuzione della temperatura della cella dopo 5 ore di esposizione a -20°C

8.3. Sviluppi futuri modello

Il modello sviluppato presenta una grande versatilità e una buona base di partenza per l'utilizzo in altri studi termici ed elettrochimici. Di particolare utilità potrebbe essere per simulare il fenomeno di self-heat generation che avviene nella cella durante cicli di carica e scarica. COMSOL permette infatti di accoppiare all'interfaccia di lumped battery, la funzione galvanostatica o potenziostatica per simulare la condizione rispettivamente di carico e scarica della batteria. Ovviamente ciò è reso possibile inserendo tra i parametri di input del modello il carico di corrente, nel caso galvanostatico, o di voltaggio, nel caso potenziostatico. Dal momento che interviene un carico elettrico, non ci si trova più in condizioni ideali, pertanto l'OCV non coincide più con il voltaggio della cella che viene calcolato tenendo in conto delle sovratensioni ohmica e di attivazione.

$$\boldsymbol{Ecell = OCV + \eta_{Act} + \eta_{ohm}}$$

Tali termini vanno a rappresentare le irreversibilità che si generano all'interno della batteria durante il ciclo di scarica e che influenzano la generazione di calore irreversibile della cella che va sommata al calore esotermico durante la scarica.

$$\boldsymbol{Qh = \left(\eta_{Act} + \eta_{ohm} + \left(T\frac{dOCV}{dT}\right)\right)I}$$

La sovratensione ohmica definisce la perdita di tensione associata al processo ohmico nell'elettrolita e negli elettrodi. È principalmente causato dalla resistenza ionica nell'elettrolita. Il sovrapotenziale ohmico concentrato è determinato come

$$\boldsymbol{\eta_{ohm} = \eta_{ohm,1C} \frac{I_{cell}}{I_{1C}}}$$

dove $\boldsymbol{\eta_{ohm,1C}}$ rappresenta il sovrapotenziale ohmico a 1C-rate durante lo scaricamento.

Il sovrapotenziale di attivazione è correlato al trasferimento di carica che avviene nella batteria e viene calcolato con:

$$\boldsymbol{\eta_{Act} = \frac{2RT}{F} \mathrm{asinh}(\frac{I_{cell}}{2J_0 I_{1C}})}$$

Dove $\mathbf{J_o}$ rappresenta il coefficiente adimensionale di scambio di corrente e $\mathbf{I_{1C}}$ l'intensità di corrente che attraversa la cella a 1 C-rate. [17]

Il fenomeno del self-heat generation va così a modificare l'equazione del trasferimento di calore del modello della batteria in questo modo:

$$\boldsymbol{\rho\, C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + Qh}$$

Considerando pertanto questa problematica, si possono andare a simulare su COMSOL, sfruttando tale modello, situazioni in cui una cella sottoposta a cicli di carica e scarica, che inevitabilmente vede la propria temperatura aumentare, che viene raffreddata da un sistema di cooling ad aria a convezione forzata. I risultati di tali studi computazionali possono fornire utili soluzioni da applicare nell'ambito dello studio del battery management system da installare sulla batteria analizzata. [18]

9. Conclusioni

Oggetto di questo elaborato di tesi è stata la caratterizzazione dell'open circuit voltage (OCV) di una batteria a ioni di litio a materiale catodico $L_iF_ePO_4$, prodotta dalla Bestgo Battery Co. Questa operazione si è resa necessaria dal momento che le batterie a litio stanno acquisendo sempre maggior centralità nel mondo dello storage energetico e dell'automotive, data la loro elevata densità energetica, durabilità e assenza di effetto memoria. Le performance delle LIB tuttavia possono essere influenzate da una serie di fattori che vanno a peggiorare il loro range di operatività. Tra queste cause, vi è la temperatura, che svolge un ruolo cruciale nel determinare il comportamento di una batteria. Dopo una revisione critica della letteratura a riguardo, si è analizzato come situazioni di temperature estreme comportino delle problematiche, per esempio la riduzione della capacità nominale. A basse temperature le LIB sono soggette a difficoltà nel trasporto di carica, mentre ad elevate temperature viene accelerato il processo di aging, e c'è il rischio di sfociare in reazioni di thermal runaways. Assume pertanto una fondamentale importanza il Battery Management System della batteria che monitora i parametri fondamentali e interviene in caso di malfunzionamenti.

Si sono svolti pertanto degli esperimenti che andassero ad analizzare il comportamento dell'OCV a determinati SOC (50,80,90,100), variando la temperatura della batteria in un intervallo di temperatura che va dai -20°C ai 60°C. Questi tests si sono verificati grazie all'utilizzo di un BPC, che ha permesso di inserire la LIB all'interno di un ambiente adiabatico, in concomitanza di un ciclatore bitrode, addetto al cambiamento di SOC, e di un refrigeratore, necessario per il raffreddamento a basse temperature.

Allo stesso tempo è stato sviluppato un modello multi-fisico della batteria sul software COMSOL, che potesse rispecchiare la procedura degli esperimenti svolti in laboratorio, i cui risultati potessero essere considerati equipollenti a quelli dei tests.

I risultati definitivi degli esperimenti hanno mostrato come le curve dell'OCV per i livelli di carica considerati seguano un andamento abbastanza costante indipendentemente dalla variazione di temperatura della batteria. Questo comportamento è dovuto dalla stabilità termica delle LFP, data dai forti legami chimici che caratterizzano la struttura della batteria. Soltanto nel caso di piena carica, alla temperatura di 60°C si nota una caduta di potenziale, sebbene di qualche cV,

probabilmente dovuta dalla presenza di una grande quantità di materiale attivo. Il modello multi-fisico rispecchia qualitativamente l'andamento dei risultati degli esperimenti, mostrando un comportamento discendente dalle basse alle alte temperature dell'OCV. I risultati per SOC al 50,80 e 90% coincidono quasi anche quantitativamente con le misurazioni del voltaggio ottenute nei test. Per il 100% SOC si notano invece delle differenze nei valori, dovuti dal coefficiente entropico ipotizzato per il modello che prevede un'incertezza di errore rilevante. Per colmare queste differenze, sarebbe pertanto opportuno svolgere dei test OCP sulle batterie per ottenere dati sui valori del coefficiente entropico più certi e attendibili.

In conclusione, si è sottolineata la versatilità del modello multi-fisico sviluppato e le possibili futuri applicazioni per l'indagine di altre tipologie di studio sulle LIB. Il modello, per esempio, potrebbe venire utilizzato per l'analisi di una batteria che subisce un ciclo di carica e scarica, andando a quantificare la variazione di temperatura dovuta dal self-heat generation.

Bibliografia

[1] J. Rifkin, Un green New Deal globale, Mondadori, 2019.

[2] C. McKerracher, «Electric Vehicles Outlook 2020,» Bloomberg NEF, 2020.

[3] Tianmei Chen, Yi Jin,Hanyu Lv,Antao Yang,Meiyi Liu,Bing Chen,Ying Xie,Qiang Chen, «Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage,» Tianjin University, 2020.

[4] M. Santarelli, «Appunti del corso Polygeneration and andvanced energy systems,» 2019.

[5] Ghassan Zubi, Rodolfo Dufo-López, Monica Carvalho, Guzay Pasaoglu, «The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 89, pp. 292-308, 2018.

[6] Cheng Lin, Aihua Tang, Hao Mu, Wenwei Wang and Chun Wang, «Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion,» *Journal of Chemistry,* vol. Volume 2015, 2015.

[7] Yang Gao Jiuchun Jiang , Caiping Zhang , Weige Zhang, Zeyu Ma ,, «Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging tests,» *Journal of Power Sources,* vol. 356, pp. 103-114, 2017.

[8] Xing Zhoua, Zhengqiang Pana, Xuebing Hanb, Languang Lub, Minggao Ouyang, «An easy-to-implement multi-point impedance technique for monitoring,» *Journal of Power Sources,* vol. 417, p. 188–192, 2019.

[9] Alastair Hales, Laura Bravo Diaz,Mohamed Waseem Marzook,Yan Zhao, «The Cell Cooling Coefficient: A Standard to Define Heat Rejection,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 166, pp. A2383-A2395, 2019.

[10] Binbin Mao , Peifeng Huang , Haodong Chen , Qingsong Wang , Jinhua Sun, «Self-heating reaction and thermal runaway criticality of the lithium,» *International Journal of Heat and Mass Transfer,* vol. 149, 2020.

[11] Shuai Maa, Modi Jianga, Peng Taoa, Chengyi Songa, Jianbo Wua, Jun Wangb, Tao Denga, «Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review,» *Progress in Natural Science: Materials International,* vol. 28, pp. 653-666, 2018.

[12] Lip Huat Saw, Yonghuang Ye , Andrew A.O. Tay , Wen Tong Chong , Seng How Kuan , Ming Chian Yew , «Computational fluid dynamic and thermal analysis of Lithium-ion,» *Applied Energy,* vol. 177, pp. 783-792, 2016.

[13] Alexander Farmann, Dirk Uwe Sauer, «A study on the dependency of the open-circuit voltage on temperature and actual aging state of lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources ,* n. 347, pp. 1-13, 2017.

[14] THT, Thermal Hazard Technology, «The Accelerating Rate Calorimeter EV+-ARCOperations Manual,» 2019.

[15] THT, Thermal Hazard Technology, «The Accelerating Rate Calorimeter BPC-ARCOperations Manual,» 2019.

[16] S. J. Bazinski and X. Wang, «The Influence of Cell Temperature on the Entropic Coefficient,» *Journal of The Electrochemical Society,* n. 161, pp. 168-175, 2014.

[17] Tanılay Özdemir, Ali Amini, Özgür Ekici and Murat Köksal, «Experimental assessment of the lumped lithium-ion battery,» E3S Web of Conferences , Ankara, 2019.

[18] COMSOL library, «Thermal Modeling of Cylindrical Lithium-Ion Battery in 2D».