



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI Ingegneria**

---

**Corso di Laurea magistrale in ingegneria termomeccanica**

**CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA E TERMICA DI BATTERIE AGLI IONI DI  
LITIO PER TRAZIONE ELETTRICA**

**ELECTRICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF LITHIUM-ION  
BATTERIES FOR ELECTRIC TRACTION**

Relatore:

**Prof. Renato Ricci**

Tesi di laurea di:

**Federico Montanari**

Correlatore:

Ing. **Luca Giammichele**

**A.A. 2020 /2021**

# SOMMARIO

---

INTRODUZIONE.....	4
1 BATTERIE A IONI DI LITIO PER MOBILITA' ELETTRICA.....	7
1.1 BICICLETTE ELETTRICHE .....	10
1.2 BATTERIE AGLI IONI DI LITIO.....	16
1.3 GESTIONE TERMICA PER BATTERIE AGLI IONI DI LITIO.....	21
1.3.1 RAFFREDDAMENTO CON ARIA .....	25
1.3.2 SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO A LIQUIDO.....	26
1.3.3 SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO CON ELEMENTO TERMOELETTRICO .....	31
1.3.4 SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO PER LA GESTIONE DEI PICCHI DI POTENZA...	33
2 MODELLAZIONE NUMERICA DELLA BATTERIA .....	40
2.1 MODELLO A PARAMETRI CONCENTRATI (LUMPED).....	45
2.2 DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI GEOMETRICI DELLA BATTERIA.....	49
2.3 DESCRIZIONE FISICA DEL FENOMENO .....	58
3 SET UP SPERIMENTALE .....	62
4 RISULTATI SPERIMENTALI .....	74
4.1 POTENZIALE DI CIRCUITO APERTO .....	75
4.2 COEFFICIENTE DI CALORE ENTROPICO .....	78
4.3 TEST A SCARICA COSTANTE .....	82
4.4 CALCOLO DELLA POTENZA TERMICA GENERATA .....	91
4.5 CALCOLO DELLA POTENZA GENERATA MEDIANTE TERMOCAMERA .....	94
APPENDICE A: GRAFICI DI POTENZA PER I LIVELLI DI SCARICA 0,5C, 1C E 2C.....	100
5 CONFRONTO TRA MODELLAZIONE NUMERICA E RISULTATI SPERIMENTALI.....	106

APPENDICE B: GRAFICI DI CONFRONTO OTTENUTI PER I LIVELLI DI SCARICA 0,5C, 1C E 2C	123
6 CONTROLLO TERMICO DELLA BATTERIA	129
6.1 IL NOVEC 7000	130
6.2 POSSIBILI DANNEGGIAMENTI INDOTTI DAL NOVEC 7000 SULL'ALLUMINIO	139
6.3 BATTERIA IMMERSA NEL NOVEC 7000	148
6.3.1 PROVE DI SCARICA CONTINUA	152
6.3.2 PROVE CON SCARICA AD IMPULSO	161
6.3.3 ANALISI DELLA RIDUZIONE DI VOLTAGGIO	166
APPENDICE C: GRAFICI DI TEMPERATURA E VOLTAGGIO DELLA BATTERIA IN PRESENZA E IN ASSENZA DEL NOVEC 7000	171
CONCLUSIONI	175
BIBLIOGRAFIA	180
RINGRAZIAMENTI	182

## INTRODUZIONE

---

I sistemi di trasporto pesano per il 28% circa sul totale del consumo di energia primaria nel mondo, energia primaria fornita in larga parte mediante combustibili fossili, causa del costante aumento di emissioni di gas serra anche in prossimità di aree densamente popolate [1]. Per questo motivo si cerca di rimpiazzare i veicoli tradizionali con veicoli alimentati da motori elettrici.

La conseguenza della scelta di puntare sui veicoli elettrici è la nuova centralità dei componenti elettrici sul mercato della mobilità, come ad esempio batterie elettriche, inverter e converter, oltre che, ovviamente, i motori elettrici. In particolare, i pacchi batterie rappresentano il cuore pulsante del veicolo elettrico.

Tra le varie tipologie di batterie, la richiesta del mercato per quelle agli ioni di Litio è in costante crescita per via delle loro ottime caratteristiche di densità di potenza. Tuttavia, queste batterie portano con sé alcune problematiche, legate principalmente all'aumento della temperatura in fase di utilizzo, su tutti la riduzione della vita utile, della capacità, e il rischio di infiammabilità. È molto importante, per queste batterie, evitare di sovraccaricarle o scaricarle eccessivamente, poiché potrebbe portarle ad un danneggiamento irreversibile che ne comprometterebbe la capacità, portando in definitiva ad un abbassamento della potenza che sono in grado di fornire.



Si rende inoltre necessario mantenere simili tra loro le temperature delle singole unità all'interno del pacco poiché è sufficiente un solo elemento a capacità ridotta per compromettere la buona funzionalità del sistema. Non ci si possono dunque permettere gradienti termici elevati tra i vari elementi del pacco.

Per ovviare a questi inconvenienti è necessario stimare in maniera ottimale l'andamento di temperatura interno al pacco batterie e mettere a punto un buon sistema di controllo termico (Thermal management system), che consenta di smaltire la potenza prodotta durante l'utilizzo e quindi di mantenere sotto controllo la temperatura delle batterie, evitando malfunzionamenti.

Vari sono i sistemi utilizzati per il controllo termico di questi pacchi batteria, come ad esempio il raffreddamento ad aria o mediante scambiatori attraversati da liquidi di raffreddamento. Tuttavia, in questo lavoro si analizzerà la possibilità di sviluppare un sistema basato sul cambio di fase di un liquido basso-bollente, che garantisca un raffreddamento uniforme dell'intero pacco.

Per quanto riguarda l'applicazione, ci si focalizzerà sulle mountain bike elettriche da competizione, un tipo di veicolo elettrico ultimamente esploso sul mercato e in costante evoluzione tecnologica, per poter rispondere ai requisiti richiesti dai professionisti e dagli amatori. Si tratta di un classico tipo di applicazione richiedente elevati picchi di potenza: basti pensare ad una salita molto ripida in cui la coppia e la potenza richiesta crescono quasi

istantaneamente, portando a un surriscaldamento molto rapido del pacco batteria.

Oggetto del presente studio saranno dunque batterie agli ioni di litio e un liquido basso-bollente di produzione militare (il Novec 7000). La sua finalità è quella di determinare il comportamento termico delle batterie durante la scarica e ricavarne il calore generato e le temperature superficiali, confrontandoli coi risultati ottenuti in una modellazione numerica, per validare il modello stesso. Se ne studierà inoltre l'interazione con il precitato liquido basso-bollente, cercando di comprendere se un sistema di gestione termica basato sul raffreddamento diretto mediante un liquido in cambiamento di fase sia adatto a migliorare il controllo di temperatura di pacchi batteria.

La scelta del Novec 7000 deriva dalle sue ottime proprietà dielettriche, che dovrebbero permettergli di non influire sulle prestazioni elettriche del pacco. Il suo secondo punto di forza è che grazie al cambiamento di fase può essere in grado di assorbire picchi di richiesta di potenza (e quindi di calore generato) molto alti.

# 1 BATTERIE A IONI DI LITIO PER MOBILITA' ELETTRICA

---

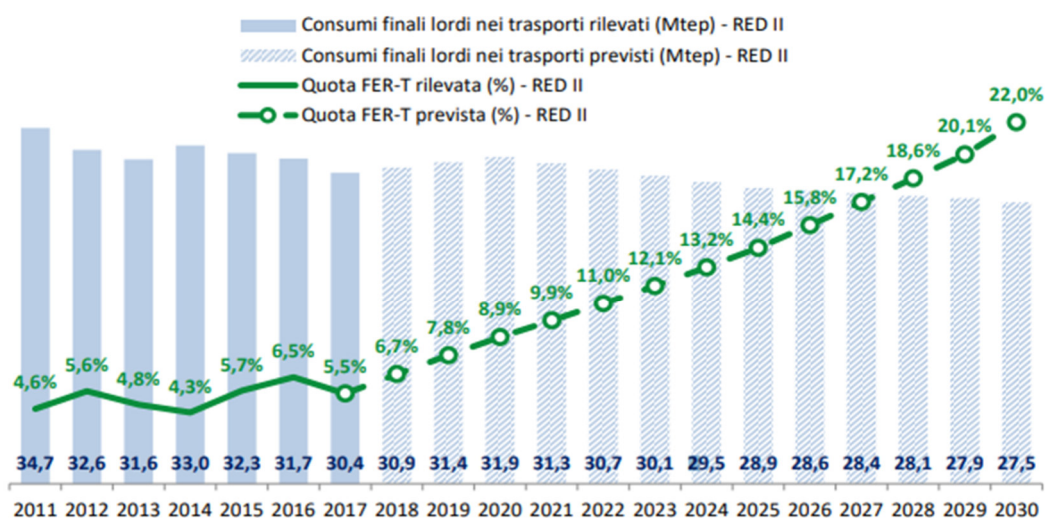
Dal 2015, 1,26 milioni di veicoli elettrici sono finiti sul mercato, circa 100 volte il numero di quelli presenti nel 2010 [2], mentre i numeri attuali confermano il trend di crescita del loro utilizzo (10,9 milioni di automobili elettriche presenti sul mercato, di cui 3,24 milioni acquistate solo nel 2020 portando così il loro numero ad aumentare di 55 volte negli ultimi 7 anni) [3].

Guardando solo al mercato italiano, nell'ultimo anno l'utilizzo di veicoli elettrici è cresciuto del 207% e l'esplosione sul mercato dell'auto elettrica ha portato le case produttrici ad investire sempre più in questa tecnologia, immettendo sul mercato veicoli ad autonomia sempre maggiore e a prezzi sempre più bassi.

Inoltre, la scelta di puntare sull'elettrico da parte del governo ha portato a tutta una serie di vantaggi economici e detrazioni fiscali di cui possono usufruire coloro che acquistano un veicolo elettrico, non ultima l'esenzione dal pagamento del bollo per i primi 5 anni successivi all'immatricolazione del veicolo [3].

L'ultima frontiera dell'elettrico sono tuttavia gli aerei: nei prossimi 10 anni gli investimenti porteranno a una radicale crescita degli aerei elettrici, sia adatti al trasporto di poche persone (i cosiddetti taxi a decollo verticale), sia quelli progettati per trasportare un centinaio di passeggeri, veri e propri aerei a breve e medio raggio. In questo ambito, in Europa si sta affermando

il progetto Spirit of Innovation della Rolls Royce, un aereo completamente elettrico con il pacco batterie a maggior densità di potenza mai raggiunta [4].



Fonte: Piano Nazionale Integrato Energia e Clima (dicembre 2019)

Figura 1.1: traiettoria della quota FER nel settore dei trasporti

La sempre maggiore considerazione sull'elettrico ha portato l'Europa, mediante la direttiva 2018/2001, detta anche Red II, a stabilire per i fornitori di prodotti energetici un aumento fino al 14% della quota di energia elettrica prodotta da rinnovabile entro il 2030, mentre come si evince dal grafico di figura 1.1, il piano italiano (PNIEC) è ancora più ambizioso e porta il valore dal 14% al 22% [8].

La produzione elettrica da fonte rinnovabile, contrariamente a quella da fonti fossili che sono sempre disponibili, ha la caratteristica di dipendere indissolubilmente dalla disponibilità e dalla costanza della fonte rinnovabile utilizzata (vento, acqua, sole).

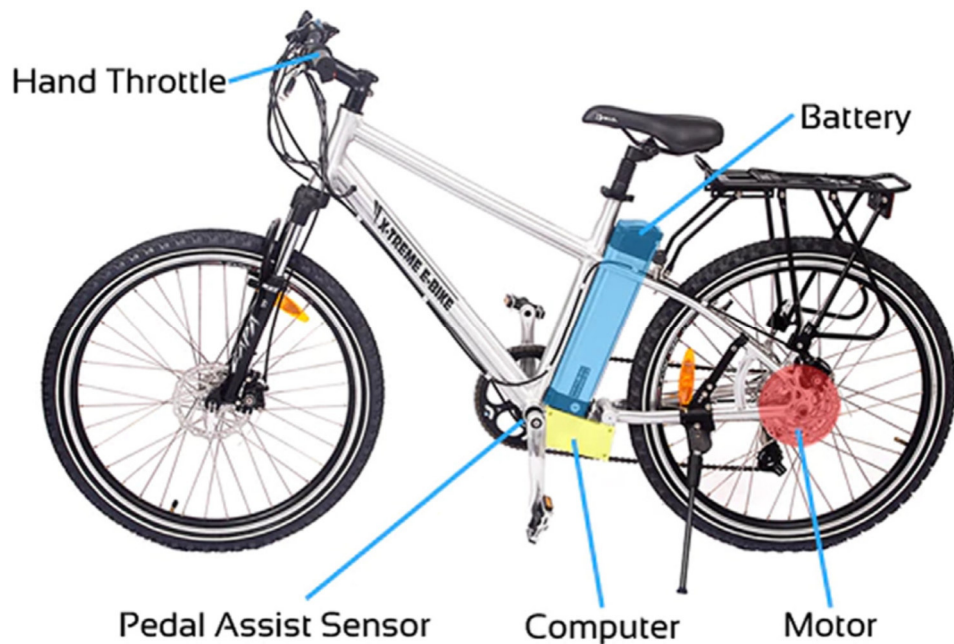
In assenza di accumulatori, è dunque necessario che l'energia elettrica prodotta venga anche immediatamente consumata, motivo per cui a questo aumento di produzione da rinnovabile si deve accompagnare un aumento dell'utilizzo di veicoli elettrici che possano farne uso.

E se ancora molte automobili elettriche sono caratterizzate da prezzi piuttosto alti e non sono adeguatamente supportate da una logistica adeguata (scarsa presenza di colonnine elettriche ed elevati tempi di ricarica), l'acquisto di una bicicletta elettrica che consenta rapidi spostamenti in città è qualcosa di accessibile alla stragrande maggioranza dei consumatori. Nel presente capitolo si tratterà dei vari tipi di bici elettriche, con un focus particolare sulle mountain bike da competizione, e si discuterà delle batterie al momento più richieste sul mercato, quelle agli ioni di litio.

## 1.1 BICICLETTE ELETTRICHE

L'utilizzo di biciclette elettriche ha subito un considerevole aumento nel recente periodo, a causa della loro maneggevolezza che permette di muoversi agilmente nei sempre più intasati centri abitati. Inoltre, il costo di una bicicletta elettrica è sensibilmente inferiore rispetto a quello di altri veicoli elettrici ed in molti paesi non sono richieste patenti di guida speciali per questo tipo di veicolo, né assicurazioni di alcun tipo. A tutto questo si aggiunge il basso costo di manutenzione [2].

Le bici elettriche si possono classificare in tre grandi macrogruppi: elettriche pure, elettriche a pedalata assistita (dette anche pedelec, di cui si presenta un esempio in figura 1.2) e biciclette in grado di espletare entrambe le funzioni precedenti. In particolare, nella pedelec, il motore elettrico non si attiva fin tanto che il sensore di pedalata non avverte che il conducente ha cominciato a pedalare e può fornire una potenza nominale di 250 W.

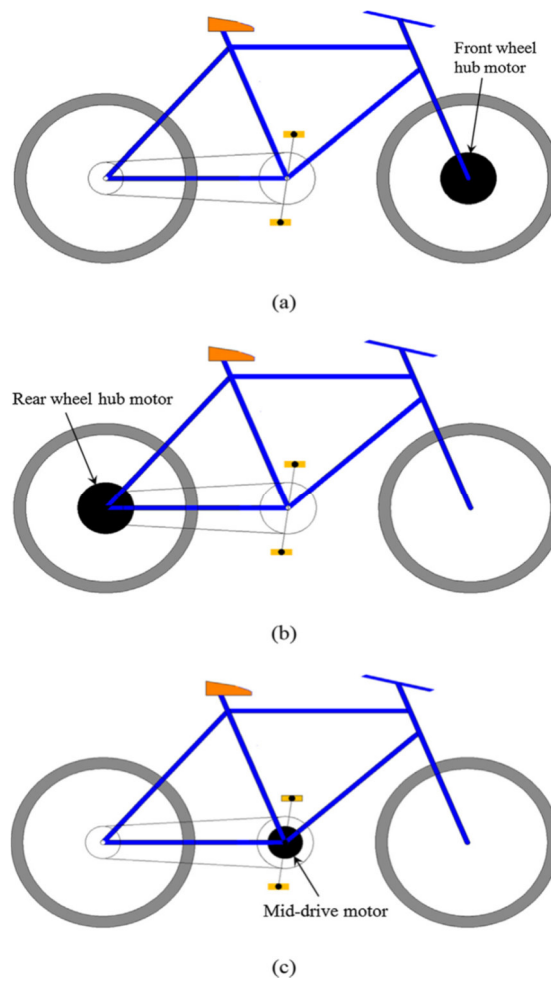


*Figura 1.2: esempio di pedelec. Pacco batterie (in blu) montato in posizione intermedia. Battery management system (BMS) in giallo sotto al pacco batterie. Motore su ruota posteriore.*

I motori elettrici per biciclette sono del tipo a corrente continua, divisi in due categorie: brushed DC o brushless DC.

Il primo è sicuramente più robusto ed economico del secondo, ma è anche più pesante, rumoroso, e richiede una manutenzione più impegnativa [2]. Il brushless ha un peso ridotto, e dimensioni minori, il che lo rende utile per poter progettare biciclette piuttosto compatte e leggere, ma richiede una maggiore attenzione nel controllo e un costo di produzione maggiore.

La posizione del motore determina l'esistenza di tre diversi tipi di configurazione. Si può trovare sulla ruota davanti, su quella dietro o in una posizione intermedia, come illustrato in figura 1.3.



*Figura 1.3: differenti posizionamenti del motore*



Il posizionamento sulla ruota anteriore comporta dei vantaggi nella manutenzione, poiché il motore può essere facilmente installato e disinstallato. Inoltre, le bici con motore anteriore presentano un miglior bilanciamento del peso. Tuttavia, questa configurazione può portare a slittamento della ruota anteriore nel caso di movimento su terreni particolarmente scivolosi o con forti pendenze e in generale sono in grado di sviluppare una potenza minore rispetto al corrispondente motore montato sulla ruota posteriore.

Un montaggio in ruota posteriore migliora il comportamento a slittamento, ma causa problemi di ingombro e di bilanciamento ben maggiori.

Montare invece il motore in posizione intermedia porta ai migliori risultati per quanto riguarda il bilanciamento. Consentono inoltre un'agevole rimozione di entrambe le ruote e ingombri minori rispetto ai due casi precedenti, a fronte di un costo maggiore [2].

### **Mountain bike elettriche da competizione**

Negli ultimi anni hanno riscosso sempre maggiore importanza le gare in e-bike, ovvero competizione sportive in cui i ciclisti, professionisti o solamente agonisti, si cimentano in sfide di velocità, resistenza e abilità tecnica su circuiti più accidentati di un circuito ciclistico tradizionale, prevalentemente sterrati e con elevate pendenze.

In queste gare sono ammesse solamente biciclette a pedalata assistita, con potenza nominale erogabile non superiore a 250 W e alimentazione del motore progressivamente ridotta all'aumentare della velocità e poi interrotta al raggiungimento dei 25 km/h [7].

Per partecipare a questo genere di competizioni, gli atleti sfruttano biciclette di altro tipo rispetto a quelle ordinariamente utilizzate per il trasporto in città, ovvero le e-bike da competizione, come in figura 1.4.

Si tratta di un veicolo decisamente più performante sia per quel che concerne la parte meccanica (ad esempio telaio in carbonio e freni a disco idraulici), sia per l'elettronica di potenza e di controllo: ne sono un esempio i 4 differenti livelli di potenza di supporto a seconda che si voglia mantenere un'alta autonomia oppure ci si stia cimentando in una guida sportiva, e motori elettrici più leggeri e tecnologicamente avanzati di quelli per normali bici da città e in grado di fornire coppie elevate per vincere le grandi pendenze di un circuito montano.



*Figura 1.4: mountain ebike da competizione*

Da non sottovalutare anche il basso peso di questi veicoli, dovuto principalmente alla grande leggerezza del telaio e allo snellimento del pacco batterie, solitamente posto nella canna del veicolo, e del motore.

## 1.2 BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Tra tutte le batterie presenti sul mercato, le batterie agli ioni di Litio sono senza dubbio le più performanti per quanto riguarda l'alta densità di energia, l'alto numero di cicli di carica e scarica e il basso livello di auto scarica in condizioni di riposo, il che le rende adatte sia ad applicazioni stazionarie che applicate alla mobilità [9]. Il principio di funzionamento è illustrato nella figura 1.5:

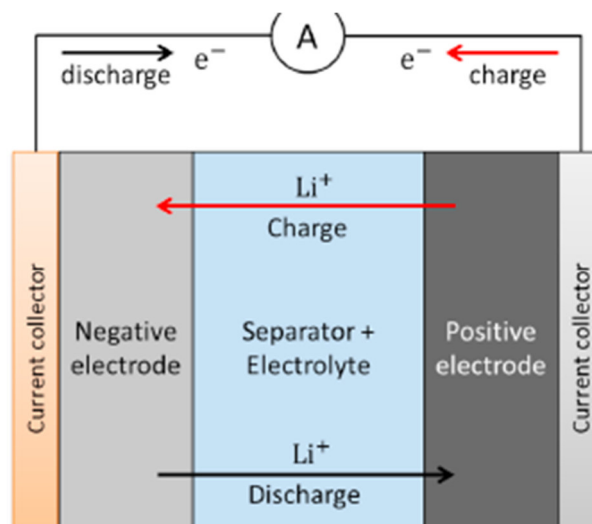


Figura 1.5: principio di funzionamento di una batteria agli ioni di Litio

Esse fanno parte della categoria delle batterie secondarie, ovvero di quelle batterie nelle quali le reazioni di ossidazione e riduzione che permettono la conversione di energia chimica in elettrica sono invertibili, consentendo la riconversione di energia in senso opposto.

Dalla figura si possono notare cinque componenti principali: il cuore della batteria sono l'elettrodo negativo (anodo), quello positivo (catodo) e il separatore posto tra i due. Alle due estremità stanno i collettori di corrente, tipicamente in rame il negativo e in alluminio il positivo.

Anodo e catodo sono di solito costituiti dei cosiddetti "materiali di intercalazione" come ad esempio la grafite, che hanno il compito di ospitare gli ioni di Litio. Il separatore, posto tra i due elettrodi, consente il trasporto degli ioni, precludendo invece il passaggio diretto degli elettroni da un polo all'altro. Tutta la batteria è immersa in una soluzione salina non acquosa denominata elettrolita, che ha il compito di favorire il movimento degli ioni di Litio da un elettrodo all'altro.

Durante la carica, la corrente immessa nella batteria consente agli ioni positivi di Litio di migrare dal catodo all'anodo, portando alla migrazione degli elettroni nella stessa direzione passando per il circuito secondario costituito dai due collettori di corrente. Si hanno dunque un processo di ossidazione al catodo e di riduzione all'anodo.

Quando invece l'energia è richiesta alla batteria si ha la scarica, durante la quale ioni ed elettroni seguono il percorso inverso, (dall'anodo al catodo) generando corrente [9].

Al fenomeno di generazione di potenza utile si accompagna inevitabilmente la presenza di fenomeni dissipativi dovuti alle inefficienze interne alle batterie, che si manifestano sotto forma di produzione di calore.

Sono due i modelli fondamentali per poter caratterizzare questa produzione in una batteria agli ioni di Litio: il modello termico, o a parametri concentrati, e il modello elettrochimico.

Il primo è un modello che analizza la batteria come una scatola chiusa in grado di produrre calore, indipendentemente dai fenomeni elettrochimici presenti al suo interno. La temperatura della batteria viene assunta uniformemente costante lungo la stessa e la sua variazione viene determinata a partire dalle reazioni, dalle variazioni di capacità termica del sistema, dai cambiamenti di fase, dal lavoro elettrico e dal trasferimento di calore in ambiente [10].

Un'equazione semplificata, ottenuta dallo studio completo della batteria eseguito da Bernardi [11] consente di raggiungere una buona approssimazione del comportamento termico della batteria per calcolarne la potenza termica generata:

$$\dot{q} = I(V - E_{OCV}) + IT \cdot \frac{\partial E_{OCV}}{\partial T} \quad (1)$$

in cui  $I$  è la corrente di scarica,  $V$  è il potenziale della batteria sotto carico,  $E_{OCV}$  è il potenziale a circuito aperto e  $T$  la temperatura della batteria. La differenza  $V - E_{OCV}$ , è chiamata sovrapotenziale ohmico, ed è la misura dei fenomeni irreversibili che si generano all'interno della batteria durante il suo funzionamento, come ad esempio perdite dovute a resistenze interne e limitazioni al trasferimento di massa durante carica e scarica.

La seconda parte dell'equazione è invece il calore entropico reversibile.

Per quanto riguarda il primo termine, il sovrapotenziale, esso può essere determinato ai vari stati di carica (SOC) in diversi metodi, come il metodo delle scariche pulsate intermittenti o mediante la determinazione dell'impedenza elettrochimica (EIS) [12]. Questo termine, moltiplicato per la corrente  $I$  che attraversa la batteria è denominato calore di polarizzazione, parte preponderante delle perdite sotto forma di calore generato dalla batteria, ed è sempre positivo.

Il calore di polarizzazione si compone di:

1. Polarizzazione ohmica, la quale causa la caduta di voltaggio quando si collega la batteria ad un circuito che porta alla dispersione di una parte dell'energia in calore.
2. Polarizzazione di attivazione, che è quella che guida le reazioni elettrochimiche all'interfaccia elettrodo-elettrolita
3. Polarizzazione di concentrazione, derivante dalla differenza di concentrazione all'interfaccia dovute al moto degli ioni [13].

Il termine reversibile è legato alla derivata del potenziale a circuito aperto rispetto alla temperatura chiamato anche coefficiente di calore entropico (entropic heat coefficient o EHC) e può essere sia positivo che negativo. Prendendo, ad esempio, la scarica della batteria, un valore negativo del termine entropico indicherà un processo esotermico e quindi a rilascio di calore, poiché per convenzione durante la scarica la corrente è negativa. Al contrario, un valore positivo sempre durante la scarica starà a significare che la batteria sta assorbendo calore e il processo sarà dunque endotermico [10].

Il modello elettrochimico è invece un modello più preciso, tenente conto dei fenomeni chimici reali occorrenti all'interno della batteria. Per poterlo determinare è necessaria la conoscenza di un elevato numero di parametri propri della batteria stessa, come il raggio delle particelle migranti, la massima concentrazione di Litio ottenibile agli elettrodi e quella iniziale, conduttività e diffusività degli elettrodi... [14].

Un modello elettrochimico largamente utilizzato è il modello P2D (pseudo bidimensionale) usato ad esempio da Panchal [14] e da Torchio [15], che combina le caratteristiche di un modello elettrochimico base con la conservazione della carica e le equazioni di trasferimento del calore per poter calcolare il campo di temperatura lungo la batteria.



### 1.3 GESTIONE TERMICA PER BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Per far sì che il pacco batterie possa rendere al meglio e che possa sopportare il maggior numero possibile di cicli di carica e scarica è fondamentale controllare costantemente la temperatura e far sì che, per quanto riguarda le batterie agli ioni di Litio, essa rimanga nel range 20-40°C [6].

Diventa fondamentale un buon sistema di Thermal Management, per far sì che, durante la carica e la scarica, la temperatura del pacco non aumenti oltre i limiti.

Altro elemento da tenere in considerazione è l'uniformità delle temperature dei vari moduli all'interno del pacco, poiché in caso di disuniformità, ogni modulo verrà scaricato in modo diverso ad ogni ciclo, portando ad un peggioramento delle prestazioni dell'intero pacco. Si consideri, inoltre, che la differenza di temperatura massima tra due unità dello stesso pacco batterie non deve superare i 5°C [16]. In ogni caso, in condizioni operative ottimali, ovvero in assenza dei fenomeni appena descritti, la USABC (United States Advanced Battery Consortium) prevede un funzionamento continuativo di almeno 10 anni per questo tipo di batterie [18].

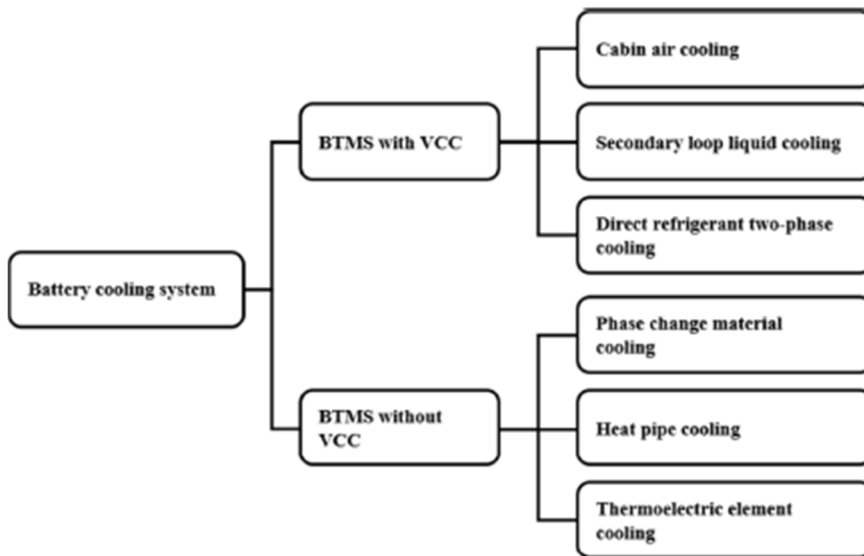
Altra possibile conseguenza di un mancato controllo della temperatura durante la scarica è il “thermal runaway”, fenomeno in cui l'elevata temperatura porta ad una serie di reazioni esotermiche violente, le quali in brevissimo tempo conducono ad un degrado irreversibile del modulo e

quindi alla necessità di una sua sostituzione o peggio all'esplosione del modulo stesso, con conseguente generazione di fiamme e diffusione di gas nocivi in aria [18].

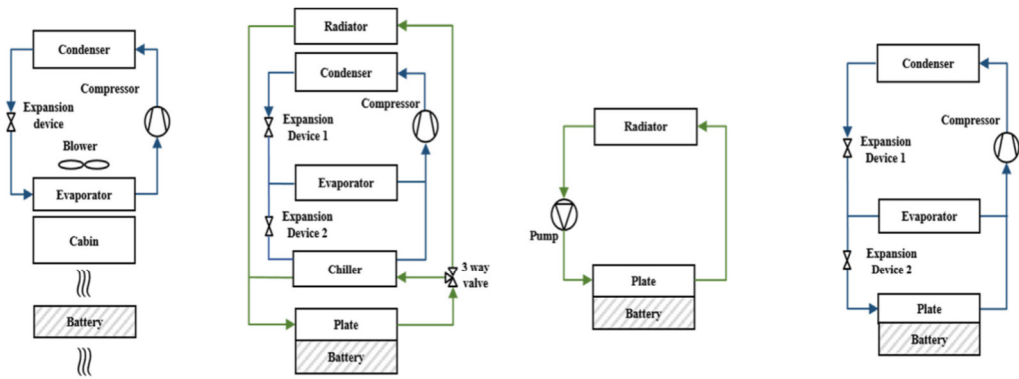
Diverse sono le soluzioni attualmente in uso per gestire il raffreddamento del pacco batterie durante il funzionamento dei veicoli elettrici e diversi anche i modi di classificarli. Ad esempio possono essere divisi a seconda del mezzo utilizzato per raffreddare (aria, liquido o PCM, ovvero phase change material); un altro criterio è il distinguo tra sistemi attivi e passivi: nel caso dei sistemi passivi ci si affida unicamente all'ambiente esterno per raffreddare, come in un normale raffreddamento ad aria. Il raffreddamento attivo classico si ha nel caso di raffreddamento a liquido in convezione forzata.

Si può infine distinguere tra raffreddamento diretto ed indiretto, a seconda che il mezzo utilizzato per raffreddare sia posto in contatto diretto con il pacco batterie oppure no. Gli schemi di impianto relativi a questi differenti sistemi di raffreddamento sono indicati in figura 1.7.

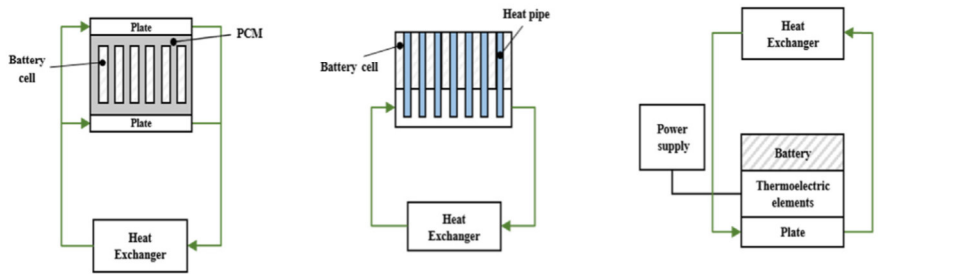
Nel caso particolare delle automobili elettriche è possibile distinguere tra sistemi che utilizzano il ciclo a compressione di vapore (figura 1.6) legato al condizionamento dell'abitacolo per raffreddare anche il pacco batterie e quelli che non lo usano. La classificazione qui effettuata sarà quella legata al tipo di mezzo di raffreddamento utilizzato, ognuna richiedente un diverso impianto come in figura 1.7.



*Figura 1.6: classificazione dei thermal management system in base all'utilizzo del VCC per automobili elettriche*



(a) Cabin air cooling system (b) Secondary loop liquid cooling system (c) Radiator liquid cooling system (d) Direct refrigerant two-phase cooling;



(e) Phase change material cooling system (f) Heat pipe cooling system (g) Thermoelectric element cooling system

Figura 1.7: schemi d'impianto dei vari sistemi di raffreddamento

### 1.3.1 RAFFREDDAMENTO CON ARIA

Il primo sistema da analizzare è quello dell'air cooling, che è il più tradizionale e tutt'ora uno dei più usati in applicazioni commerciali a causa del basso costo di produzione e di manutenzione, comprese le automobili elettriche: ad esempio la Toyota Prius invia direttamente l'aria condizionata proveniente dall'abitacolo al pacco batterie per ottenerne il raffreddamento [18].

Possono essere utilizzate sia la convezione forzata, come in questo caso, che la convezione naturale, la quale però è consigliata solo per applicazioni a bassa densità di potenza, essendo il coefficiente di scambio termico convettivo naturale molto più basso del corrispondente per la convezione forzata.

Negli ultimi anni, gli sforzi di investimento si sono concentrati sull'ottimizzazione parametrica, sulla struttura geometrica e sullo sviluppo del modello termico [18]. In ogni caso, anche nel caso di convezione forzata e quindi di introduzione di un ventilatore, a causa della scarsa conduttività e capacità termica dell'aria, sarà necessaria un'elevata portata della stessa per ottenere un sufficiente raffreddamento del pacco batterie, il che porta ad elevati consumi da parte del ventilatore. Inoltre, per riuscire ad ottenere un buon raffreddamento, i moduli dovranno essere sufficientemente distanziati l'uno dall'altro, il che porterà a non poter inserirne un numero sufficientemente alto e quindi a un sottodimensionamento del pacco batteria e ad una riduzione della potenza.

### 1.3.2 SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO A LIQUIDO

Questo è un sistema più adatto del precedente a veicoli di potenza maggiore, poiché riesce a superare le problematiche del raffreddamento ad aria riguardanti problemi di ingombro della batteria e l'eccessiva portata d'aria di raffreddamento [19]. Il raffreddamento a liquido inoltre può arrivare ad un'efficienza 3500 volte superiore a quella del raffreddamento ad aria, oltre a ridurre decisamente il rumore dovuto alla presenza di un ventilatore che gestisce elevate portate d'aria [17].

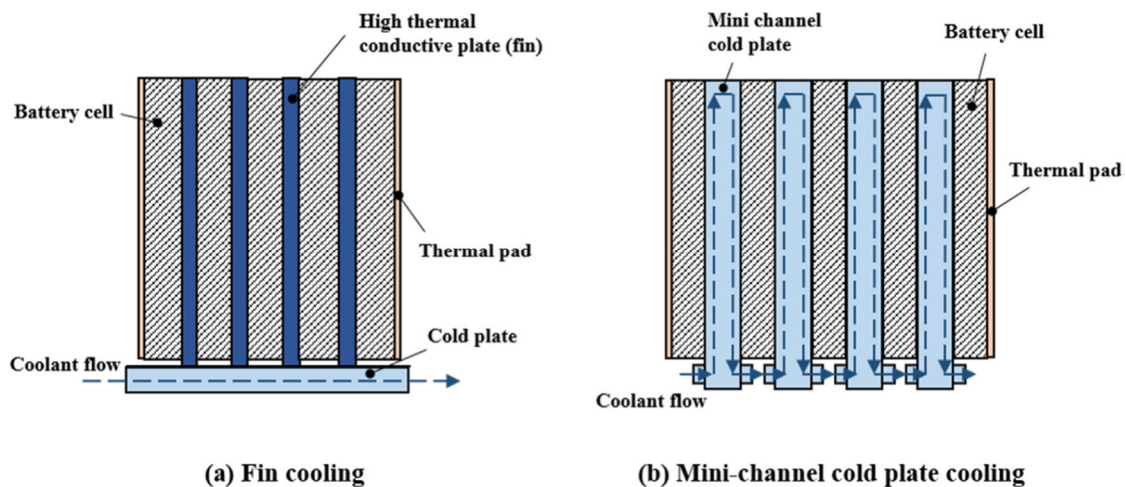


Figura 1.8: schema dei due tipi di raffreddamento a liquido

I moduli del pacco batteria sono a contatto con una serie di cold plates in cui scorre il liquido di raffreddamento, il cui moto è controllato da una valvola a tre vie che si aziona a seconda della richiesta di raffreddamento:

se quest'ultima è alta, il liquido di raffreddamento verrà inviato al chiller, dove verrà raffreddato dal refrigerante.

Se invece la richiesta di raffreddamento dovesse essere bassa e se la temperatura ambiente fosse minore di quella del liquido, sarà sufficiente per quest'ultimo scambiare con l'aria esterna. Il sistema è certamente più efficiente del raffreddamento ad aria, ma decisamente più complesso e questo porta a un peso superiore dell'apparato, e a un costo maggiore di produzione e manutenzione [19].

Come mostrato in figura 1.8, ci sono due tipi possibili di sistema di raffreddamento e di trasporto del calore: nel fin cooling sono presenti una serie di alette termosaldate al cold plate principale e poste a contatto con il liquido di raffreddamento. Sono dunque le alette ad assorbire il calore e trasportarlo al cold plate principale che poi lo scarica in ambiente.

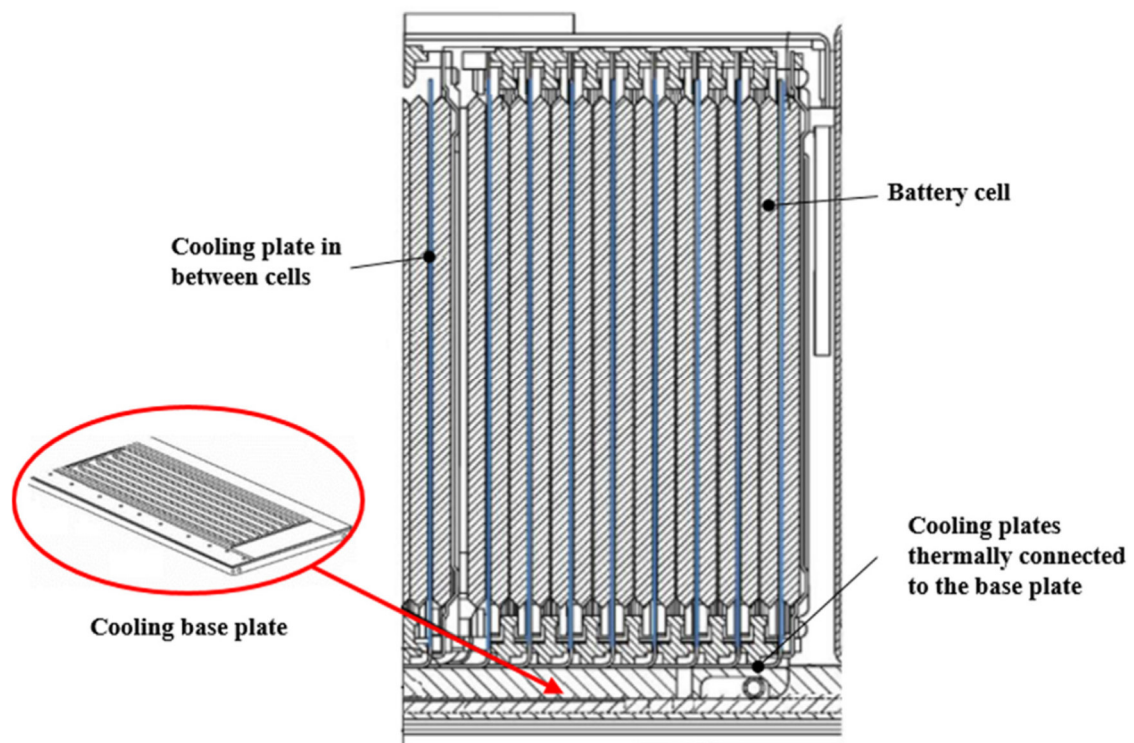
Il vantaggio di questo metodo è che può redistribuire i picchi di calore grazie all'elevata conduttività delle alette, equilibrando la temperatura del pacco, ma d'altra parte, man mano che il liquido avanza lungo la cold plate perde capacità di raffreddamento poiché la differenza di temperatura tra il liquido e le alette diminuisce sempre di più [19].

Nel mini-channel cold plate cooling vengono invece posti fra i moduli del pacco dei piccoli cold plates, ridimensionando così lo svantaggio di un sistema ad alette tradizionali ed inviando contemporaneamente il liquido di raffreddamento ad ogni cold plate. Tuttavia questo metodo richiede che i canali posti fra i moduli siano piuttosto lunghi e stretti, il che richiede

un'elevata pressione da parte del corpo pompa elettrico e dunque un'elevata quantità di potenza dissipata per far circolare il fluido.

Uno scambiatore relativamente nuovo è quello che coinvolge il cambiamento di fase del liquido di raffreddamento (figura 1.9) e consiste nell'aggiunta di un evaporatore nel pacco batterie in parallelo con l'evaporatore utilizzato per l'aria condizionata. Le batterie nel pacco sono connesse attraverso alette ad alta conduttività, connesse a loro volta allo scambiatore aggiuntivo. È presente inoltre un sistema d'espansione aggiuntivo, necessario a controllare l'afflusso di refrigerante nel secondo evaporatore per poter regolare la temperatura del pacco [19].





*Figura 1.9: schema dello scambiatore con liquido bifase*

Grazie a questo sistema si ha l'eliminazione del chiller e del circuito del liquido di raffreddamento, e quindi un peso totale minore, guadagnando in compattezza. Allo stesso tempo si usa direttamente il calore latente di evaporazione del refrigerante, oltre al fatto che durante l'evaporazione la temperatura rimane costante, permettendo dunque un ottimo controllo dello stato termico del pacco batterie e un ottimo equilibrio del campo di temperatura lungo tutto il cold plate di raffreddamento.

D'altro canto, poiché entrambi gli evaporatori sono connessi allo stesso circuito di refrigerazione, questo può causare problematiche nel caso in cui

ci sia una grossa differenza di raffreddamento richiesta tra il sistema di aria condizionata e la batteria (nel caso di un'autovettura), portando ad un peggioramento del comfort termico in abitacolo dovuto a un eccessivo raffreddamento, poiché la priorità deve essere data alla batteria. Inoltre, un sistema come questo può portare ad elevati dispendi energetici dato che il compressore deve operare indipendentemente dall'utilizzo o meno dell'aria condizionata [19].

Il sistema ad heat pipe più recente tuttavia, è quello in cui il movimento continuo è assicurato unicamente dalle differenze di pressione interne al sistema, senza l'ausilio di un sistema esterno e quindi senza utilizzare ulteriore energia per la circolazione.

Pur essendo un sistema piuttosto interessante sotto molti punti di vista, come la geometria piuttosto variabile, la compattezza e il basso costo di manutenzione, non viene attualmente utilizzato per le principali applicazioni di BTMS dei veicoli elettrici a causa della bassa efficienza, dettata dall'aggiunta della resistenza di contatto dovuta all'introduzione di uno scambiatore interposto tra liquido di raffreddamento e corpo batterie, il quale porta anche ad una scarsa area di contatto. Il sistema viene comunque usato nei BTMS di altri tipi di applicazioni con buoni risultati [19].

### 1.3.3 SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO CON ELEMENTO TERMoeLETTRICO

Le applicazioni termoelettriche si possono dividere in due filoni principali: uno è il generatore termoelettrico basato sull'effetto Seebeck per convertire calore in elettricità sfruttando calore di scarto, mentre l'altro è il raffreddamento termoelettrico (TEC), basato sull'effetto Peltier, in grado di eseguire l'azione opposta a quella del generatore. Quest'ultimo è già usato nel raffreddamento delle cabine delle auto elettriche e nel raffreddamento dei sedili di auto di lusso.

Il TEC si compone di un semiconduttore di tipo p e di uno di tipo n, alternati l'uno all'altro e con fissate alle estremità due strati ceramici e sfrutta l'effetto Peltier per generare un flusso di calore tra i due diversi semiconduttori quando la corrente attraversa le celle formate dai semiconduttori stessi. Per utilizzarla per il raffreddamento è sufficiente porre il lato freddo verso il pacco batterie e quello caldo verso il pozzo freddo, che può essere aria esterna o un liquido intermedio, come in figura 1.10.

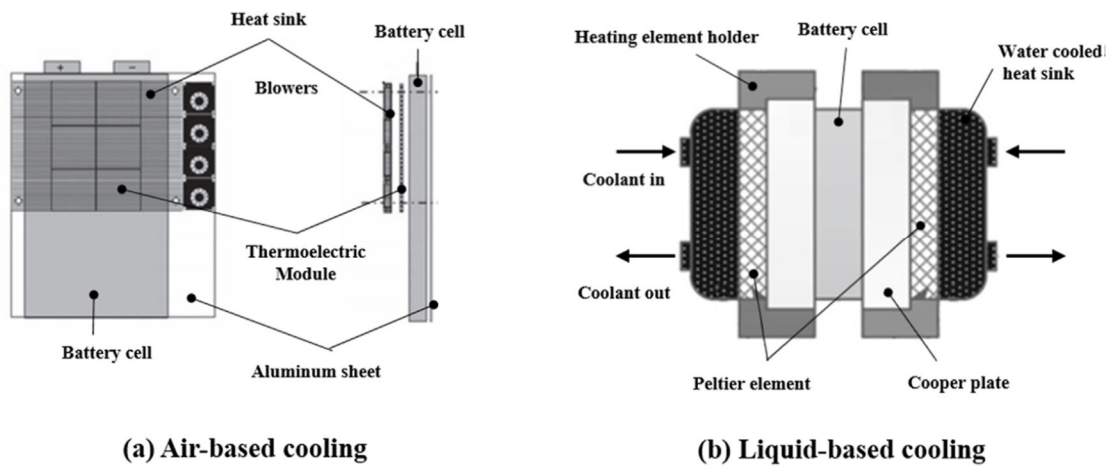


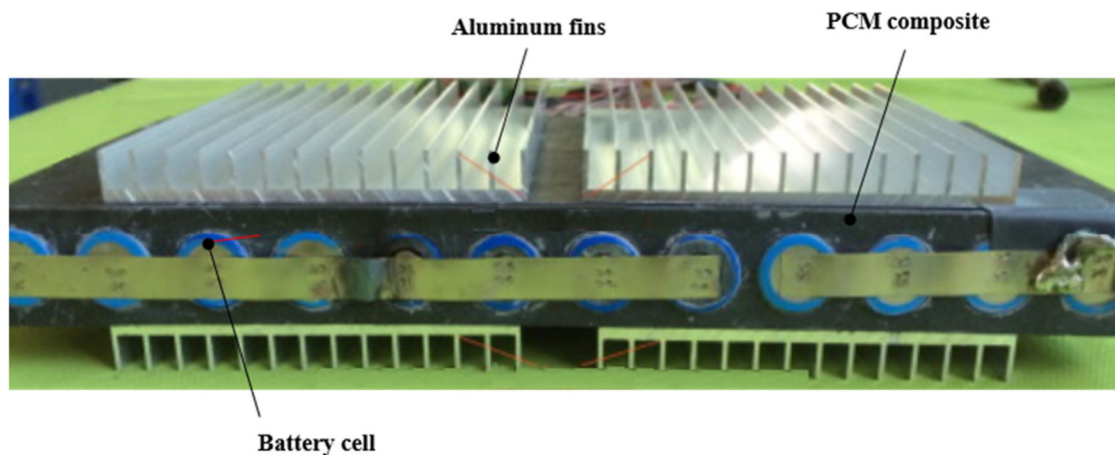
Figura 1.10: schema di un sistema TEC con scarico calore in aria (a) o in liquido intermedio (b)

Il sistema può funzionare sia per raffreddare le batterie che per preriscaldarle nel caso di temperature esterne troppo rigide, semplicemente invertendo la direzione della corrente continua di alimentazione. È a basso costo di mantenimento, scarso peso, alta affidabilità e ampio range di temperature di utilizzo; tuttavia a causa della scarsa efficienza dell'effetto Peltier, al momento non ci sono applicazioni funzionanti per quanto riguarda il raffreddamento di batterie per veicoli elettrici [19].

#### 1.3.4 SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO PER LA GESTIONE DEI PICCHI DI POTENZA

Si trattano ora i phase change materials (PCM) e i liquidi basso bollenti, materiali in grado di accumulare e rilasciare grandi quantità di calore mediante il proprio cambiamento di fase, senza il consumo di energia e adatti al contenimento di picchi di potenza termica.

Come mostrato in figura 1.11, nel primo caso, i moduli del pacco sono direttamente posti in contatto con il PCM (in questo caso un solido composito). Ci sono anche due piatti posti o sopra e sotto, oppure ai lati del PCM per rilasciare il calore accumulato da quest'ultimo.



*Figura 1.11: sistema di raffreddamento a PCM con scambiatore alettato per lo smaltimento del calore*

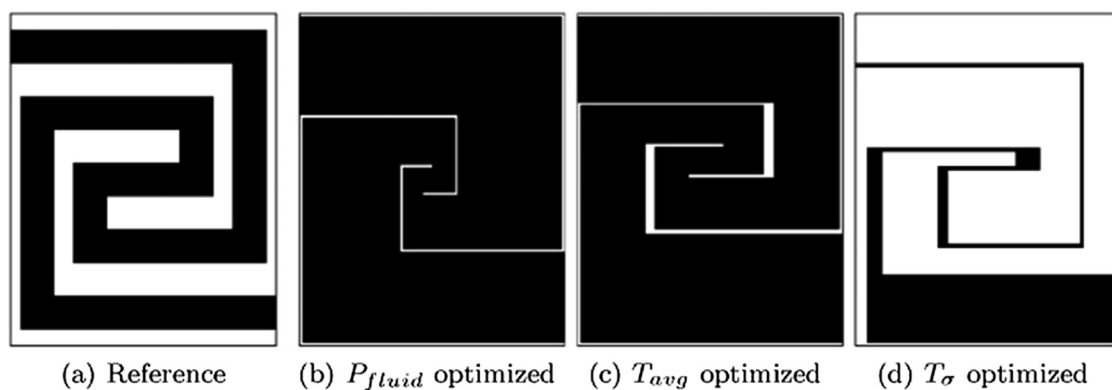
È fondamentale in questo campo di applicazione, specialmente per un PCM (il quale cambia la sua fase da solido a liquido), calcolare in maniera ottimale la massa di materiale da utilizzare, per evitare appesantimenti dell'intero sistema di raffreddamento. Altrettanto fondamentale è la scelta del PCM adatto all'applicazione: esso dovrà ovviamente presentare un elevato calore latente, alta capacità termica e alta conduttività termica.

Inoltre, la temperatura di cambio fase dovrà essere compatibile con le temperature di utilizzo standard del pacco batterie. Ulteriore importante caratteristica dovrà essere la stabilità chimica e la non tossicità, il che rende la paraffina un materiale abbastanza appetibile per questo tipo di applicazioni, considerando tuttavia che, come in molti altri PCM attualmente in studio, essa presenta uno scarso valore di conduttività termica, che la rende inadatta ad applicazioni con grandi richieste di potenza in tempi brevi. Gli studi attuali si stanno dunque concentrando sulla possibilità di aumentare la conduttività termica di questi materiali mediante ad esempio l'aggiunta di materiali porosi come la grafite espansa o nanopolvere di carbonio [19].

Il secondo sistema basato sul cambiamento di fase è quello dell'ebollizione, in cui un liquido entra in intimo contatto con il pacco batterie, bollendo non appena la temperatura raggiunge quella del cambiamento di fase [18].

Nel 2013 Bandhauer and Garimella misero a punto a un sistema di ebollizione (figura 1.12) in cui il fluido r134a fluiva attraverso piccoli

canali attorno al corpo scaldante, evaporando e salendo poi per differenza di densità al condensatore [20].



*Figura 1.12: ottimizzazione dei parametri di pressione e temperatura mediante dimensionamento dei canali di circolazione (in nero) dell'r134a all'interno dei cold plates*

Conseguentemente al loro lavoro si è iniziato a pensare a un BTMS basato sull'ebollizione di un materiale come il Novec 7000, un liquido dielettrico e basso bollente (temperatura di ebollizione di 34 °C) posto direttamente in contatto con le batterie e in grado di mantenerne la temperatura costantemente all'interno del range ottimale di utilizzo [18].

Abo Zahhad et al [21] hanno sperimentato un tipo di heat sink dotato di microcanali per far scorrere i fluidi di raffreddamento, con lo scopo di studiare le variabili principali che intervengono durante il raffreddamento

per ebollizione e di confrontare il comportamento di acetone, etanolo e Novec 7000.

Il risultato, nel caso del Novec con basse portate, ha condotto a un rapido smaltimento del calore mediante ebollizione del liquido, avvenuta molto rapidamente proprio a causa della scarsa quantità di Novec coinvolta nel raffreddamento, mentre aumentandone la portata si fatica a raggiungere il cambio di fase e il raffreddamento avviene per convezione forzata, riducendo le prestazioni.

In ogni caso, come si può notare in figura 1.13, il Novec è stato il liquido che meglio ha potuto asportare calore a causa della sua capacità di cambiare fase, soprattutto nel momento in cui la potenza termica emessa è aumentata (Fig. 1.13c), evidenziando come i liquidi basso bollenti siano potenzialmente uno straordinario sistema da applicare per un TMS.



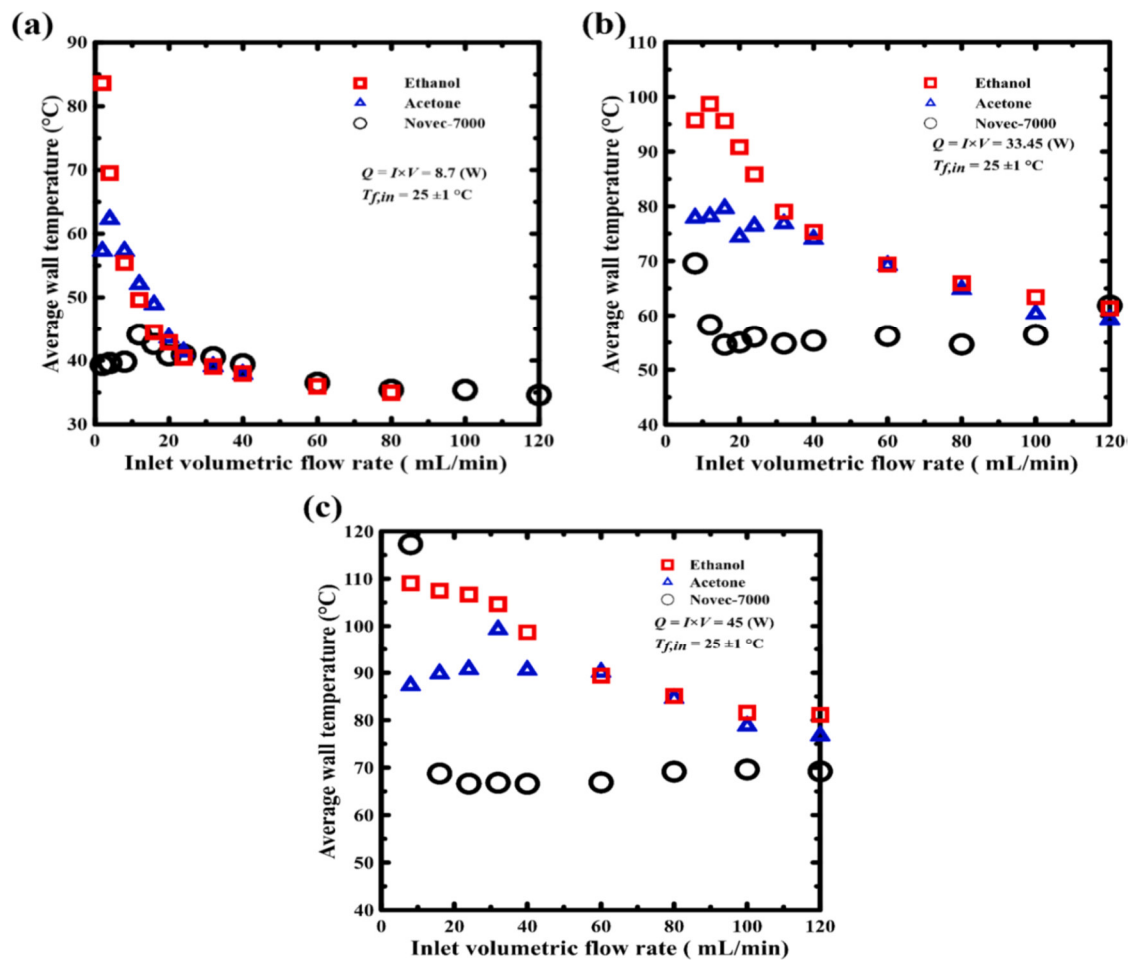


Figura 1.13: confronto della temperatura di parete di un heat sink con diversi flussi di potenza, ottenuta con raffreddamento mediante etanolo (quadrato rosso), acetone (triangolo blu) e Novec 7000 (cerchio bianco)

N. Wu, X. Ye, J. Yao et al. [22] hanno testato invece gli effetti del Novec su una batteria agli ioni di litio posta all'interno di un contenitore in policarbonato, riempito con questo liquido basso bollente e sottoposto a

scariche in corrente continua, utilizzando quattro termocoppie per monitorare la temperatura esterna del contenitore.

Le scariche delle batterie sono state effettuate a diversi C-rates, portando dunque la temperatura massima raggiunta a livelli differenti, valutandola con e senza la presenza del Novec 7000 all'interno dell'alloggiamento della batteria. I risultati dell'esperimento sono mostrati in figura.

È evidente dalla figura 1.14 la grande differenza raggiunta nei due casi per quanto riguarda la temperatura massima, con temperature che durante una scarica 4C si attestano attorno ai 36°C per la termocoppia 4 contro i 53°C raggiunti senza l'inserimento del Novec 7000. Si riduce anche il gap massimo di temperatura tra i diversi punti sulla superficie della batteria, come si può notare dal crollo che si ha dopo il punto di massimo attorno ai 3,5°C, dovuto al fatto che il liquido ha cominciato il processo del cambiamento di fase, assicurando, oltre che un buon mantenimento della temperatura, anche la capacità di mantenere uniforme tale temperatura lungo tutto il corpo batteria stesso.

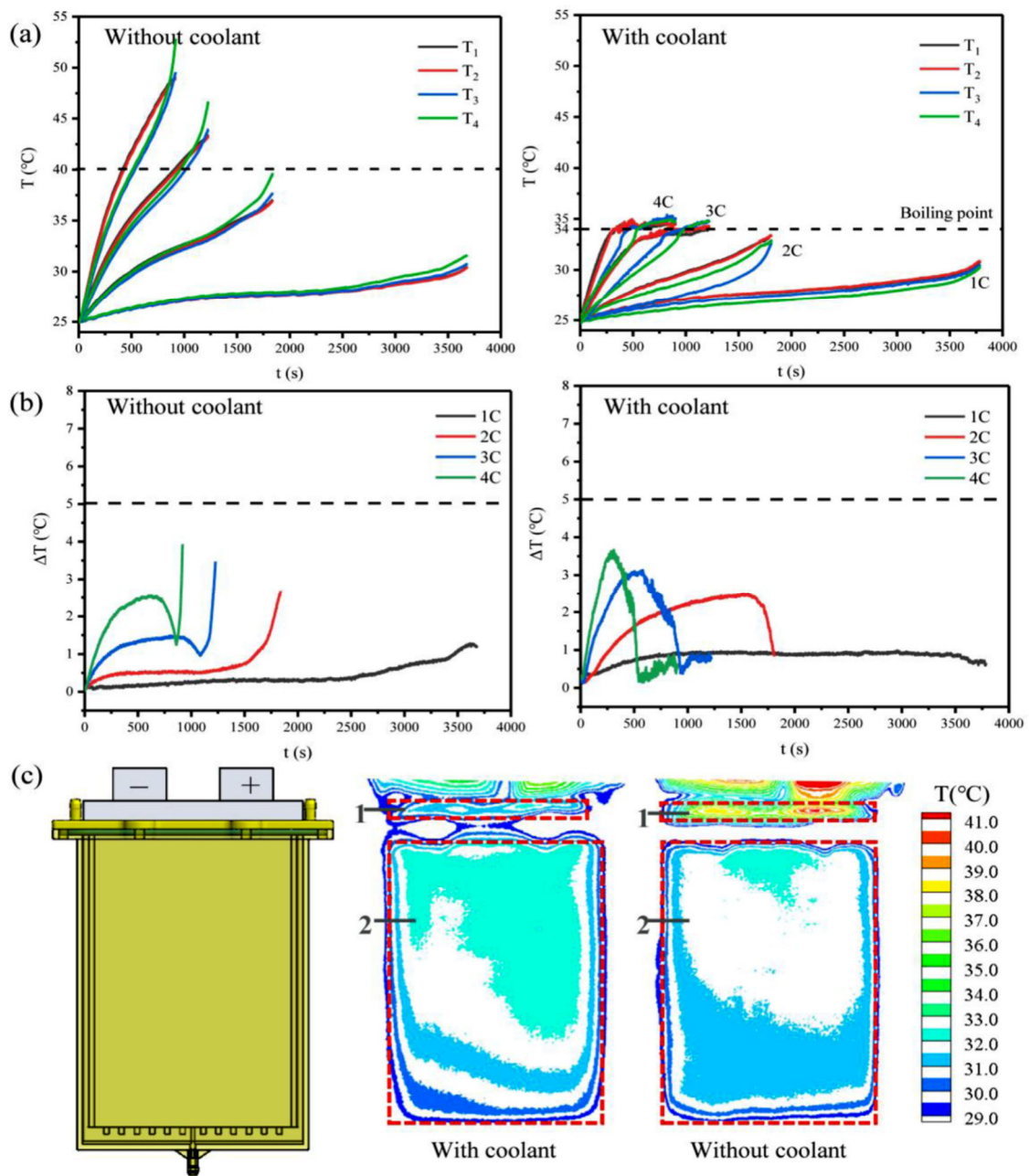


Figura 1.14: differenze nei picchi di temperatura con e senza Novec 7000 (a), differenza nella massima differenza di temperatura con e senza Novec 7000 (b) e mappa termica dell'alloggiamento della batteria (c)

## 2 MODELLAZIONE NUMERICA DELLA BATTERIA

---

L'obiettivo fondamentale della sperimentazione è la caratterizzazione dell'effetto di raffreddamento del Novec 7000 sulle batterie agli ioni di litio. La batteria utilizzata è una ENERpower LiFePo4 (batteria al litio – ferro – fosfato), modello HTCFR18650, con una capacità di 1800 mAh e un voltaggio nominale di 3,2 V. Un'immagine e le dimensioni sono esposte in figura 2.1 e 2.2. Il polo positivo della batteria è rappresentato unicamente dal coperchio superiore, mentre quello negativo è formato da tutto il resto del corpo della batteria (superficie laterale e di base).



*Figura 2.1: batteria LiFePo4 ENERpower 18650*

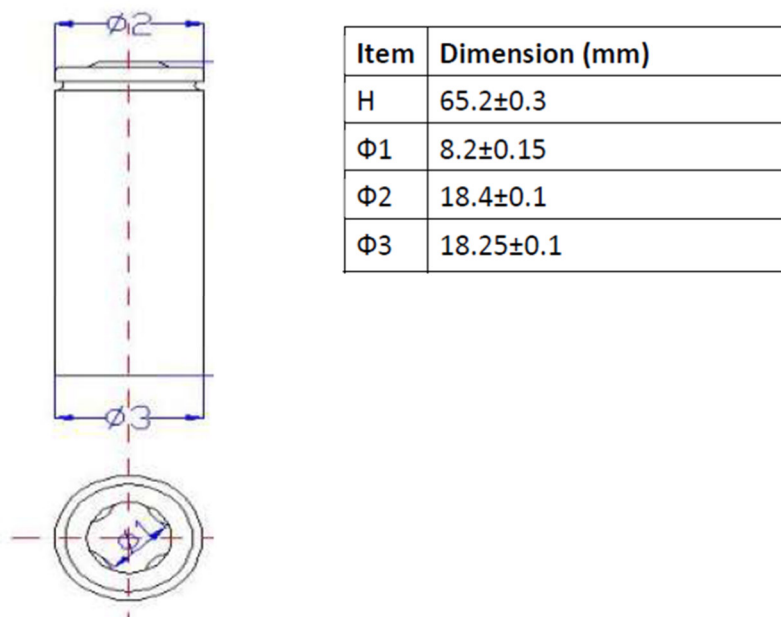


Figura 2.2: dimensioni della batteria LiFePo4 ENERpower HTCFR18650

Le caratteristiche fondamentali della batteria, riportate nella scheda tecnica, sono espone in figura 2.3. Particolare attenzione va rivolta alla corrente di scarica in corrente continua (CC) e al C-rate corrispondente, ovvero la velocità con cui la batteria viene scaricata, dipendente dall'entità della corrente stessa. Ad esempio, poiché la batteria in oggetto possiede una capacità di 1,8 Ah, applicandole una corrente di 1,8 A se ne otterrà la completa scarica in un'ora. Aumentare il C-rate significa richiedere una maggiore potenza alla batteria e conseguentemente scaricarla più rapidamente.

Nel nostro caso la massima corrente continua applicabile è di 5,4 A, pari a 3C (corrispondente ad un tempo di scarica totale di 20 minuti), mentre la

massima corrente di ricarica è di 1,8 A, pari a 1C. Il voltaggio di cut off è uguale a 2,5 V. Questo è il voltaggio a cui occorre porre fine alla scarica della batteria, per evitare danneggiamenti permanenti della stessa.

Fondamentale, inoltre, dal punto di vista del raffreddamento, è tenere a mente la temperatura massima a cui la batteria può operare senza rischio di incorrere in problematiche quali deterioramenti irreversibili o esplosioni. Il range di temperatura accettabile dal punto di vista della sicurezza durante la scarica va da -20°C a 60°C, mentre per la carica da 0°C a 55°C, anche se dal momento che la carica viene effettuata a 0,5C non si rischia di raggiungere temperature così alte.

I test vengono invece effettuati durante la scarica, prestando dunque attenzione a che la temperatura superficiale della batteria non oltrepassi il limite superiore del range.

### Major Technical Parameters

No.	Item	Standard	Note	
1	Standard Capacity	1800mAh	0.5C, (current value of 1600mA at 1C)	
2	Capacity Range	1700~1850mAh	0.5C	
3	Standard Voltage	3.2V		
4	Alternating Internal Resistance	≤ 40mΩ		
5	Charge Conditions	Cut-off Voltage	3.65±0.05V	Constant-current charge to 3.65V at 0.5C, constant voltage charge to stop until 0.01C mA
		Cut-off Current	0.01C	
6	Max. Charging Current	1.8A		
7	Discharge Cut-off Voltage	2.5V		
8	Standard Discharge Current	0.9A		
9	Fast Discharge Current	1.8A		
10	Max. Continuous Discharge Current	5.4A		
11	Pulse Discharge Current	10A, 5s		
12	Cycle Characteristic	1500 times (100% DOD)	The residual capacity is no less than 80% of rated capacity at 1C rate.	
		3000 times (80% DOD)		
		6000 times (50% DOD)		
13	Working Temperature	Charge: 0°C~55°C Discharge: -20°C~60°C		
14	Storage Temperature	-20°C ~ 45°C	Short-term storage (< 3 months)	
15	Battery Weight	42 g (Approx.)		

Figura 2.3: principali caratteristiche della LiFePo4 18650 ENERpower



## 2.1 MODELLO A PARAMETRI CONCENTRATI (LUMPED)

Si è utilizzato un modello numerico accreditato per caratterizzare termicamente la batteria, ovvero determinarne le temperature superficiali raggiunte e la potenza termica generata durante le varie scariche (0,5C, 1C, 2C, 3C).

Il modello in uso è a parametri concentrati (lumped battery) e sfrutta dunque l'equazione per la generazione di potenza basata sul potenziale a circuito aperto, già menzionata in precedenza:

$$\dot{q} = I(V - E_{OCV}) + IT \cdot \frac{\partial E_{OCV}}{\partial T} \quad (1)$$

Si è reso dunque necessario inserire all'interno del modello i file di testo con i valori del potenziale a circuito aperto e della sua derivata fatta rispetto alla temperatura, trovati per via sperimentale, oltre al valore della temperatura di riferimento. Il modello calcola poi la variazione del potenziale a circuito aperto con la temperatura con la seguente formula:

$$E_{OCV}(SoC, T) = E_{OCV}(SoC, T_{ref}) + (T - T_{ref}) \cdot \frac{\partial E_{OCV}}{\partial T} \quad (2)$$

in cui T è la temperatura raggiunta dalla superficie della batteria e lo SoC è lo state of charge (stato di carica della batteria) e si calcola come una percentuale, risultato del rapporto fra la quantità di carica della batteria a un tempo generico t e la sua carica massima:

$$SoC(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (3)$$

A questo potenziale di circuito aperto si sottraggono poi le perdite di voltaggio legate al carico cui è sottoposta la batteria per ottenere il reale potenziale di cella in condizioni operative:

$$E_{cell} = E_{OCV}(SoC, T) + \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc} \quad (4)$$

Le tre cadute di tensione sono, nell'ordine:

**$\eta_{ohm}$** : perdite dovute al sovrapotenziale ohmico e quindi dovute alle resistenze interne della batteria, e che aumentano in maniera direttamente proporzionale all'aumento della corrente di scarica:

$$\eta_{ohm} = \eta_{ohm1C} \cdot \frac{I_{cell}}{I_{1C}} \quad (5)$$

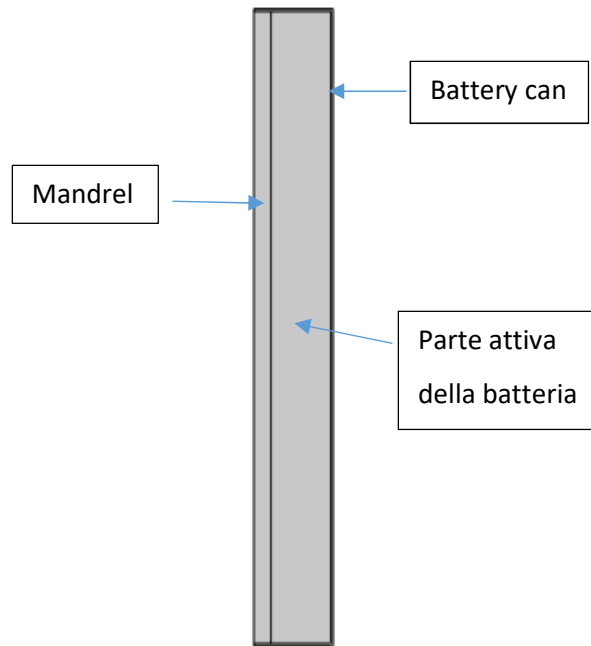
In cui  **$\eta_{ohm1C}$**  è il sovrapotenziale ohmico corrispondente ad una scarica di 1C, parametro richiesto come input dal sistema, così come era richiesta la corrente continua di scarica,  **$I_{cell}$**  e la corrente corrispondente alla velocità di scarica 1C,  **$I_{1C}$** .

**$\eta_{act}$**  : perdite dovute al sovrapotenziale di attivazione, dovute al necessario superamento dell'energia di attivazione (energia libera di Gibbs) da parte delle reazioni redox all'interno della batteria.

**$\eta_{conc}$**  : perdite dovute al sovrapotenziale di concentrazione (o di polarizzazione), legate alla differenza di polarizzazione di carica esistente tra l'elettrolita direttamente a contatto con l'elettrodo solido e quello più distante, in cui essa risulta inferiore. Proprio questa differenza porta ad una difficoltà nel passaggio degli ioni di litio e quindi un'ostruzione al passaggio di corrente.

Non conoscendo tuttavia il peso percentuale di queste tre perdite di tensione rispetto al totale che era stato evidenziato dalle prove sperimentali, si è preferito non considerare nel modello la seconda e la terza, imputando la caduta tra la tensione di circuito aperto e quella registrata nel caso in cui avviene la scarica unicamente alla resistenza ohmica, l'unica che poteva essere valutata sperimentalmente.

Come è possibile notare dalla figura 2.4, la batteria è schematicamente divisa in tre domini principali: l'anima interna (mandrel), il dominio rettangolare sulla sinistra in figura, la parte attiva della batteria, comprensiva degli elettrodi, del separatore e dei collettori di corrente (il dominio più grande sulla destra), e il rivestimento esterno in acciaio (battery can), una sottile striscia di circa 0,25 mm che circonda in figura la batteria su tre lati.



*Figura 2.4: schematizzazione di una batteria con modello 2d assialsimmetrico*

## 2.2 DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI GEOMETRICI DELLA BATTERIA

Era inoltre richiesta la determinazione di una serie di parametri iniziali, sia geometrici sia termici propri dei vari materiali costituenti gli elettrodi, i collettori di corrente e il separatore, così che poi si potesse calcolare per mezzo di una media pesata il coefficiente di conducibilità termica, il calore specifico e la densità del dominio della parte attiva della batteria, la sorgente di calore interna della batteria stessa durante la scarica, mediante le seguenti equazioni:

$$k_{T\_batt\_ang} = (k_{T_{pos}} \cdot L_{pos} + k_{T_{neg}} \cdot L_{neg} + k_{T_{poscc}} \cdot L_{poscc} + k_{T_{negcc}} \cdot L_{negcc} + k_{T_{sep}} \cdot L_{sep}) / L_{batt} \quad (6)$$

$$k_{T\_batt\_r} = L_{batt} / \left( \frac{L_{pos}}{k_{T_{pos}}} + \frac{L_{neg}}{k_{T_{neg}}} + \frac{L_{poscc}}{k_{T_{poscc}}} + \frac{L_{negcc}}{k_{T_{negcc}}} + \frac{L_{sep}}{k_{T_{sep}}} \right) \quad (7)$$

In cui  $k_{T\_batt\_ang}$  e  $k_{T\_batt\_r}$  sono rispettivamente la conducibilità termica in direzione angolare e radiale della parte attiva della batteria,  $L_{batt}$  che è lo spessore totale della parte attiva ottenute come media pesata delle conducibilità rispetto alle lunghezze di:

1. Elettrodo positivo (pos)
2. Elettrodo negativo (neg)
3. Collettore di corrente positivo (poscc)
4. Collettore di corrente negativo (negcc)
5. Separatore (sep)

E  $L_{batt}$  che è lo spessore totale della parte attiva.

$$\rho_{batt} = (\rho_{pos} \cdot L_{pos} + \rho_{neg} \cdot L_{neg} + \rho_{pos_{cc}} \cdot L_{pos_{cc}} + \rho_{neg_{cc}} \cdot L_{neg_{cc}} + \rho_{sep} \cdot L_{sep}) / L_{batt} \quad (8)$$

Con  $\rho_{batt}$  che la densità della parte attiva della batteria e i pedici che hanno lo stesso significato delle due equazioni precedenti.

$$C_{p\_batt} = (C_{p_{pos}} \cdot L_{pos} + C_{p_{neg}} \cdot L_{neg} + C_{p_{pos_{cc}}} \cdot L_{pos_{cc}} + C_{p_{neg_{cc}}} \cdot L_{neg_{cc}} + C_{p_{sep}} \cdot L_{sep}) / L_{batt} \quad (9)$$

In cui  $C_{p\_batt}$  è il calore specifico della parte attiva della batteria.

Per assicurare la maggior precisione e compatibilità possibile tra la modellazione numerica e le prove sperimentali, una delle batterie è stata aperta (fig. 2.3 e 2.4) e ne sono stati misurati gli spessori degli strati mediante microscopio ottico (fig 2.6), così da poter inserire nella sezione “parametri” i reali valori di spessore degli elettrodi, del separatore e dei collettori.

È stato dunque ricavato un campione sottile dal totale della parte attiva della batteria, il quale è stato poi bloccato con delle mollette per assicurare che gli strati rimanessero compatti l’uno sull’altro. Il sistema è stato poi fissato mediante l’inglobamento in resina a freddo come in figura 2.5.



*Figura 2.3: apertura della batteria*



*Figura 2.4: preparazione del campione per l'esame al microscopio ottico*



*Figura 2.5: campione finale per analisi al microscopio*





*Figura 2.6: campione di misura sopra microscopio ottico*

I risultati dell'analisi al microscopio ottico sono riportati nelle figure da 2.7 a 2.9. Il polo positivo è costituito dal catodo (litio) adagiato sui due lati di un foglio di alluminio (collettore di corrente positivo), dall'anodo (carbonio) su foglio di rame (collettore di corrente negativo) e da due

separatori. La presenza del secondo separatore è necessaria per assicurare la separazione tra i due elettrodi quando la parte attiva della batteria viene arrotolata.

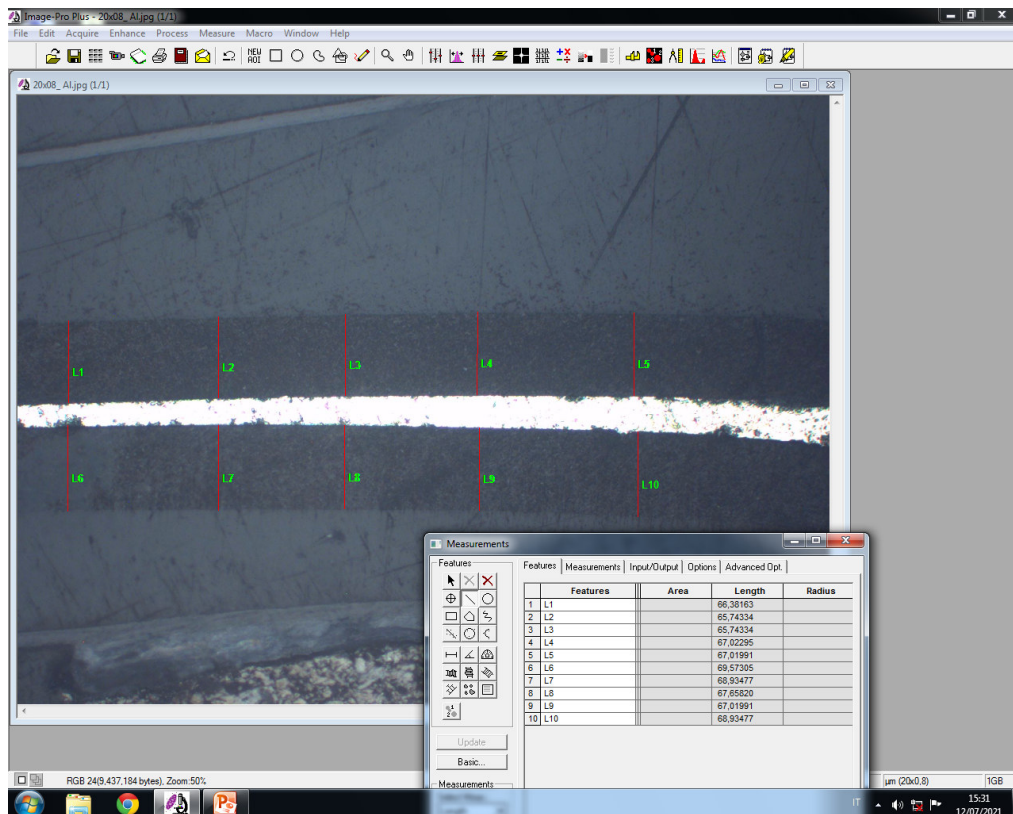


Figura 2.7: elettrodo positivo e suo collettore di corrente. Sono misurati gli spessori dello strato di litio

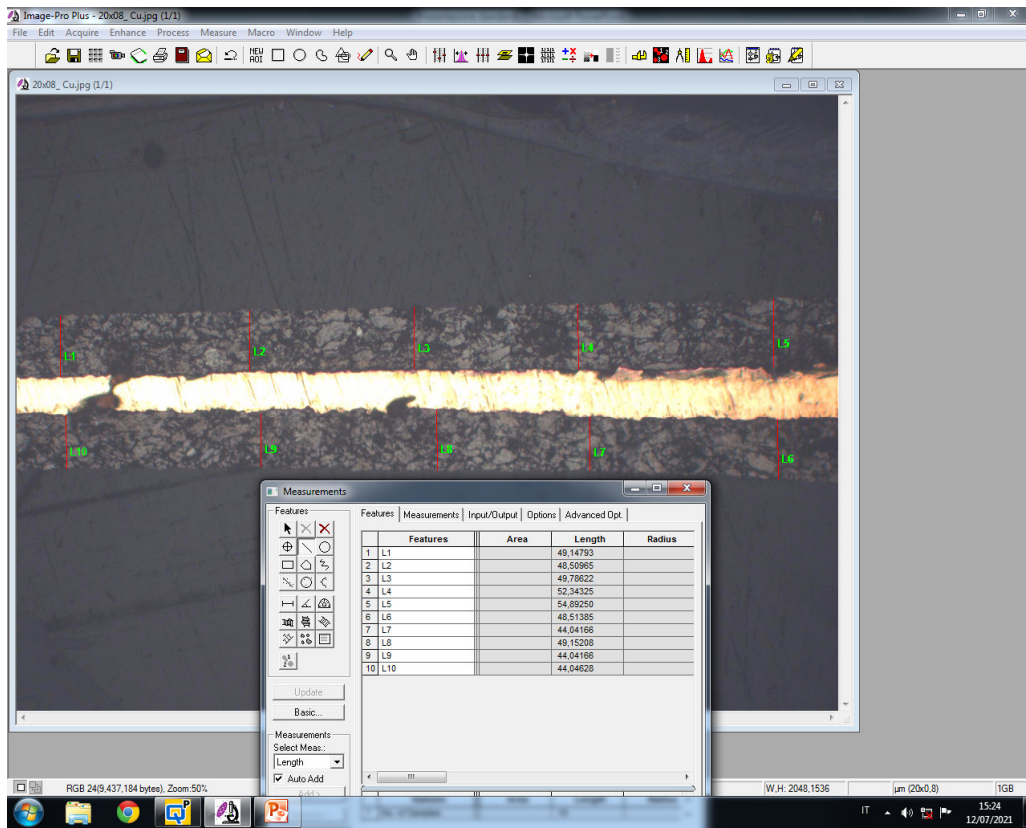


Figura 2.8: elettrodo negativo e suo collettore di corrente. Sono misurati gli spessori dello strato di carbonio

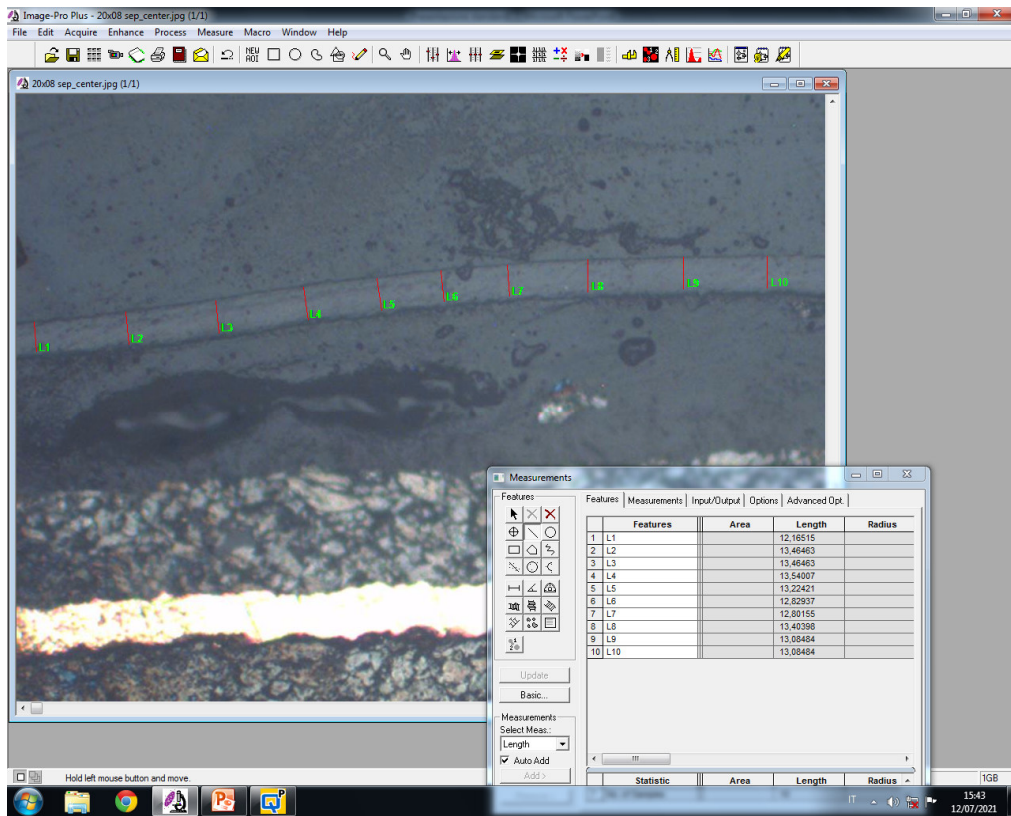


Figura 2.9: separatore. Sono misurati gli spessori.

Lo spessore medio ottenuto e poi inserito nella modellazione numerica per i vari strati è il seguente:

Elettrodo positivo	65 $\mu$ m
Collettore di corrente positivo (alluminio)	20 $\mu$ m
Elettrodo negativo	50 $\mu$ m
Collettore di corrente negativo (rame)	20 $\mu$ m
Separatore	12 $\mu$ m

Da ultimo si sono inseriti i parametri relativi alla temperatura ambiente e temperatura iniziale della batteria (considerata in equilibrio con l'ambiente) e lo stato di carica (SOC) iniziale, pari rispettivamente a 23°C e 100%.

## 2.3 DESCRIZIONE FISICA DEL FENOMENO

Definita la geometria della batteria, si è passati successivamente alla scelta delle fisiche necessarie a descrivere il problema e al loro accoppiamento in una multifisica. In questo caso era necessario utilizzare il modello lumped congiuntamente alla trasmissione di calore nei solidi, basato sull'equazione di bilancio termico del corpo:

$$k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + g = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (10)$$

In cui  $k$  rappresenta la conducibilità termica del materiale, e viene moltiplicato per la derivata seconda della temperatura rispetto alle tre direzioni dello spazio, formando il termine di potenza condotta nella batteria;  $g$  è la generazione di potenza termica interna alla stessa e  $\rho c_p$  è la capacità termica della batteria, formata dal prodotto tra densità  $\rho$  e il calore specifico  $c_p$ . La capacità termica viene moltiplicata per la derivata della temperatura di batteria fatta rispetto al tempo,  $\frac{\partial T}{\partial t}$ , contribuendo a formare il termine dell'equazione, relativo all'accumulo di potenza termica al suo interno.

Viene inoltre considerato uno scambio termico convettivo con l'aria esterna, in convezione naturale, di equazione:

$$\dot{q}_0 = h(T_{ext} - T) \quad (11)$$

In cui  $\dot{q}_0$  la potenza termica scambiata con l'esterno,  $h$  è il coefficiente di scambio termico convettivo e  $T_{ext}$  è la temperatura ambiente.

I due modelli fisici, se accoppiati, danno origine al riscaldamento elettrochimico, il quale sostituisce in  $g$  (potenza termica interna generata dal corpo) la potenza generata trovata mediante il modello a parametri concentrati della batteria e aggiunge un termine di potenza dispersa dovuta alle perdite all'interno della stessa:

$$\lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \dot{Q}_{gen} + \dot{Q}_h = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (12)$$

Dove  $\dot{Q}_h$  è la potenza termica persa internamente durante il funzionamento, comprensiva dei tre contributi principali già precedentemente esposti e ridotti per semplicità alla sola perdita dovuta alle resistenze interne della batteria.

Lo studio del problema fisico era basato sulla transitorietà del problema e quindi sulla sua dipendenza dal tempo. È stato dato un impulso a gradino alla batteria, scaricata dunque da una corrente costante che andava 0,9 A (nel caso di una scarica 0,5C) a 5,4 A (durante la massima scarica in corrente continua, ovvero la 3C).

Il tempo di scarica è stato settato concordemente col tipo di scarica preso in esame (se ne fornisce un esempio nella tabella 2.10).

tempo scarica (s)	Corrente (A)	C-rate	SoC
0	5,4	3C	100
100			91,67
200			83,33
300			75
400			66,67
500			58,33
600			50
700			41,67
800			33,33
900			25
1000			16,67
1100			8,33
1200			0

*Figura 2.10: settaggio tempo di scarica in funzione del c-rate*

Si è tenuto conto del fatto che la batteria veniva sempre completamente scaricata ad ogni prova, dopo di che sono stati previsti altri 900s di tempo di rilassamento della batteria al termine della scarica, così che la prova simulata fosse il più possibile simile a quella sperimentale effettuata, in cui il tempo di rilassamento è sempre stato di 15 minuti.

L'analisi dei risultati rappresenta l'ultimo step nella configurazione del programma. Sono stati costruiti i grafici di voltaggio e corrente in funzione dello SoC, ma l'attenzione maggiore è stata rivolta al comportamento termico, monitorando la temperatura del mantello e del centro della batteria e costruendo successivamente il grafico della potenza termica generata durante tutta la scarica. Queste ultime due grandezze sono state successivamente confrontate con quelle ottenute dalle prove sperimentali.



Il programma costruisce anche un grafico delle isoterme calcolate sulla geometria della batteria (figura 2.11) e un campo di differenze di temperatura tra la fine e l'inizio della scarica in 3d (figura 2.12).

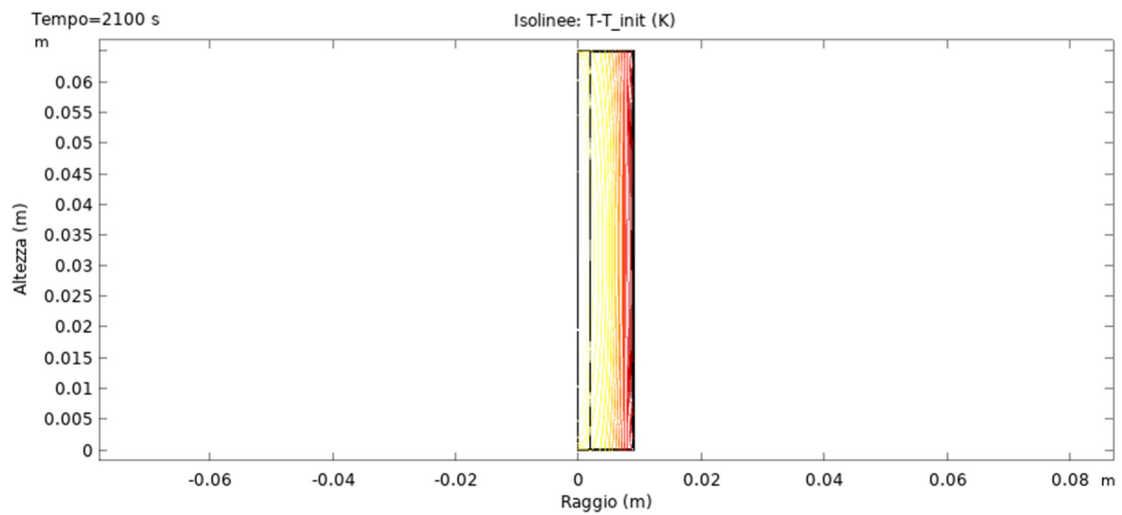


Figura 2.11: isoterme costruite sul modello 2d assialsimmetrico

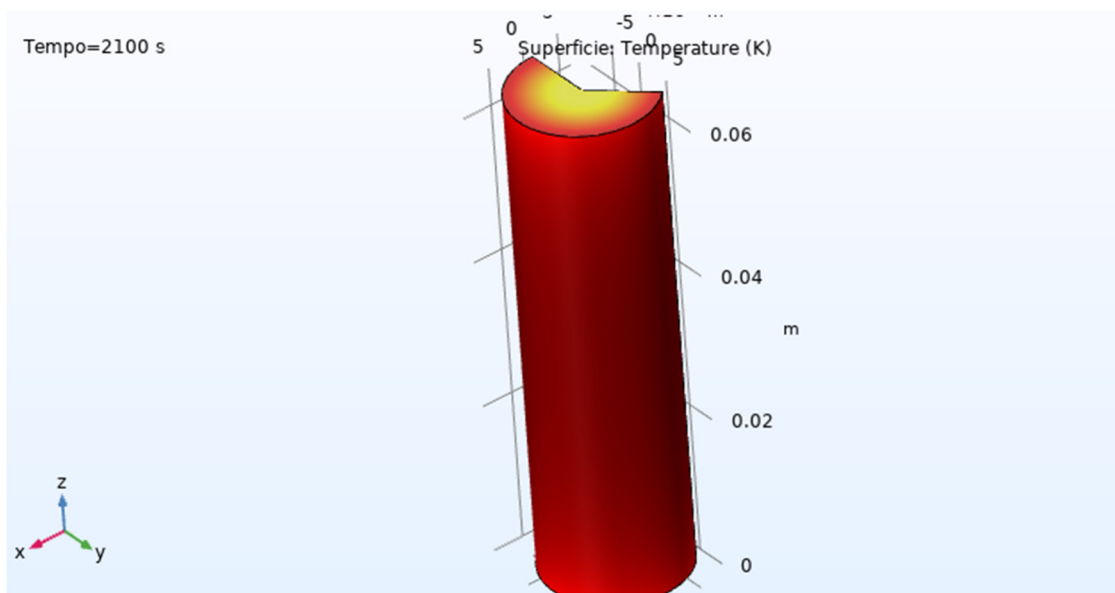
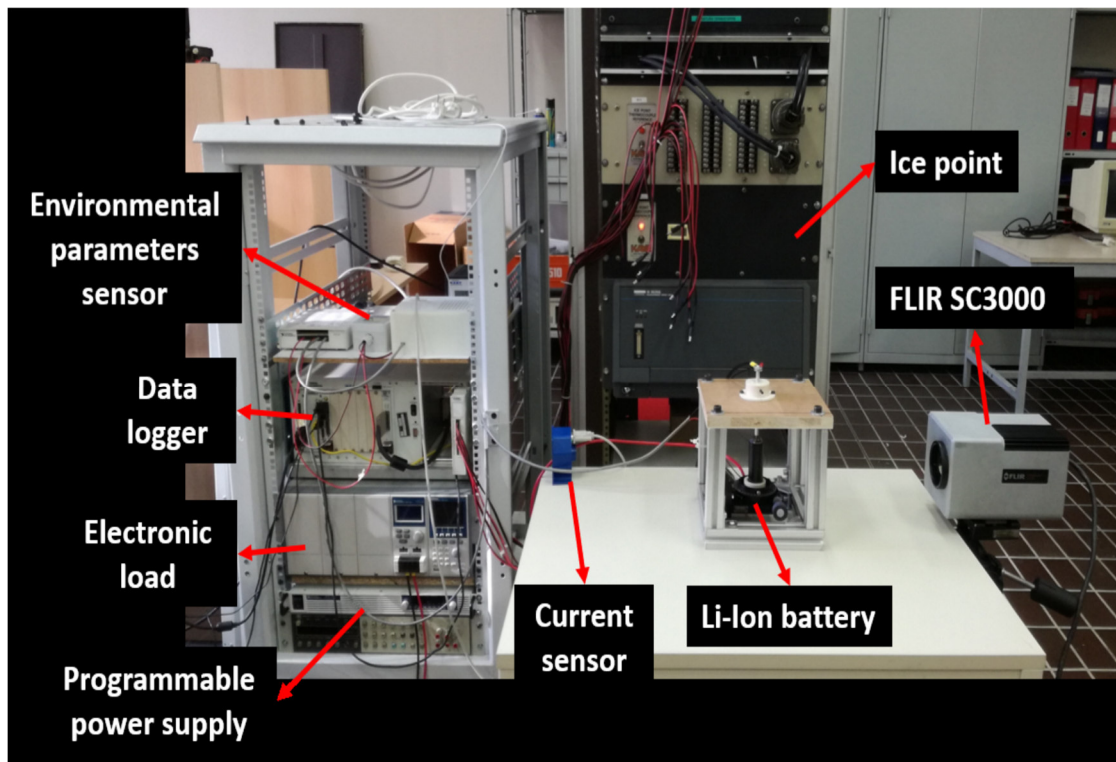


Figura 2.12: campo di temperatura in 3D

### 3 SET UP SPERIMENTALE

---

L'oggetto della misurazione è la batteria LiFePo4 Enerpower già descritta nel capitolo 2. Viene di seguito descritto il set up utilizzato per la sua caratterizzazione, di cui si dà rappresentazione in figura 3.1.



*Figura 3.1: set up completo di misura*

Per studiare l'andamento della temperatura della batteria durante il suo utilizzo, è stato necessario applicare un certo numero di cicli di carica e scarica mediante l'utilizzo di un carico elettronico (per la scarica) e un caricatore.

### **Sistema di gestione della batteria**

Il carico elettronico, prodotto da National Instruments, è della serie RMX e presenta diverse configurazioni di utilizzo:

1. Corrente costante (CC)
2. Voltaggio costante (CV)
3. Resistenza costante (CR)
4. Potenza costante (CP)
5. Sequenze (utilizza una serie di sequenze predeterminate dall'utente per simulare un carico ben definito)

Per le prove in questione, è stato utilizzato l'RMX-4005, in cui la potenza si muove nel range 35-350 W, il voltaggio sta tra 0 e 10 V ed è acquisito direttamente dal sistema NI 6289 con una risoluzione di 0,076 mV e la corrente arriva a un massimo di 70 A e un minimo di -70 A con un'accuratezza di  $\pm 0,1\%$  e una risoluzione di 2mA. Le scariche in CC sono state effettuate a 0,9 A (0,5C), 1,8 A (1C), 3,6 A (2C), e 5,4 A (3C).

Il caricatore è invece della serie RMX, modello 4125; anch'esso può lavorare in corrente costante e voltaggio costante a seconda di come

vengono settati il voltaggio e la corrente di output. La corrente erogata va da 0 a 58.8 A, mentre il voltaggio da 0 a 84 V.

La carica è stata eseguita in CC a 0,9 A (corrispondenti a 0,5C), fino al raggiungimento dei 3,65 V, per poi terminare la carica in voltaggio costante (CV), con conseguente diminuzione della corrente di carica, fino al raggiungimento di una corrente di cut-off di 0,018 A (ovvero 001C), così come indicato nella scheda tecnica della batteria.

### **Sensore di corrente**

Il sensore di corrente IT 65-S, in grado di misurare correnti fino a 60 A con un'incertezza di  $\pm 0,02$  A, basa il suo funzionamento sull'effetto Hall per poter determinare correnti continue, alternate e pulsate. I due circuiti (primario e secondario) che costituiscono il sensore, sono separati da una barriera elettrostatica per evitare influenze ai relativi campi magnetici.

Il cavo rosso, collegato al polo positivo della batteria e in cui passa la corrente, viene fatto passare al centro del sensore, il quale mediante la variazione del campo magnetico è in grado di determinare il flusso di corrente che lo attraversa. Il segnale in corrente veniva poi convertito in un segnale in tensione che si muoveva tra -5 V e 5 V. La retta di calibrazione dello strumento è in figura 3.2.

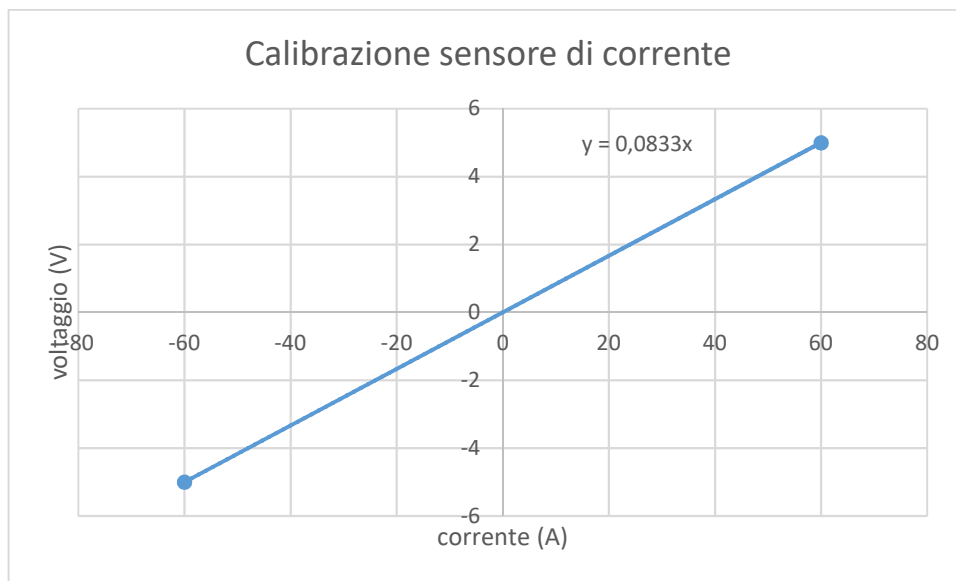


Figura 3.2: retta di calibrazione del sensore di corrente

## Termocoppie

Per ottenere le misure di temperatura sulla superficie della batteria sono state utilizzate termocoppie di tipo T in rame e costantana in grado di ottenere misure affidabili fino a  $500^{\circ}\text{C}$  con un errore sulla misura di  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

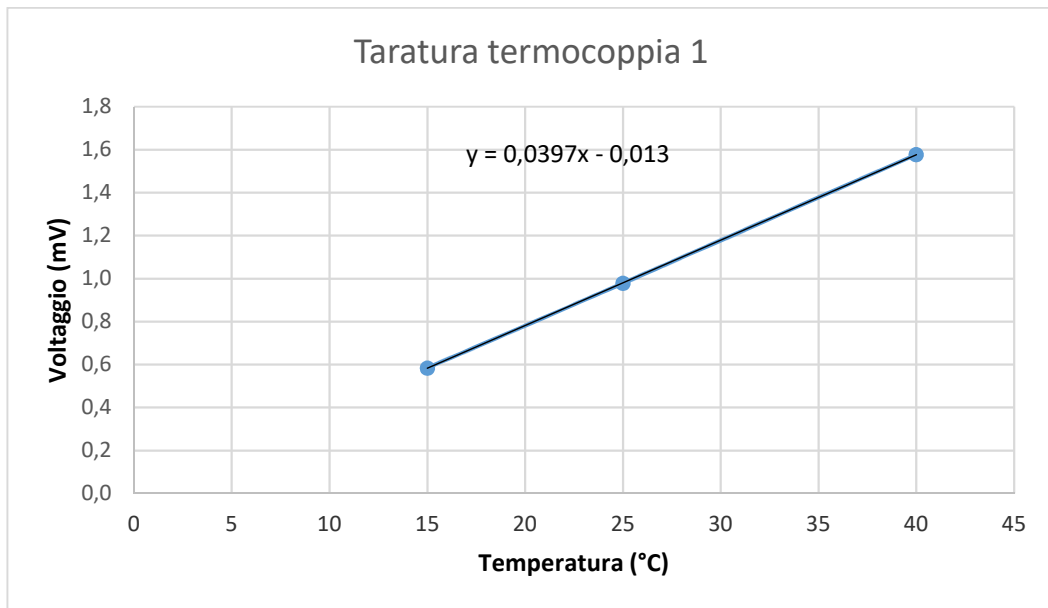
Le termocoppie erano collegate al punto di 0, un'apparecchiatura in grado di mantenere con precisione a  $0^{\circ}\text{C}$  il loro giunto freddo mediante un sistema refrigerante basato sull'effetto Peltier, con potenza di 20 W, a contatto con un contenitore d'acqua deionizzata in condizioni bifasiche, predisposta all'alloggiamento dei giunti freddi. Il sistema consente il raggiungimento

di una precisione dell'ordine di  $0,1^{\circ}\text{C}$  e di avere tutte le termocoppie riferite alla stessa temperatura.

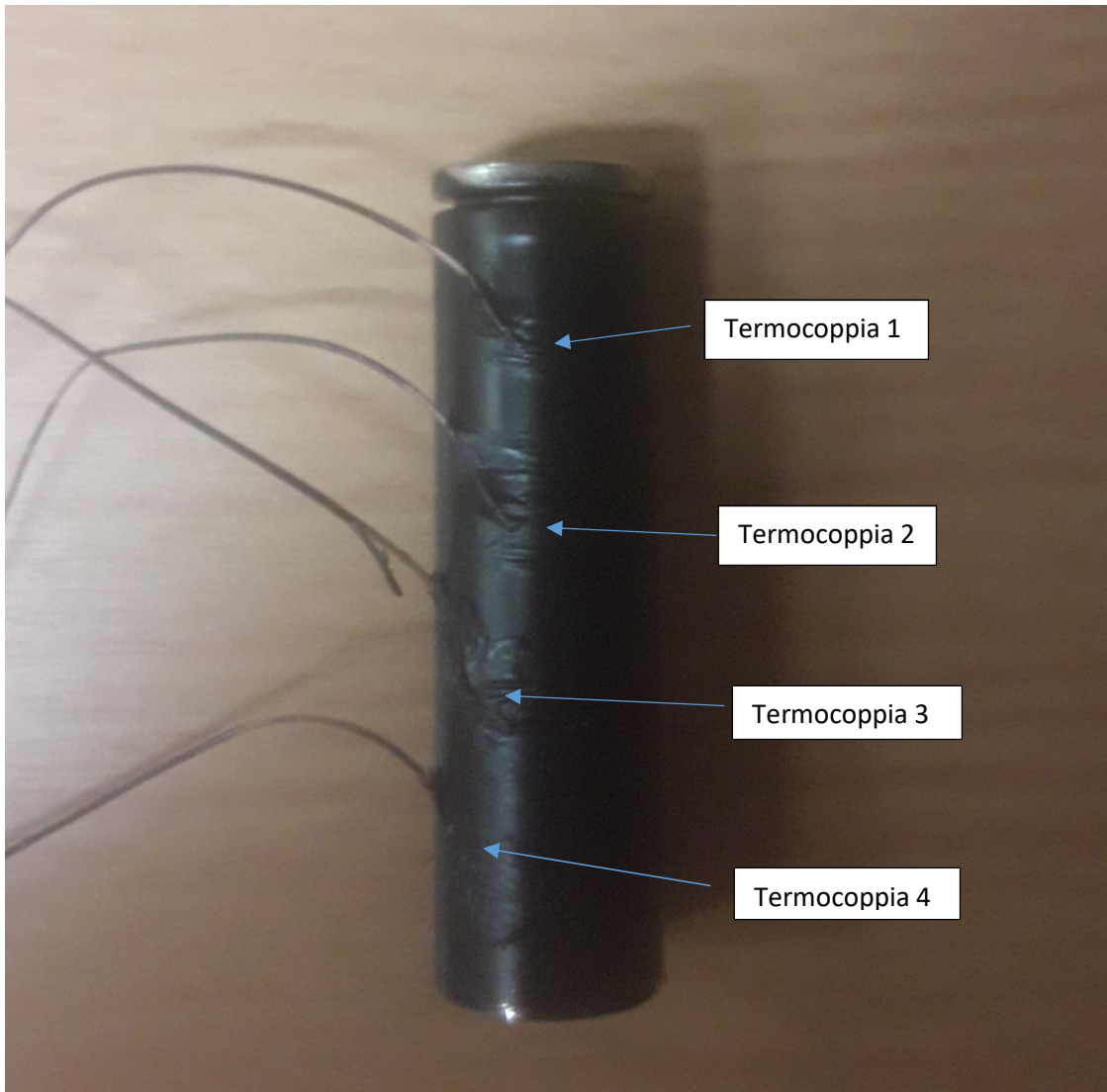
Un'accurata taratura delle termocoppie è stata effettuata mediante l'analisi dei valori di temperatura ottenuti ponendo la batteria con le termocoppie già incollate all'interno di un bagno termostatico in cui era presente anche una termoresistenza (figure 3.4 e 3.5), il cui errore sulla misura è di un ordine di grandezza inferiore ( $0,05^{\circ}\text{C}$  contro  $0,5^{\circ}\text{C}$ ) a quelle delle termocoppie stesse.

Facendo variare la temperatura del bagno termostatico e misurando i corrispondenti segnali in tensione, si è creata una retta di calibrazione in cui ogni valore di voltaggio dato dalla termocoppia corrisponde ad un valore misurato dalla termoresistenza (figura 3.3).

Tale retta di calibrazione è stata successivamente utilizzata per le misure di temperatura, portando l'errore a circa  $0,05^{\circ}\text{C}$ .



*Figura 3.3: retta di calibrazione della termocoppia 1*



*Figura 3.4: termocoppie incollate su batteria*





*Figura 3.5: bagno termostatico con inserite termocoppie su batteria e termoresistenza*

### **Sensore di temperatura e umidità ambiente**

Il sensore di temperatura e umidità HX93BD è stato utilizzato per misurare la temperatura di partenza della batteria quando essa è in equilibrio con l'ambiente esterno. Inoltre, nelle successive prove con ausilio di termocamera, l'umidità ambiente era un parametro di input necessario ad ottenere una misura accurata del campo di temperatura della

batteria. Il sensore indica la temperatura ambiente, con uno scarto di  $0,6^{\circ}\text{C}$ , se si rimane in un range tra  $0$  e  $50^{\circ}\text{C}$  e l'umidità relativa con un'incertezza di  $\pm 2,5\%$ , portando in output un segnale tra  $4$  e  $20$  mA, successivamente convertito in un segnale in Volt (tra  $0$  e  $10$  V) da un trasduttore, per poter essere poi acquisito dalla scheda.

## **Termocamera**

La distribuzione superficiale della temperatura della batteria è stata analizzata anche mediante una termocamera modello FLIR SC-3000, equipaggiata con un focal plane array da  $320 \times 240$  sensori fotonici e lenti con un campo visivo di  $20^{\circ} \times 15^{\circ}$  e una minima distanza focale di  $0,3$  m ed è stata posizionata a  $0,3$  m dalla batteria. La sensibilità termica dello strumento è invece di  $20$  mK a  $30^{\circ}\text{C}$  con un'incertezza di  $\pm 1\%$  sulla temperatura.

Affinché la termocamera potesse lavorare al meglio, la batteria è stata verniciata di nero (la vernice possiede un coefficiente di emissività di  $0,94$ ) e dietro di essa è stato apposto un pannello di cartone anch'esso verniciato in nero, per evitare che possibili riflessioni falsassero i valori forniti dallo strumento.

## Sistema di acquisizione

Il DAQ è un Ni 6289, National Instruments, in grado di acquisire direttamente temperatura e umidità ambiente, oltre al voltaggio della batteria (tra 0 e 10 V ed un'incertezza di  $\pm 0,25$  mV), con una risoluzione di 0,076 mV.

Inoltre, è presente una scheda aggiuntiva, NI SCXI-1303, appositamente utilizzata per l'acquisizione dei segnali delle termocoppie; entrambe sono ospitate all'interno del pc NI PXI-1050 per l'acquisizione delle temperature delle termocoppie. Infine il sensore di corrente, collegato al carico elettronico e al caricatore, trasmette i dati sulla corrente al trasduttore, che ne esegue la conversione in un segnale in voltaggio, poi acquisito dalla scheda tra -5 V e 5 V.

Ogni segnale di voltaggio dalle termocoppie viene amplificato in un segnale tra -0,1 V e 0,1 V e viene acquisito dalla scheda. La corrente di scarica viene convertita invece a partire da un segnale che può andare da -5 V a 5 V. La frequenza di campionamento continuativa per ogni prova di scarica e carica tempo variante è stata di 10 Hz.

La scheda è collegata al pc e i parametri sono modificabili e monitorabili mediante il programma labwiev, il quale esegue la conversione dei segnali in voltaggio relativi al trasduttore di corrente, al sensore di temperatura e umidità ambiente e alle termocoppie mediante le rette di calibrazione e consentendone la lettura a schermo. Tramite esso, e con l'utilizzo di diverse

configurazioni (programma per la carica, la scarica, la scarica pulsata, la determinazione dell'OCV della batteria ecc...) è possibile ad esempio impostare corrente di scarica e carica, voltaggio di input e output, voltaggio minimo della batteria che porta all'interruzione della scarica. Inoltre si può monitorare sullo schermo l'andamento di corrente e voltaggio di batteria, delle termocoppie e della temperatura e umidità ambiente, come in figura 3.6. Al termine della prova, il programma trascrive i dati in file di testo successivamente analizzabili.

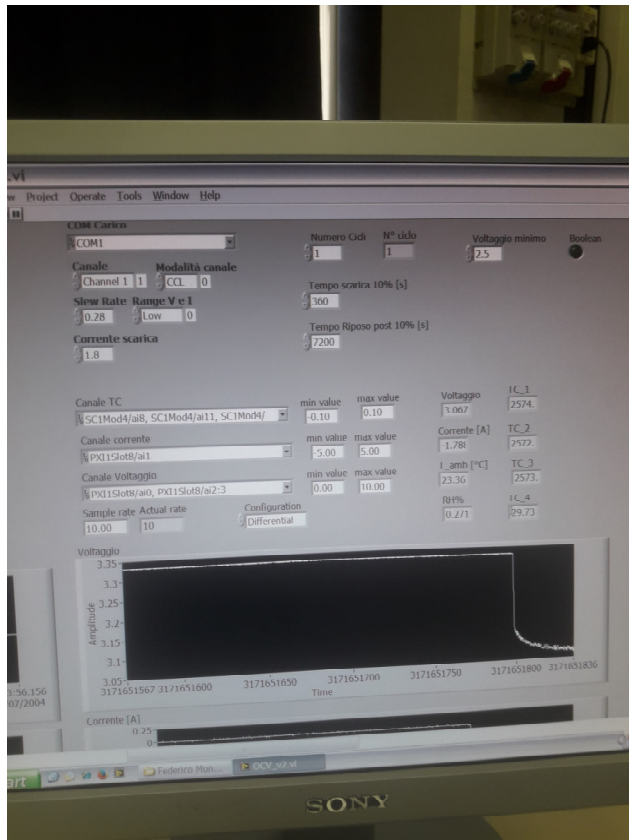


Figura 3.6: esempio di pannello di controllo labview durante la scarica della batteria

## 4 RISULTATI SPERIMENTALI

---

L'obiettivo della prima parte degli esperimenti è stato quello di cercare di validare il modello numerico “lumped” ponendolo in raffronto con quanto ottenuto dalla sperimentazione reale sulla batteria.

Il primo passo consiste nel determinare i parametri presenti nell'equazione [1] che descrive il modello “lumped”, ovvero il potenziale di circuito aperto ( $E_{OCV}$ ) e il coefficiente di calore entropico ( $\frac{\partial E_{OCV}}{\partial T}$ ), in modo da poter calcolare per mezzo dell'equazione (1) la potenza termica generata internamente. I risultati sono stati successivamente analizzati per poter definire i valori dei due termini e i relativi errori di misura.

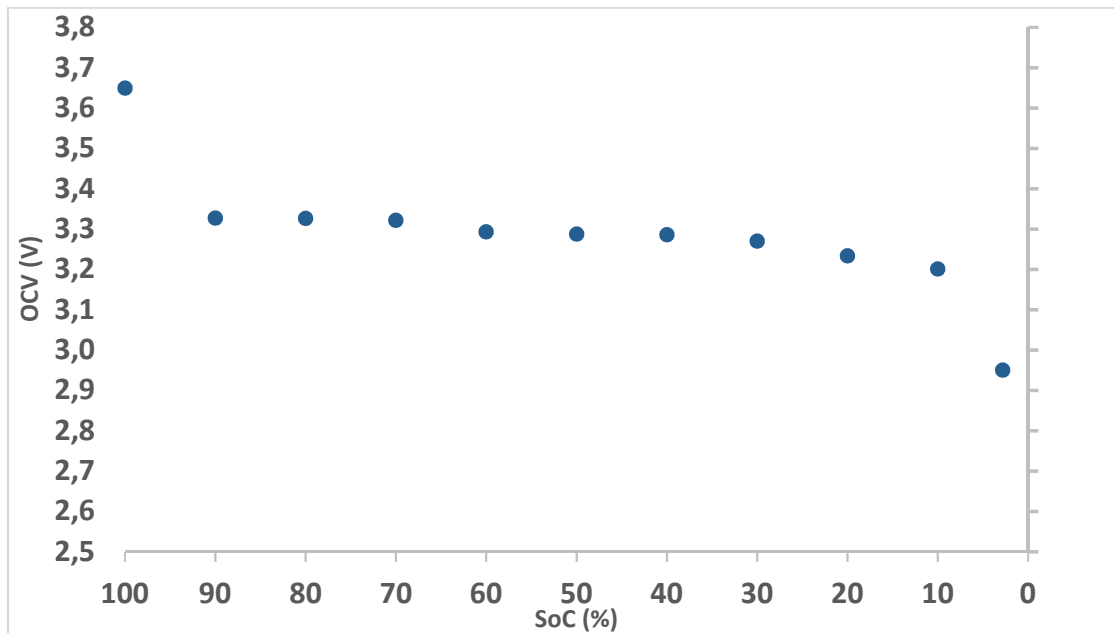
Una volta ottenuti i termini necessari allo sviluppo dell'equazione a parametri concentrati si è passati alla misura della temperatura superficiale di batteria e al successivo calcolo della potenza termica generata mediante l'equazione stessa.

## 4.1 POTENZIALE DI CIRCUITO APERTO

Il test per la determinazione del potenziale di circuito aperto consiste nello scaricare con gradini del 10% dello SoC la batteria (6 minuti di scarica con una corrente di 1,8 A), per poi interrompere il flusso di corrente e lasciare un intervallo di un'ora di rilassamento fra una scarica e l'altra affinché la tensione di circuito aperto abbia tempo sufficiente per assestarsi attorno al valore reale legato al livello di SoC raggiunto. Passata un'ora si prosegue con la scarica successiva fino alla completa scarica della batteria [10].

Il test è stato ripetuto cinque volte per poter mediare i valori ad ogni SoC ed ottenere una maggiore precisione nella loro determinazione e assicurarne la ripetibilità. Successivamente i dati in formato documento di testo venivano elaborati mediante matlab, il quale mediava il valore di OCV ad ogni stato di carica sugli ultimi cinque minuti del periodo di rilassamento per estrarne un valore univoco.

Una seconda elaborazione in excel ha consentito di calcolare i valori finali e i relativi errori sulle misure e di poter infine definire un grafico dell'OCV in funzione dello SoC.



*Figura 4.1: determinazione del valore della tensione a circuito aperto ai vari stati di carica*

Come è possibile notare dal grafico 4.1, il valore del voltaggio a circuito aperto, che si mantiene fundamentalmente costante dal 90% al 10% della carica, si attesta intorno ai 3,3 V, ovvero circa 0,1 V in più del valore del voltaggio nominale della batteria sotto carico; ciò è dovuto al fatto che quando essa è sotto carico, sono presenti le perdite interne già discusse in precedenza, le quali costringono la batteria all'utilizzo di una parte del potenziale a sua disposizione per poterle vincere e far circolare corrente.

Il calo della tensione avviene decisamente nell'ultimo gradino di scarica, in cui la capacità della batteria di erogare potenza elettrica si riduce drasticamente: si passa dai 3,2 V corrispondenti al 10% di SoC rimanente, ai 2,95 V finali a batteria con uno SoC residuo di 2,8% poiché una volta



raggiunti i 2,5 V di tensione di circuito aperto la scarica è stata interrotta per salvaguardare le prestazioni della batteria.

## 4.2 COEFFICIENTE DI CALORE ENTROPICO

Il termine entropico è il secondo termine della seconda parte dell'equazione a parametri concentrati ed è esplicativo del contributo reversibile dei processi elettrochimici all'interno della batteria.

La sua determinazione ha richiesto l'ausilio, oltre alla strumentazione precedentemente utilizzata per la tensione a circuito aperto, del bagno termostatico dentro il quale immergere la batteria con attaccate le termocoppie: la temperatura del bagno termostatico è stata fatta variare per quattro volte, secondo il seguente schema: 30°C – 15°C – 40°C – 50°C – 30°C. Questo passaggio è stato eseguito per ogni stato di carica della batteria, dal 100% allo 0.

Durante tutto il tempo è stato acquisito il voltaggio. Lo stazionamento tra una temperatura e l'altra è stato di 3 ore, per avere la certezza che il potenziale si fosse assestato attorno al valore reale ed evitarne oscillazioni.

Con una post elaborazione dei dati mediante matlab si è pervenuti ad un unico valore di OCV per ogni temperatura del bagno, e quindi della batteria in esso immersa, ottenuto mediante la sua mediazione negli ultimi 10 minuti del tempo di stazionamento ed al valore della deviazione standard del voltaggio rispetto alla media ottenuta, sempre riferita allo specifico stato di carica.

Questi dati sono stati poi ulteriormente elaborati mediante excel per calcolare l'incertezza sul potenziale a circuito aperto, ricavare la retta la cui

pendenza descrive la derivata del potenziale stesso rispetto alla temperatura, determinare l'incertezza sulla pendenza e infine ottenere un grafico che mettesse in relazione gli stati di carica con il termine entropico, come in figura 4.2 e 4.3.

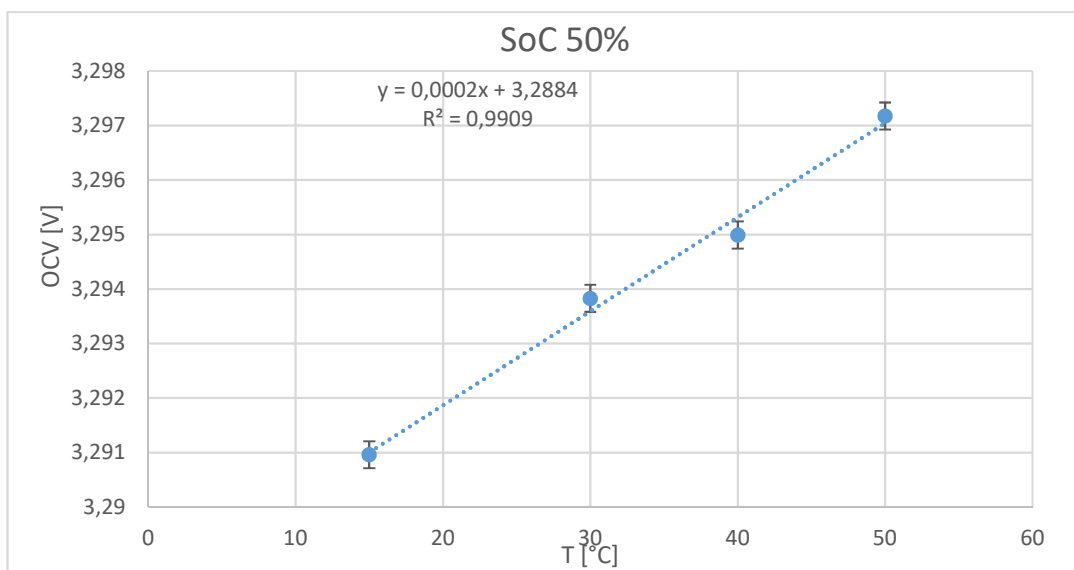


Figura 4.2: retta descrivente l'andamento di OCV con la temperatura per lo SoC 50%

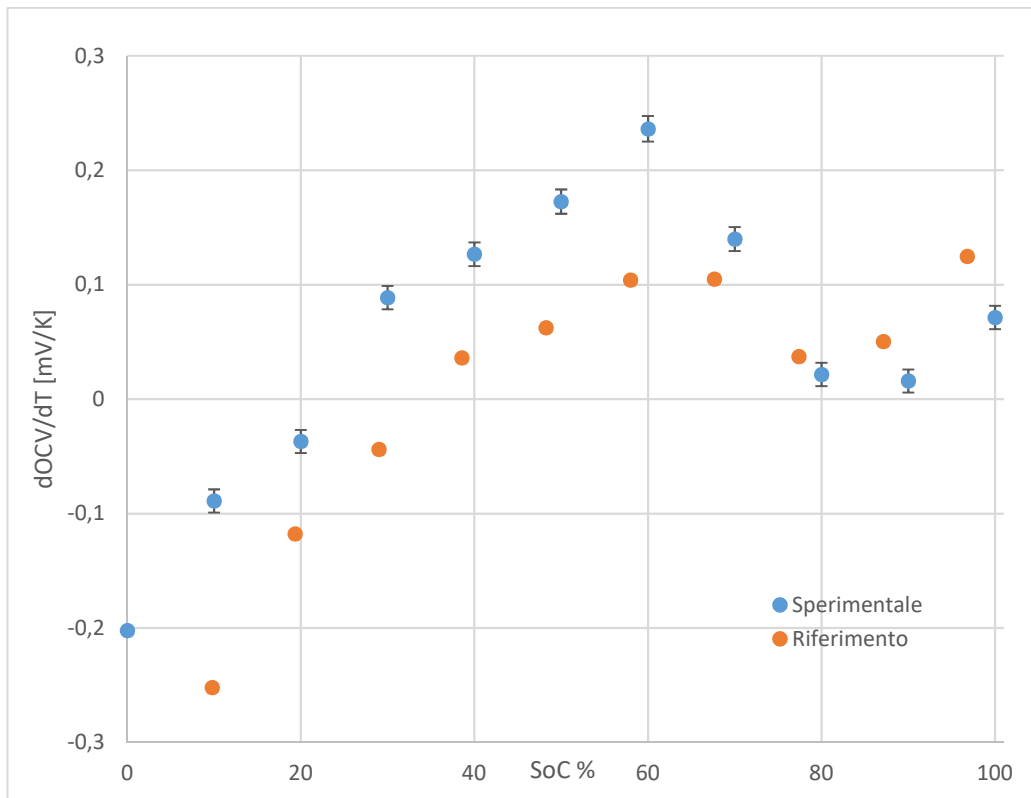


Figura 4.3: coefficiente EHC in funzione dello SoC

In figura 4.3 è possibile notare come i valori ottenuti sperimentalmente siano stati confrontati con altri trovati in letteratura e validi per le batterie agli ioni di litio. Le due serie si discostano al massimo di circa 0,13 mV/°C e l'andamento della curva è fondamentalmente lo stesso.

Essa presenta un primo massimo relativo al massimo della carica, e un primo minimo relativo all'80%, pur rimanendo sempre nella zona positiva del grafico. Il massimo assoluto si ha nei pressi del 60% di SoC.

Questo vuol dire, ricordando che il termine entropico è negativo quando il coefficiente di calore entropico è positivo per via del fatto che la corrente

di scarica viene considerata negativa, che il processo sarà in quel momento fortemente endotermico, e aiuterà dunque a tenere sotto controllo il calore generato, assorbendone una parte di quello derivante dai processi irreversibili; questo contribuisce anche a moderare la conseguente salita di temperatura e ad aumentare le prestazioni elettriche della batteria.

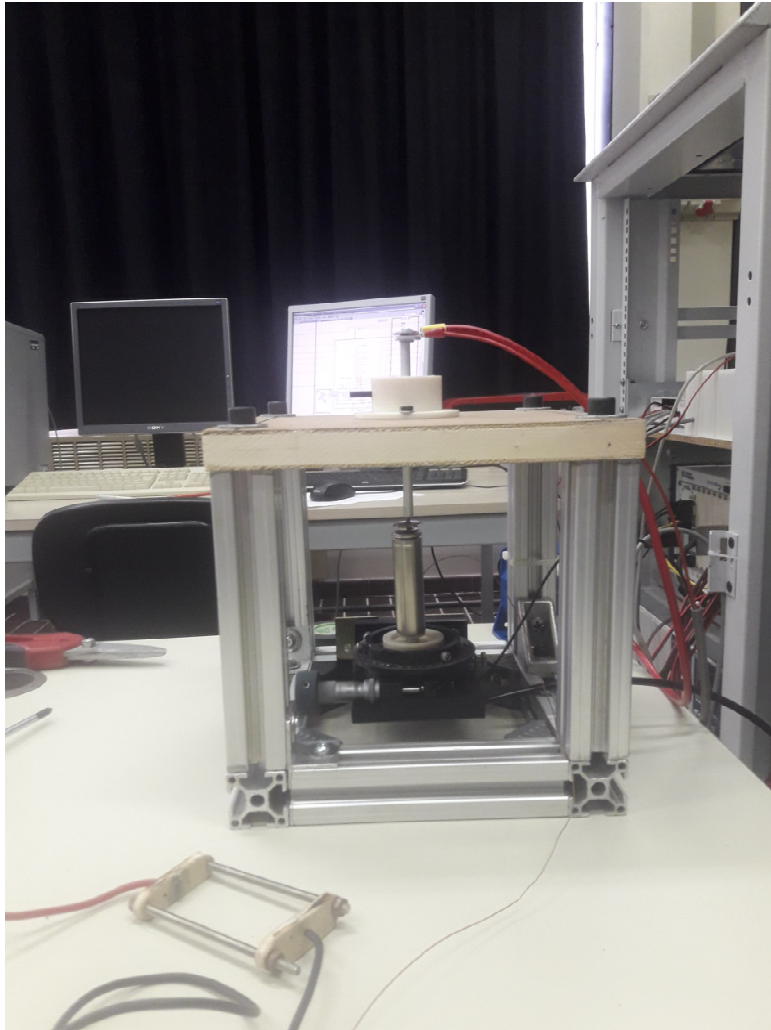
Dal punto di massimo assoluto, il valore del termine entropico comincia a discendere in maniera quasi rettilinea fino ad un valore minimo di  $-0,2 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ . L'inversione del segno, e quindi l'inversione del comportamento da endotermico a esotermico, avviene tra il 30% e il 20% di SoC.

Dunque, proprio come era auspicabile per le batterie agli ioni di litio e come si poteva notare dal riferimento nel grafico preso in letteratura, nell'ultima parte della carica il termine entropico libera ulteriore energia che va ad aggiungersi a quella prodotta dalle irreversibilità all'interno della batteria, contribuendo ad accrescerne la temperatura.

In ogni caso il valore del coefficiente di calore entropico non supera mai i decimi di  $\text{mV}/\text{K}$ , di conseguenza il valore dell'intero termine entropico  $IT \cdot \frac{\partial E_{OCV}}{\partial T}$  avrà per gran parte della scarica un peso sensibilmente inferiore rispetto al termine legato alle irreversibilità, stimabile in un ordine di grandezza inferiore.

### 4.3 TEST A SCARICA COSTANTE

Una volta ottenuti i parametri necessari, si è passati dunque alla valutazione del calore generato e all'acquisizione della temperatura superficiale della batteria. I test sono stati eseguiti a scarica costante, monitorando sempre con quattro termocoppie la temperatura di batteria e con acquisitore di corrente, carico elettronico e sistema di acquisizione, voltaggio e corrente della batteria, che è stata montata in un sistema per assicurarne il bloccaggio, come in figura 4.4.



*Figura 4.4: set up per la valutazione del comportamento termico a scarica costante*

I test a scarica costante si sono svolti a quattro differenti correnti, descritti nella tabella 4.5:

Corrente di scarica	C-rate	Tempo di scarica
0,9A	0,5	120 minuti
1,8A	1	60 minuti
3,6A	2	30 minuti
5,4A	3	20 minuti

*Tabella 4.5: C-rate di scarica*

La scarica veniva automaticamente interrotta quando si raggiungeva un valore di voltaggio pari a 2,5 V, in accordo con quanto riportato nella scheda tecnica, per evitare rischi di danneggiamenti permanenti della batteria.

Oggetto dell'acquisizione sono state le seguenti grandezze: voltaggio e corrente della batteria, temperatura delle termocoppie e temperatura ambiente.

I risultati sono stati salvati su un file di testo che a queste grandezze ne aggiungeva una ulteriore, ovvero il tempo di scarica. Il file è stato successivamente elaborato mediante matlab, ottenendo una tabella con una media delle quattro temperature acquisite e con la differenza, calcolata per ogni termocoppia, tra la temperatura acquisita e la temperatura iniziale registrata, in modo da potersi slegare dalla temperatura ambiente, la quale variava leggermente ad ogni prova.

Anche questa differenza è stata mediata su tutte le termocoppie e successivamente posta su grafico. Nelle figure successive (4.6 e 4.7)



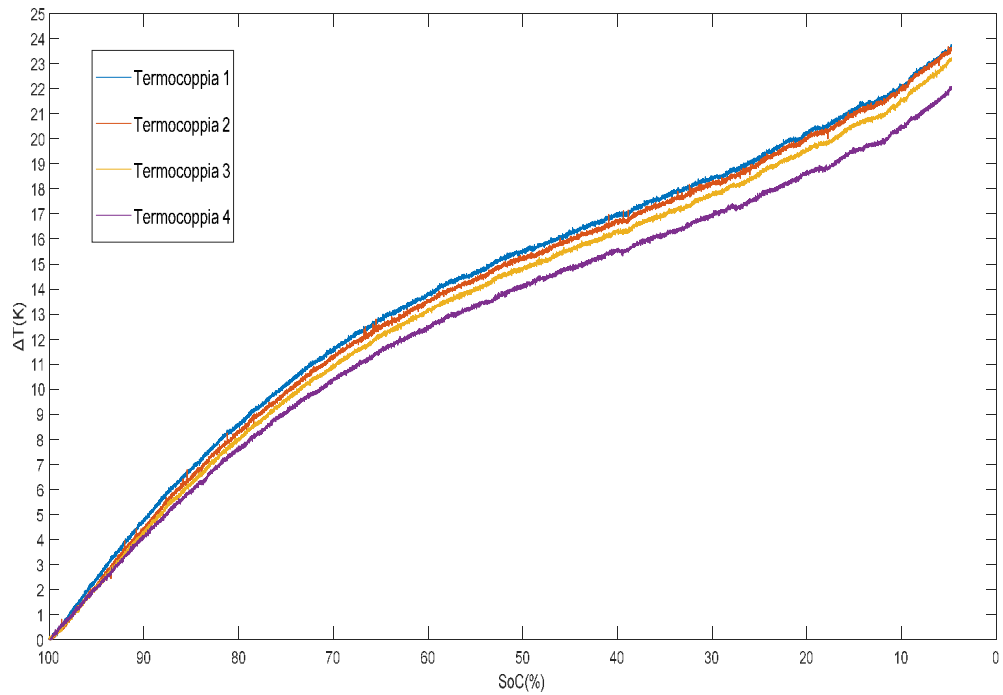
verranno riportati i risultati relativi alle quattro scariche, 0,5C, 1C, 2C e 3C, per quanto riguarda temperatura e voltaggio.

La temperatura di partenza della batteria, uguale a quella ambiente, era di 23°C e non era presente alcun sistema appositamente predisposto per l'asportazione del calore prodotto, ma unicamente la convezione naturale presente in prossimità della batteria.

Si premette inoltre che la temperatura graficata è la media delle quattro temperature misurate dalle termocoppie lungo la batteria, temperature che differiscono tra loro di quasi 2°C tra la posizione 1 e la posizione 4 in situazione di massima scarica continua, provando il peso assunto dalla convezione naturale nell'esperimento. Infatti, se la convezione fosse stata puramente forzata (un movimento costante di aria per tutta la durata dell'esperimento), non vi sarebbero state differenze nelle misure effettuate nelle quattro diverse posizioni.

Si espongono nella figura 4.6 i grafici di temperatura analizzati per ognuna delle termocoppie incollate alla batteria nel caso di scarica a 5,4 A, in cui le differenze di temperatura tra la termocoppia 1 e la 4 sono più marcate.

L'andamento è fondamentalmente lo stesso, ma tra la termocoppia 1 (quella situata più in alto, vicino al polo positivo della batteria, e la termocoppia 4 (quella più in basso) è presente un offset di circa 2°C dal 70% di SoC fino alla completa scarica, dovuto alla maggiore movimentazione dell'aria, inizialmente ferma, determinata dai moti convettivi.



*Figura 4.6: confronto dell'andamento delle temperature misurate dalle 4 termocoppie (3C)*

Si analizzano poi nelle figure 4.7 e 4.8 le differenze negli andamenti di temperatura e voltaggio ai quattro C-rate.

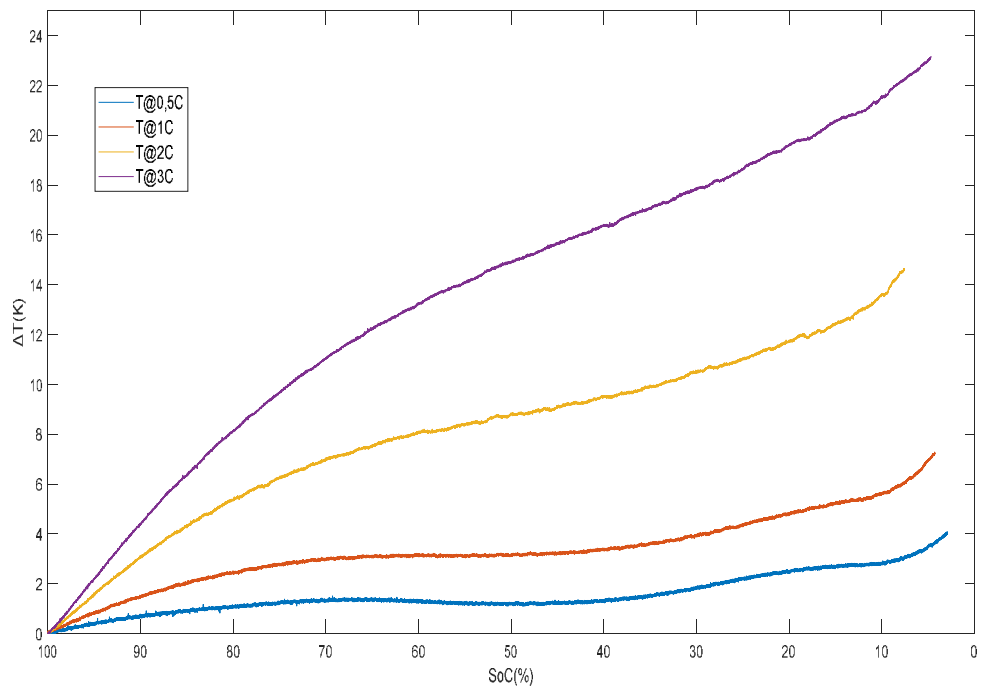


Figura 4.7: confronto dell'andamento delle temperature ai 4 C-rate

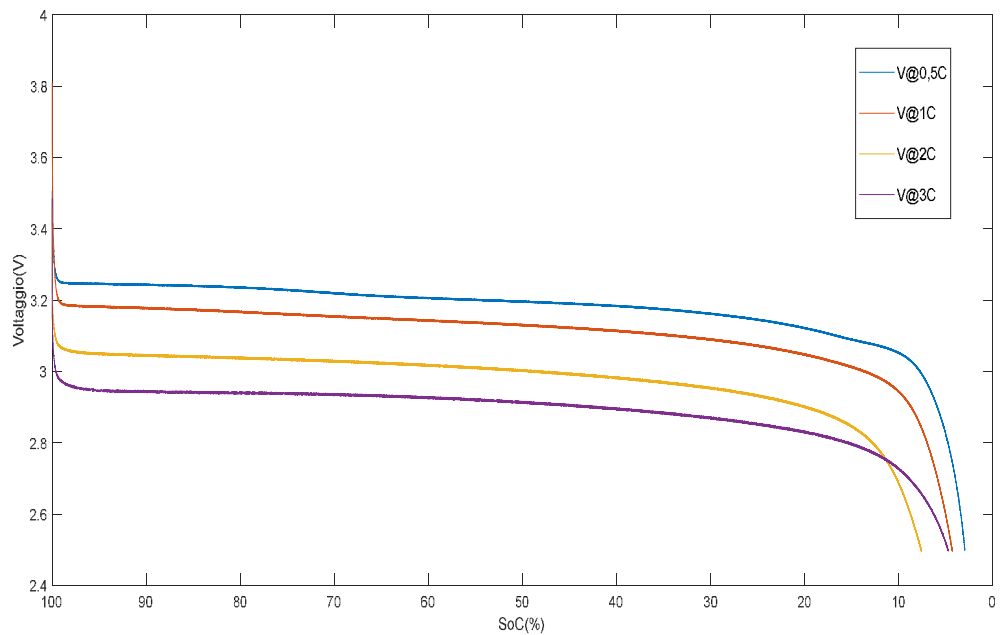


Figura 4.8: confronto dell'andamento dei voltaggi ai 4 C-rate

I grafici di temperatura, seppur con differenti scale, sono simili nell'andamento: nel caso di scarica 3C la temperatura sale rapidamente arrivando ad una differenza di circa 15°C nella prima metà della scarica.

Il cambio di curvatura successivo e la riduzione della velocità di crescita della temperatura è dovuto alla crescita intorno al 50% dello SoC del termine entropico endotermico, che aiuta a contenere il calore generato, assorbendo una parte di quello legato alle irreversibilità oltre che all'aumento del calore scambiato per convezione.

Nell'ultima parte del grafico (dal 20% al 4% di SoC), la pendenza della curva aumenta nuovamente, in virtù del passaggio dei fenomeni descritti

dal termine entropico da endotermici a esotermici, e si raggiunge un massimo a fine della scarica di 46°C, con una differenza rispetto alle condizioni iniziali di 23 °C, circa 14°C al di sotto della massima temperatura di lavoro descritta dalla scheda tecnica.

La crescita di temperatura nella scarica a 2C raggiunge i 15°C al termine della prova, la quale come è possibile notare anche dal grafico di voltaggio, si interrompe al 7% di SoC e non al 4% come per la scarica 3C e 1C. Già nel caso della scarica 2C è possibile notare un certo appiattimento della curva nella fase centrale della scarica stessa, fenomeno ben più marcato man mano che si abbassa la velocità di scarica. Questo appiattimento è indice del fatto che la potenza termica generata dalle irreversibilità durante le scariche a bassa velocità viene sostanzialmente eguagliata dall'azione congiunta degli eventi endotermici interni alla batteria e dalla convezione esterna.

Questo fenomeno risulta meno marcato nella scarica più alta, poiché le perdite irreversibili assumono un peso nettamente superiore, come si può evincere anche dal grafico dei voltaggi: infatti, il valore raggiunto dal voltaggio tra il 90% e il 10% di SoC nel caso 3C scende al di sotto dei 3 V, indice del fatto che una parte considerevole del potenziale si perde per vincere le resistenze interne al passaggio di corrente. Potenziale che si attesta intorno ai 3,1 V per il caso 2C e ai 3,2 V nella scarica a 1C, valore identico al voltaggio nominale dichiarato per questo modello di batteria. Nel caso a 0,5C invece, si arriva a 3,25 V. Inoltre, a 0,5C la scarica utile della batteria si allunga poiché si riesce ad arrivare fino al 2,5% di SoC.

Ovviamente, diminuendo le resistenze interne man mano che le scariche diminuiscono di intensità, diminuiscono anche le potenze termiche generate e quindi le temperature superficiali raggiunte.

Ai due C-rates più bassi si arriva a picchi di 7°C (1C) e 4°C (0,5C) e si ha un cambio di curvatura che porta ad un deciso aumento della temperatura nell'ultimo 20% dello SoC, come nei casi a 2C e 3C, poiché il termine entropico diventa esotermico.

#### 4.4 CALCOLO DELLA POTENZA TERMICA GENERATA

Fondamentale ai fini della realizzazione di un buon sistema di gestione termica della batteria è la caratterizzazione della potenza termica generata dalla batteria stessa, ovvero quella potenza chimica che non viene trasformata in elettrica e viene dunque perduta sotto forma di calore.

La valutazione della potenza termica consente infatti la formulazione di una prima ipotesi sulla quantità di liquido in cambiamento di fase necessaria all'interno dello scambiatore per poter mantenere la temperatura del pacco batterie entro i parametri prefissati.

Si è arrivati perciò al calcolo della potenza generata, scomposta nei suoi due contributi fondamentali (potenza derivante dalle irreversibilità e potenza ottenuta dal termine entropico) utilizzando l'equazione di Bernardi. Se ne è poi rapportato il risultato al valore ottenuto come output dal programma numerico, conseguenza dei valori di input relativi al voltaggio a circuito aperto, alla sua derivata rispetto alla temperatura, alla corrente di scarica imposta e alla temperatura raggiunta dalla superficie della batteria.

Dalle valutazioni su questo confronto si cerca di evincere se il modello numerico sfruttato sia adatto e sufficientemente preciso per simulare in maniera soddisfacente l'applicazione in esame.

## Potenza totale e suoi contributi

Sempre per mezzo dell'elaborazione mediante matlab, si è proseguito con la determinazione della potenza termica generata durante il processo di scarica, utilizzando come riferimento la solita equazione a parametri concentrati, partendo dai valori di corrente, tensione e temperatura acquisiti durante le prove.

La potenza ottenuta nella matrice è stata divisa nei due contributi, entropico e irreversibile, per poter apprezzare meglio il peso relativo che essi assumevano man mano che la scarica proseguiva.

Di nuovo, si analizzano i risultati relativi alla scarica massima continua eseguita, ovvero 3C, ponendo in appendice i grafici attinenti alle altre prove. In figura 4.9 sono evidenziati sia la potenza totale che i due contributi, in funzione dello SoC.

Fino a che la temperatura della batteria varia in quantità poco rilevante (90% di SoC), l'unico contributo alla potenza generata è dato da quella dispersa per via delle irreversibilità. Dopodiché, la potenza totale diminuisce, poiché una parte di quella generata dalle resistenze interne viene assorbita dai fenomeni endotermici elettrochimici appartenenti al termine entropico, il quale assume valori negativi fino ad arrivare al punto di minimo di -0,4 W, mentre il termine legato alle irreversibilità rimane sostanzialmente costante.



Al 20% dello SoC, il termine entropico cambia segno e diventa esotermico, contribuendo all'aumento del calore generato e contemporaneamente il termine irreversibile subisce anch'esso un'impennata, il che porta la potenza totale a superare i 2,5 W.

Nell'ultimo gradino di scarica la potenza sale ancora, poiché il termine entropico e quello legato alle resistenze interne continuano a crescere, portando il valore finale a 2,8 W emessi.

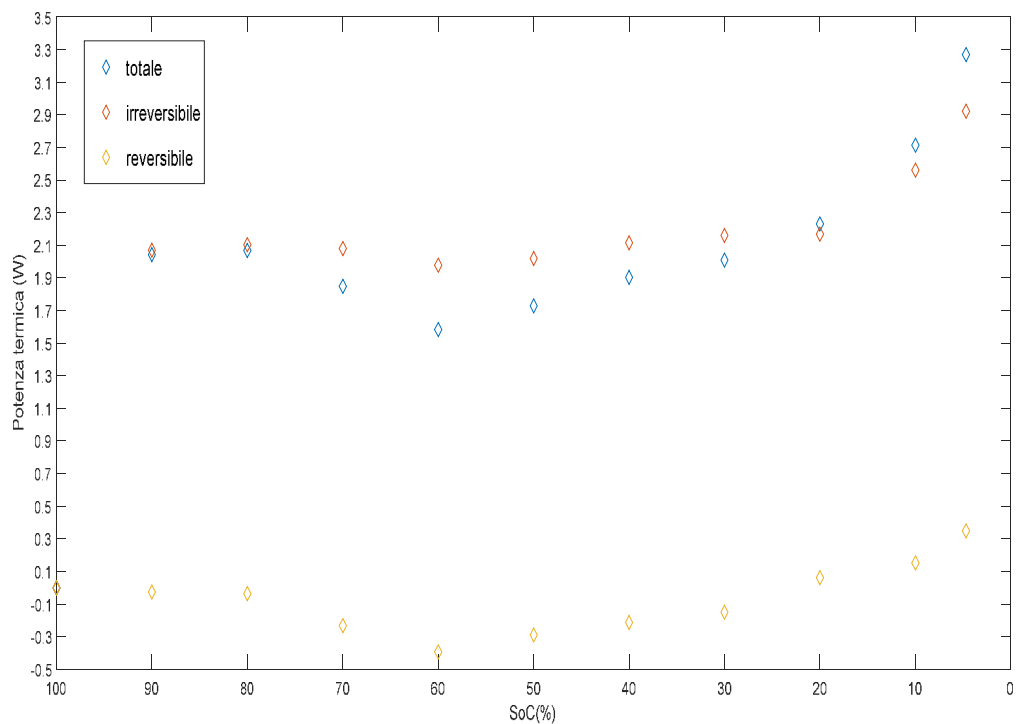


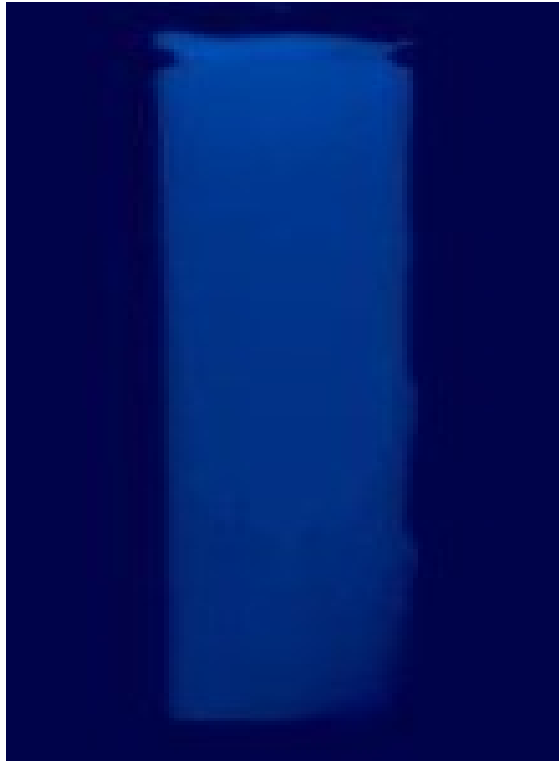
Figura 4.9: potenza termica generata e suoi contributi (3C)

#### 4.5 CALCOLO DELLA POTENZA GENERATA MEDIANTE TERMOCAMERA

Un'ultima prova dell'affidabilità della prova si è avuta grazie all'utilizzo di una termocamera modello FLIR SC-3000: attraverso la definizione della distribuzione di temperatura superficiale misurata su tutto il corpo batteria si è arrivati al calcolo del calore generato. In questo modo la termocamera è stata utilizzata per effettuare un secondo controllo sui valori di temperatura ottenuti con le termocoppie.

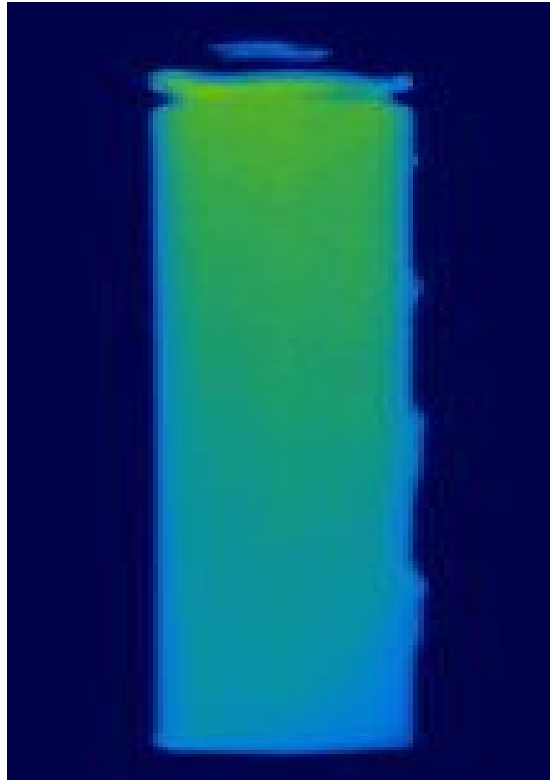
In secondo luogo, ci si è serviti per valutare la potenza radiante emessa dalla batteria, in modo da poterla confrontare con quella ottenuta dalla modellazione numerica.

Si è dunque estrapolata la temperatura del mantello esterno della batteria in un quadrato di immagine di 10x10 pixel, in corrispondenza delle quattro termocoppie mediante elaborazione in matlab successivamente all'acquisizione dei dati. Si fornisce un'immagine termografica della batteria durante l'acquisizione in figura 4.10.



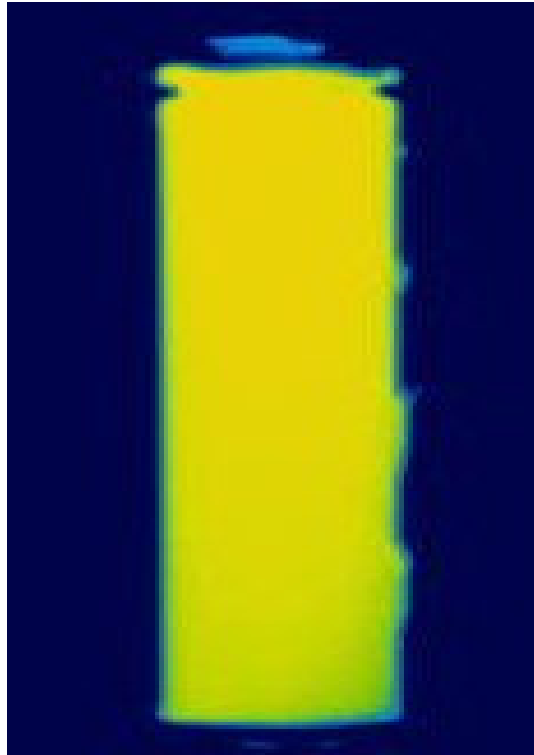
*Figura 4.10a: immagine termografica della batteria al 75% di SoC durante la scarica*

3C



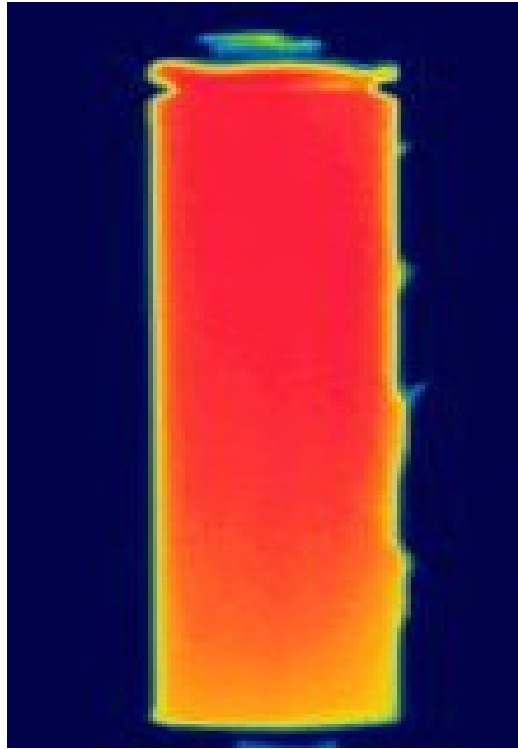
*Figura 4.10b: immagine termografica della batteria al 50% di SoC durante la scarica*

3C



*Figura 4.10c: immagine termografica della batteria al 25% di SoC durante la scarica*

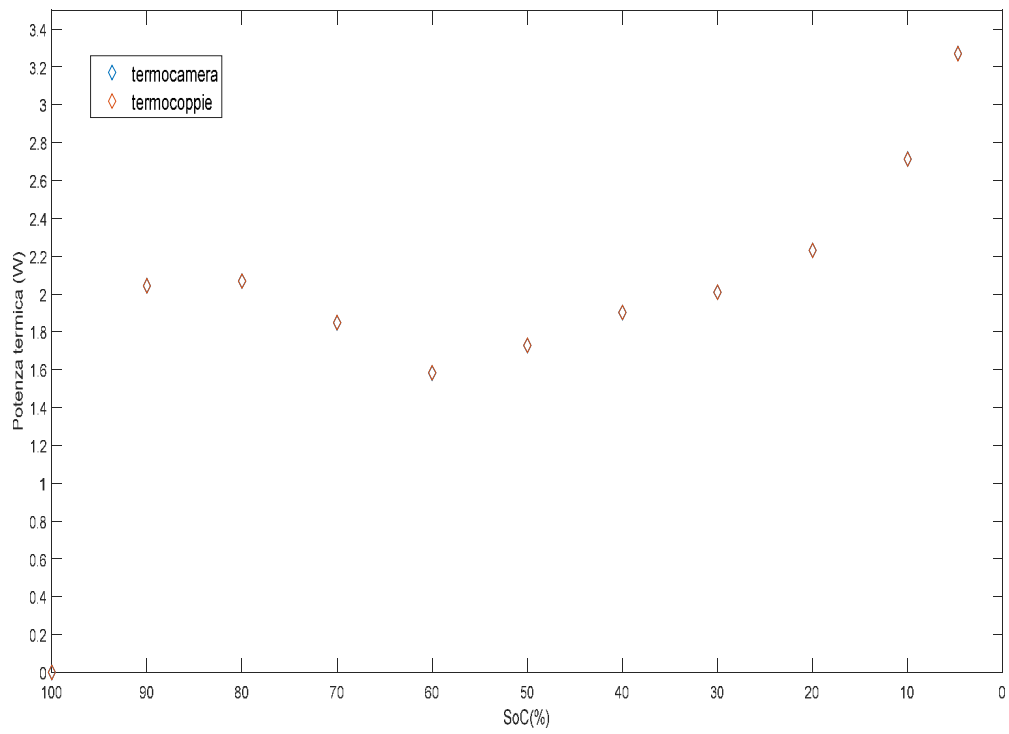
3C



*Figura 4.10d: immagine termografica della batteria allo 0% di SoC durante la scarica*

3C

I valori ottenuti per le temperature con la termocamera si discostavano di quantità dell'ordine del decimo di grado rispetto a quelli delle termocoppie, il che ha portato la potenza termica a differire al massimo per 0,02 W, come si può vedere dal grafico 4.11 sottostante, essendo quest'ultima stata calcolata nuovamente con il modello a parametri concentrati.



*Figura 4.11: confronto tra la potenza generata dalla batteria in una scarica 3C ottenuta coi valori di temperatura forniti da termocoppie e termocamera*

## APPENDICE A: GRAFICI DI POTENZA PER I LIVELLI DI SCARICA 0,5C, 1C E 2C

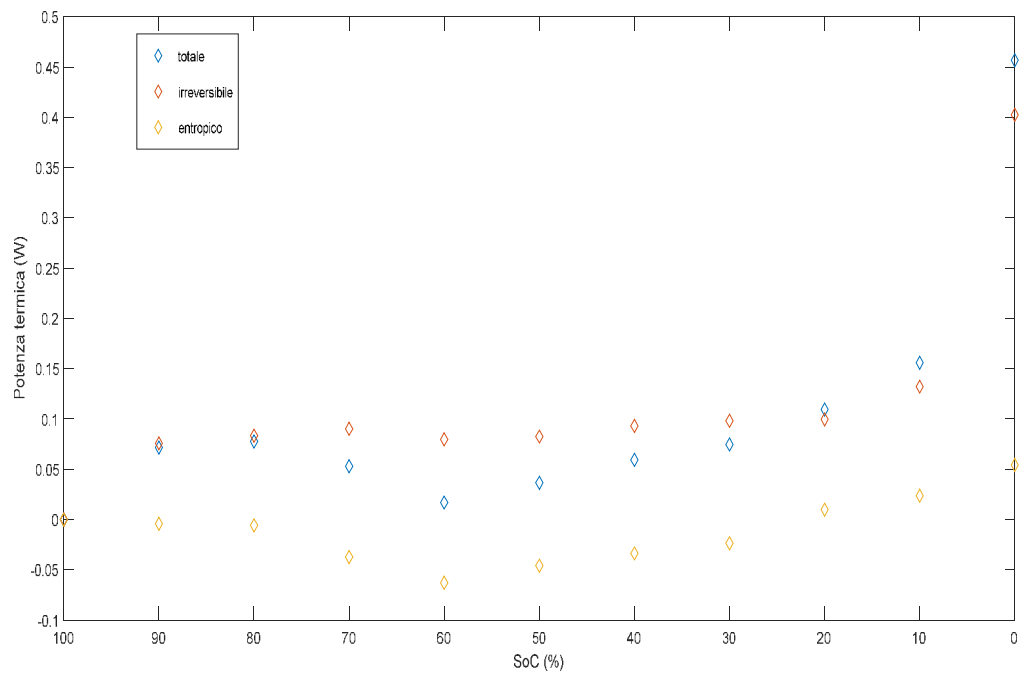


Figura 4.12: potenza termica generata e suoi contributi (0,5C)



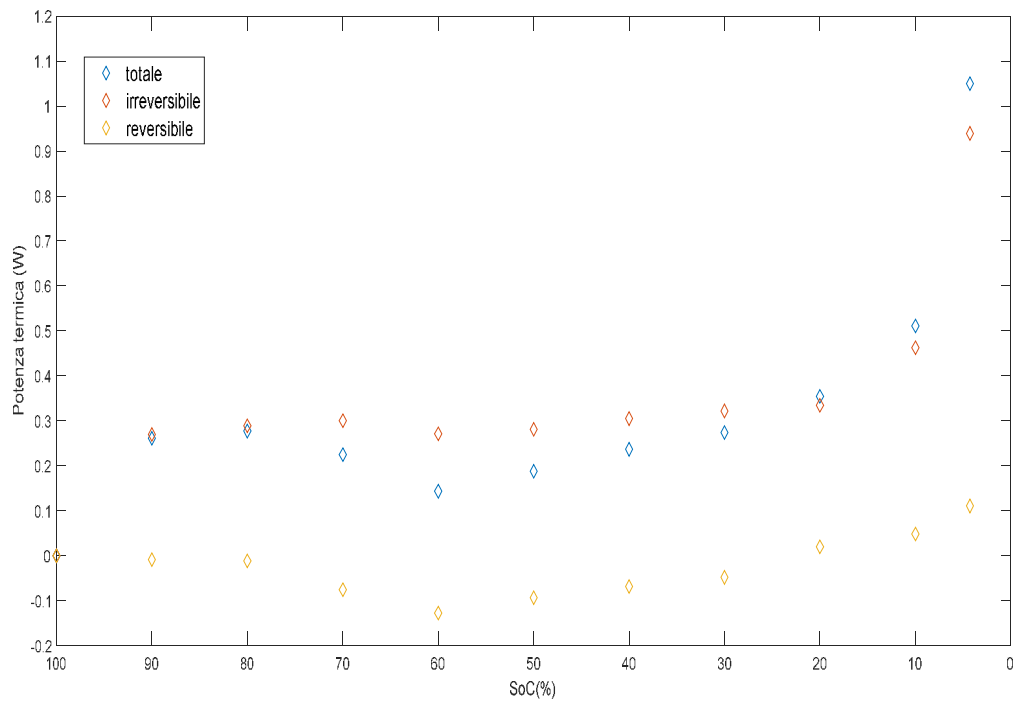
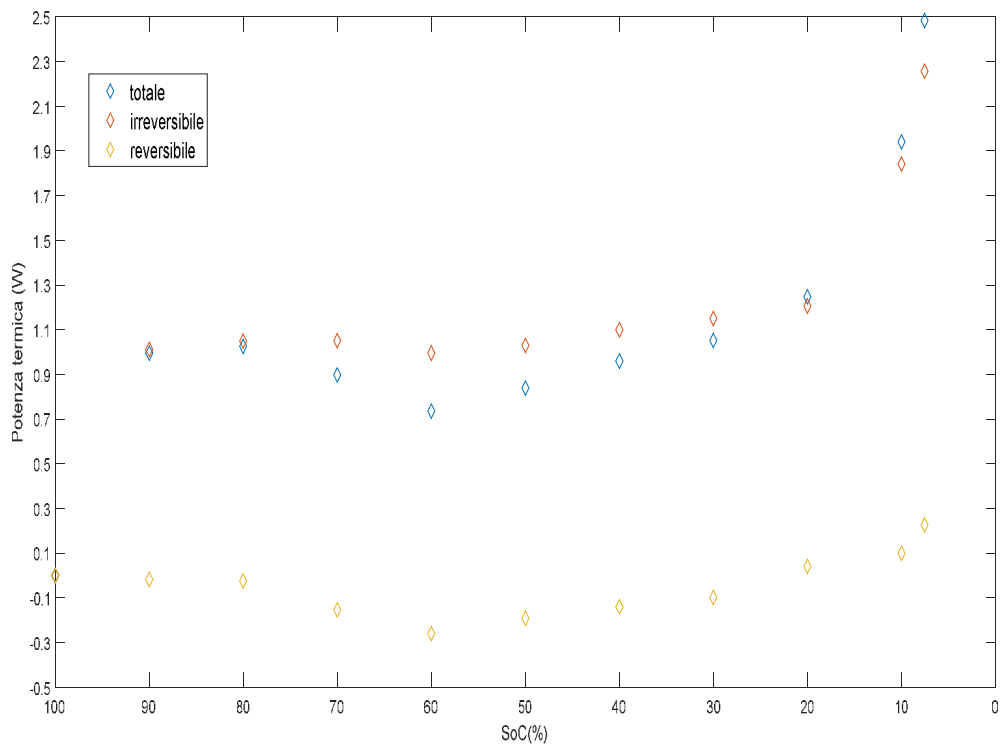
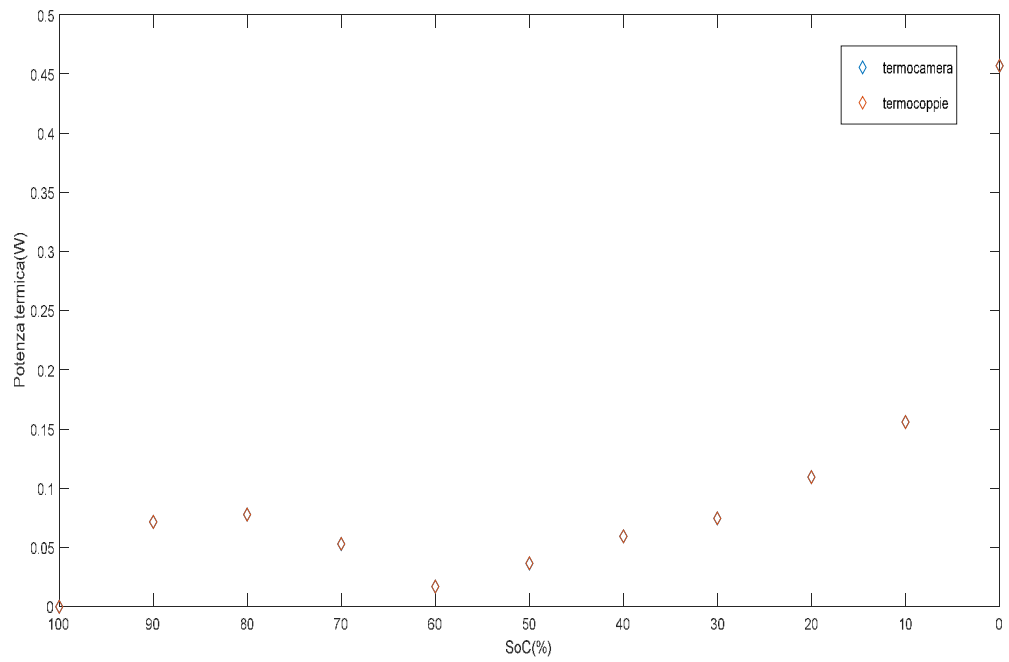


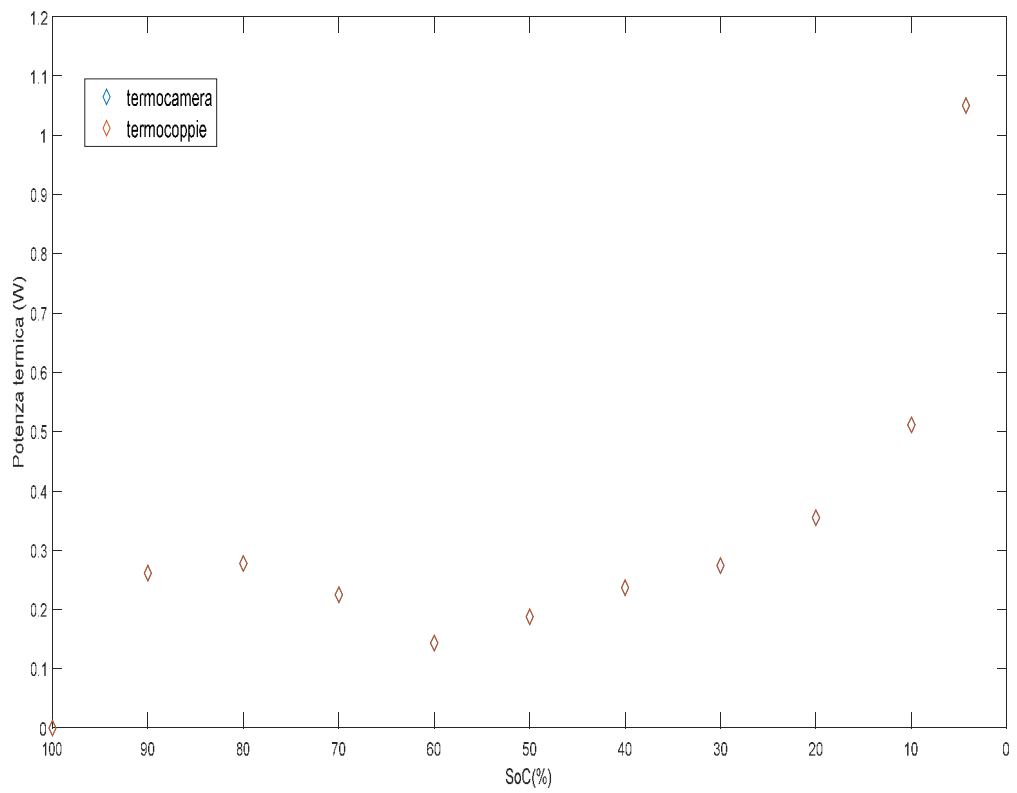
Figura 4.13: potenza termica generata e suoi contributi (1C)



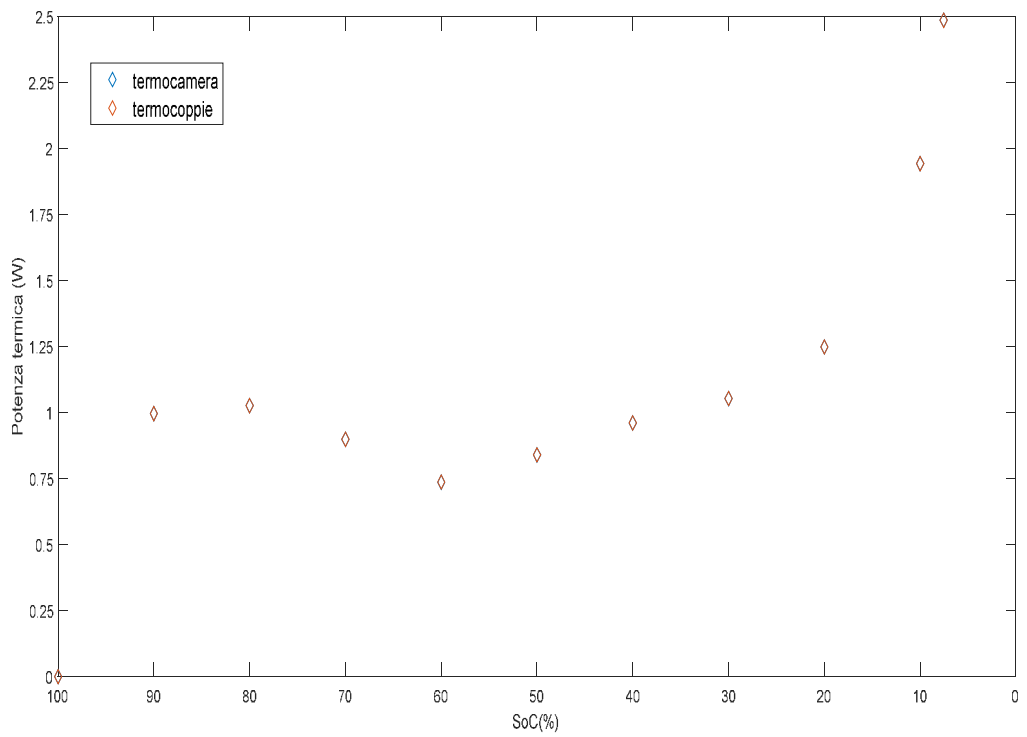
*Figura 4.14: potenza termica totale e suoi contributi (2C)*



*Figura 4.15: confronto tra le potenze generate calcolate con le temperature ottenute dalla termocamera e dalle termocoppie (0,5C)*



*Figura 4.16: confronto tra le potenze generate calcolate con le temperature ottenute dalla termocamera e dalle termocoppie (1C)*

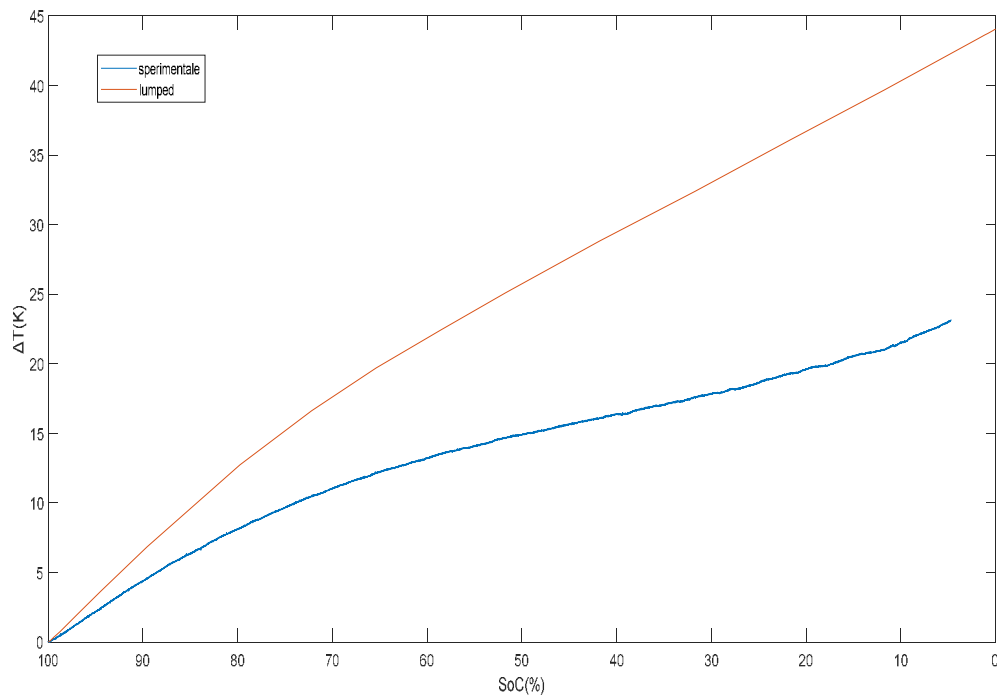


*Figura 4.17: confronto tra le potenze generate calcolate con le temperature ottenute dalla termocamera e dalle termocoppie (2C)*

## 5 CONFRONTO TRA MODELLAZIONE NUMERICA E RISULTATI SPERIMENTALI

---

I risultati sperimentali sono stati successivamente confrontati col modello numerico lumped, per verificarne l'affidabilità; si rappresenta in figura 5.1 il paragone tra le due alterazioni di temperatura in funzione dello stato di carica durante la scarica 3C, la più rilevante dal punto di vista termico.



*Figura 5.1: confronto tra modello lumped in convezione naturale e curva sperimentale (3C)*

Si nota immediatamente una grande differenza tra le due curve in figura 5.1. In prima istanza, il valore finale ottenuto presenta una differenza di 18°C (41°C del modello contro i 23°C del valore sperimentale) a parità di livello di scarica. Infatti, nel modello si riesce a simulare una completa scarica della batteria, mentre nell'esperienza relativa alla scarica a 3C, rimane un livello di carica del 4%, per i motivi già descritti in precedenza.

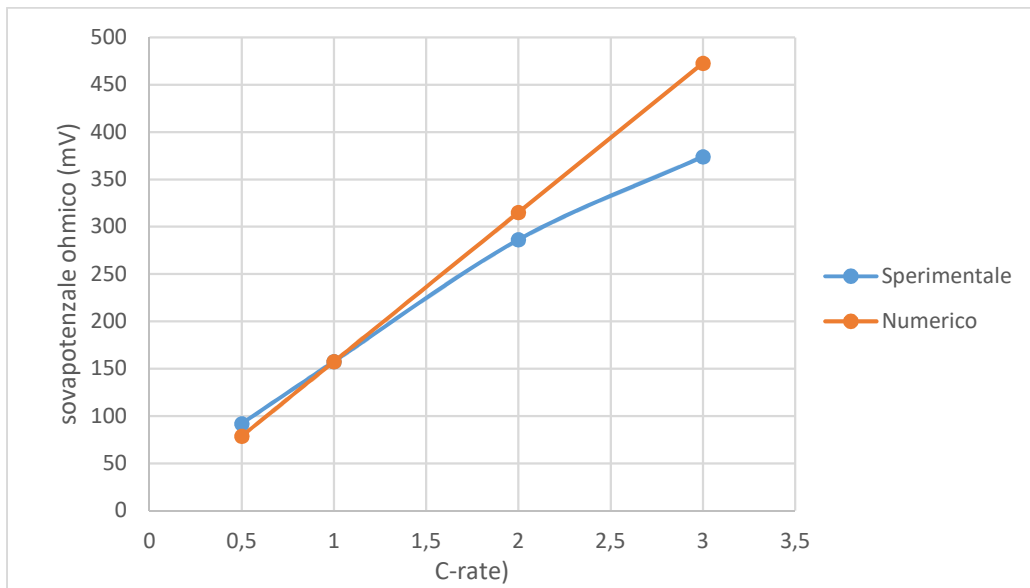
La salita di temperatura in virtù della scarica è immediatamente più ripida nella modellazione numerica e il cambio di curvatura presente nel caso

sperimentale, che avviene intorno al 40% di SoC, non si manifesta, conducendo ad un incremento sempre maggiore di temperatura e a differenze sempre più marcate tra i due casi.

Questa grande distanza tra le due curve può essere in parte spiegata dall'errore effettuato dal programma nella determinazione del sovrapotenziale ohmico: il metodo di calcolo prevede infatti una semplice moltiplicazione tra il sovrapotenziale ohmico registrato per la batteria durante la scarica 1C e il C-rate. Nel caso di scarica 3C si moltiplica per 3 il sovrapotenziale ohmico di scarica a 1C per 3.

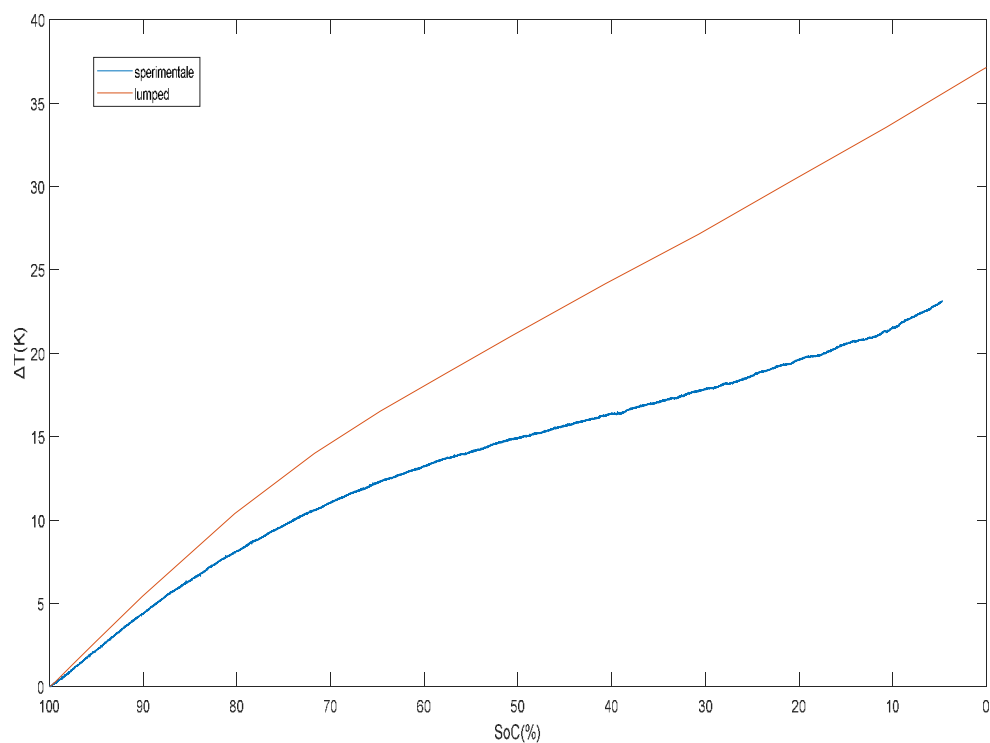
Tuttavia, dall'analisi dei sovrapotenziali ottenuti durante le varie scariche sperimentali, i valori non seguono un andamento lineare come nella modellazione, ma è possibile notare un andamento a pendenza decrescente, come in figura 5.2.





*Figura 5.2: andamento del sovrapotenziale in funzione del C-rate*

Aggiustato il modello conseguentemente alle considerazioni appena descritte, il grafico risultante è quello di figura 5.3.



*Figura 5.3: confronto tra modello lumped in convezione naturale e curva sperimentale con correzione del sovrapotenziale (3C)*

In questo caso è possibile notare un avvicinamento tra le due curve, seppure quella relativa al modello lumped sia ancora molto distante per tutta la scarica e la differenza di temperatura finale sia di 12°C.

Risulta quindi evidente che non è possibile descrivere accuratamente il fenomeno con l'ausilio della sola convezione naturale, che è comunque presente date le differenze di temperatura registrate dalle quattro termocoppie posizionate lungo il corpo laterale della batteria.

Tuttavia, questo è il caso più critico per quanto riguarda la sua capacità di smaltire la potenza termica. Essa è stata, infatti, dipinta di nero in superficie, il che le ha concesso di raggiungere un'emissività pari a 0,94. In questa situazione la quota di potenza dispersa per irraggiamento verso l'ambiente circostante diventa non più trascurabile, specialmente in virtù del fatto che l'unico altro meccanismo di scambio è la convezione naturale.

Un'ulteriore considerazione va fatta a proposito della velocità dell'aria nella zona di misura: non era presente infatti un perfetto controllo della velocità stessa che possa consentire di assumere il meccanismo di scambio termico convettivo come puramente naturale.

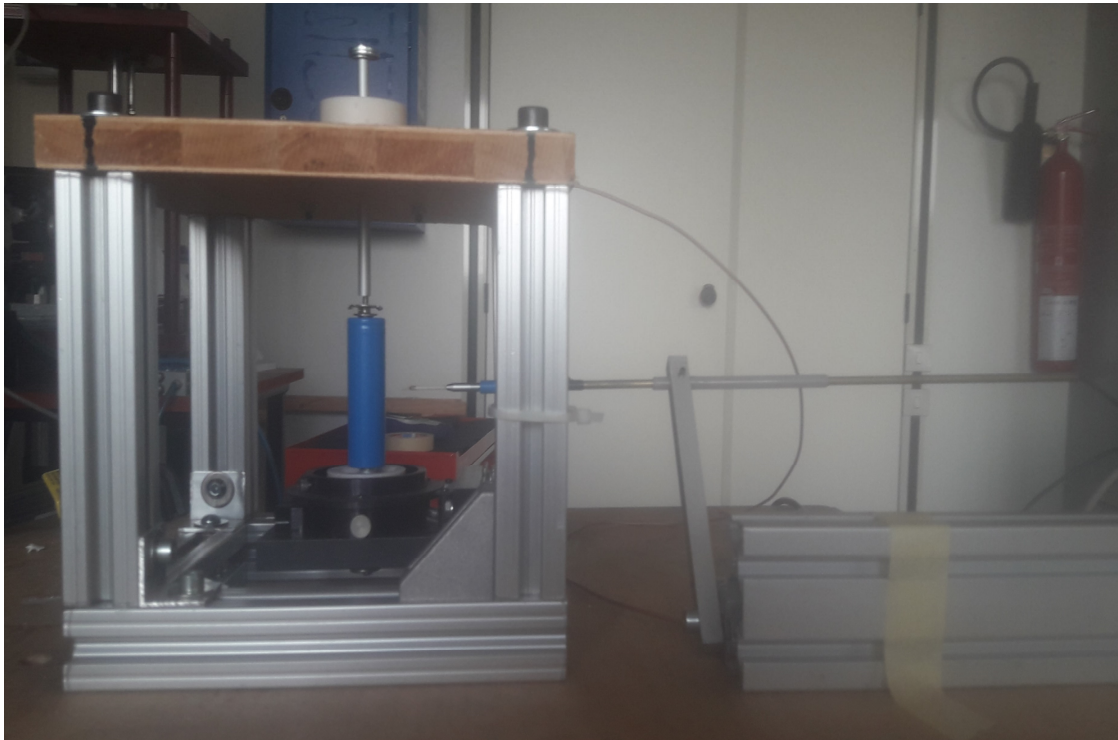
Si è dunque considerata la convezione come una convezione mista, nella quale sia la convezione naturale che quella forzata portano un loro contributo, il cui peso dipende dalla velocità dell'aria nella zona in cui veniva condotta la misura.

$$h_{conv} = a \cdot h_{nat} + b \cdot h_{forz} \quad (13)$$

Sono proprio i valori dei due parametri,  $a$  e  $b$ , a determinare il peso dei due differenti tipi di convezione all'interno della convezione mista. I due estremi dei valori del coefficiente di convezione mista si hanno per  $a=0$  e  $b=1$ , ovvero quando la convezione è solo forzata, e per  $a=1$  e  $b=0$ , nel quale si considera unicamente la convezione naturale.

Per la convezione forzata si è assunto come caso limite una velocità dell'aria di 1 m/s, mentre si è registrata mediante anemometro a filo caldo in prossimità della batteria (illustrato in figura 5.4) una velocità massima

dell'aria di 0.4 m/s, velocità che porterebbe all'instaurarsi di una convezione mista.



*Figura 5.4: misurazione della velocità dell'aria attorno alla batteria mediante anemometro a filo caldo*

La temperatura superficiale della batteria avrà quindi come limite superiore quello in cui la convezione è solo naturale, mentre il limite inferiore sarà quello in cui la velocità dell'aria sia costantemente pari a 1 m/s. Si sono rappresentati sul grafico 5.5 l'andamento sperimentale e i due risultati ottenuti modellando insieme una pura convezione naturale con

l'irraggiamento e una pura convezione forzata con l'irraggiamento, e inserendo tra i due la convezione mista con velocità dell'aria pari a 0,4 m/s.

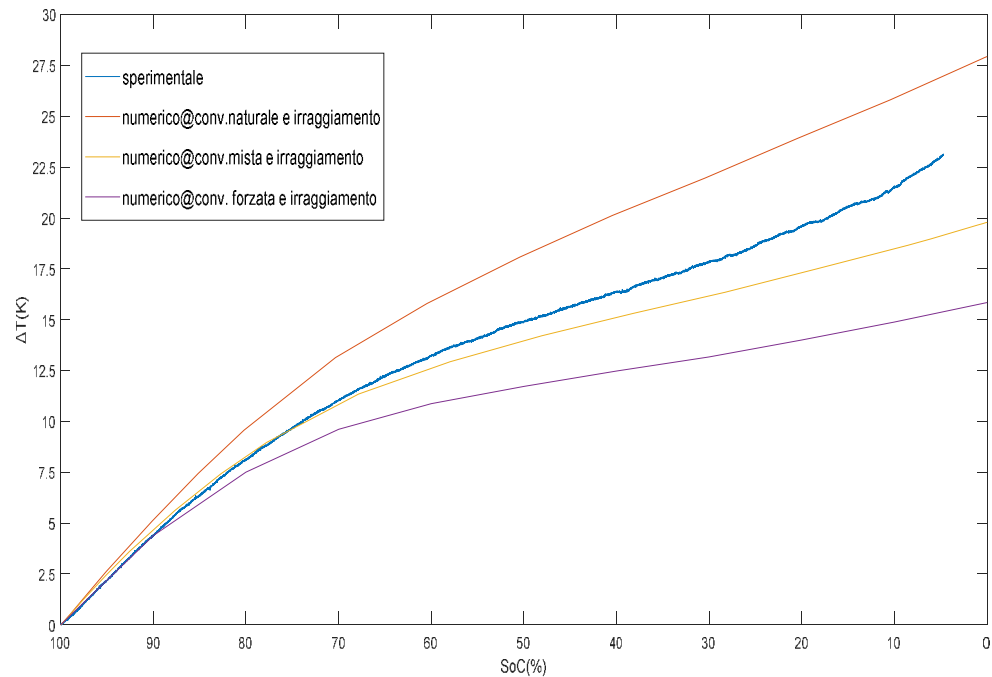


Figura 5.5: modello sperimentale compreso tra i due estremi (solo convezione naturale e solo convezione forzata) con l'introduzione dell'irraggiamento (3C)

La temperatura raggiunta dalla batteria al termine della scarica viene individuata all'interno di un'area costituita dalla differenza tra la temperatura raggiunta in sola convezione naturale e quella ottenuta con una convezione forzata dovuta ad una velocità costante dell'aria di 1 m/s.

Per bassi aumenti di temperatura, il modello numerico per la convezione naturale rimane superiore alla curva sperimentale per tutta la scarica, ma con il miglioramento della modellazione in seguito all'introduzione dell'irraggiamento, le differenze di temperatura si riducono notevolmente toccando al massimo quota 3,5 K a fine scarica. La curva di convezione forzata rimane leggermente superiore (di quantità dell'ordine del decimo di grado centigrado) a quella sperimentale fino al 70% di SoC, approssimando quindi con buona precisione il comportamento reale della batteria.

Con l'aumentare del tempo di scarica e quindi della temperatura, l'effetto della convezione forzata diventa sempre più degno di nota, portando il valore finale di differenza di temperatura al 4% di SoC a 15 K contro i 23 K del modello reale. Il limite superiore invece rimane quello imposto dalla convezione puramente naturale, ovvero i 26,5 K.

La simulazione in convezione mista con velocità dell'aria a 0,4 m/s è quella più si avvicina alla curva sperimentale, arrivando ad una differenza di temperatura finale rispetto ad inizio scarica di 18 K, 5 K in meno rispetto alla prova reale. Anche la forma della curva è quella che approssima meglio il reale comportamento termico della batteria.

Possiamo quindi affermare che la temperatura in regime di convezione mista, può oscillare tra questi due valori, approssimandosi maggiormente all'uno o all'altro in base ai valori dei due coefficienti  $a$  e  $b$ , ovvero a seconda della presenza più o meno marcata di aria in movimento nell'ambiente di misura.

Si è eseguita, inoltre, la valutazione dell'errore relativo tra modellazione numerica e risultati sperimentali acquisiti mediante la determinazione del parametro  $\beta$ .

$$\beta = (\Delta T_n - \Delta T_s) / \Delta T_s \quad (14)$$

Dove  $\Delta T_n$  è la differenza tra la temperatura di batteria ai vari stati di carica e la temperatura ambiente valutata nel modello, mentre  $\Delta T_s$  rappresenta la stessa differenza di temperatura, ma basata sui dati sperimentali ottenuti. Un valore negativo di  $\beta$  indica che la temperatura di batteria viene sottostimata dal modello, mentre un valore positivo implica una sua sovrastima. Il parametro è rappresentato in figura 5.6 per la scarica 3C.

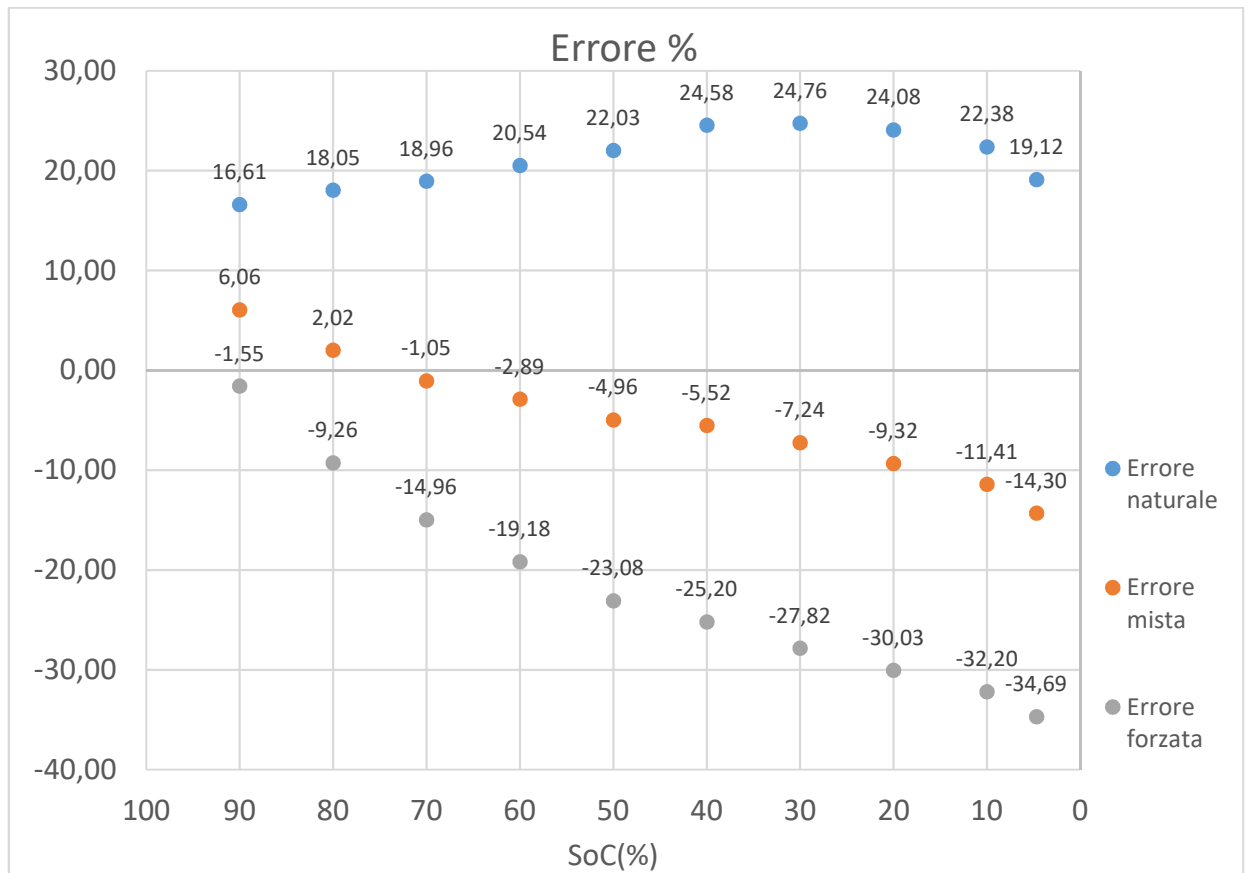


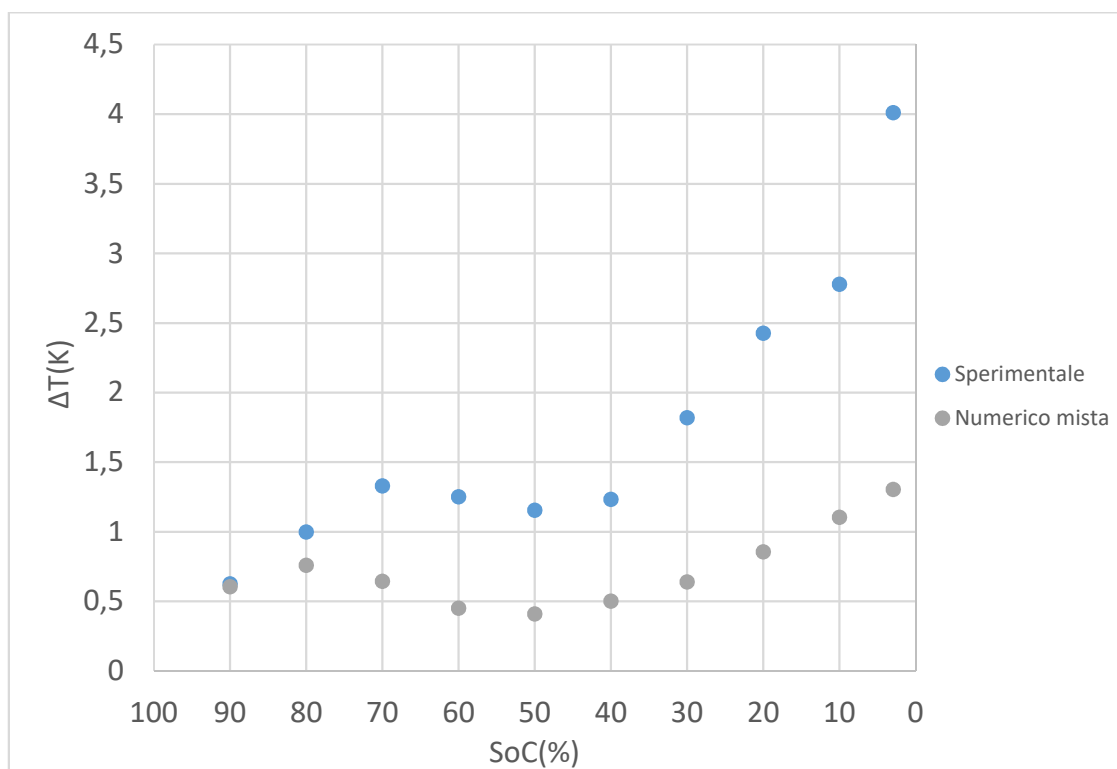
Figura 5.6: errore relativo percentuale tra le differenze di temperatura ottenute nel numerico e quelle sperimentali

Sono rappresentati in figura i tre valori del parametro  $\beta$ , relativamente alla modellazione numerica effettuata con convezione naturale (blu) convezione mista con aria a 0,4 m/s (arancione) e convezione forzata con velocità dell'aria di 1 m/s (grigio).

Come confermato dalle curve assolute di temperatura già analizzate, l'errore minore si ottiene nel caso di convezione mista: esso tra il 6,1% al 90% di SoC e -11,4% al 10% di SoC. La convezione puramente naturale



sovrastima invece ad ogni SoC la temperatura di batteria con errori tra il 16,6% e il 24,8%, mentre la convezione forzata con aria a 1m/s la sottostima per tutta la scarica con un andamento progressivo da -1,6% a - 32,2% dell'errore. I due casi limite rimangono quindi piuttosto distanti dai valori registrati nell'esperimento. Una volta asseverata una buona approssimazione del problema mediante convezione mista si sono eseguiti i grafici di confronto delle temperature ottenute agli altri C-rate e si rappresenta in figura 5.7 il caso del limite inferiore, relativo a 0,5C.



*Figura 5.7: differenze tra i dati sperimentali di temperatura e quelli relativi alla modellazione numerica (0,5C)*

Essendo in questo caso limite la generazione di potenza termica molto bassa, così come le conseguenti temperature superficiali, il modello non riesce ad approssimare con grande precisione i valori di temperatura sperimentali. Tuttavia le differenze assolute raggiunte rimangono entro 1°C per buona parte della scarica. Nella sua fase finale, le differenze sono più marcate, a causa di una valutazione errata da parte del modello della potenza generata a causa delle perdite irreversibili.

In conclusione, si può constatare che il set up sperimentale allestito e la modalità di esecuzione della prova portano a risultati approssimativamente simili sulla temperatura di batteria durante la scarica, se si considera la presenza di una convezione mista con massima velocità dell'aria di 0,4 m/s.

Occorre tuttavia specificare che il valore registrato mediante anemometro per la velocità dell'aria, è stato ottenuto in un secondo momento rispetto a quando ha avuto luogo la prova di scarica della batteria, ragion per cui non si ha la certezza che la velocità dell'aria al momento della scarica fosse quella acquisita.

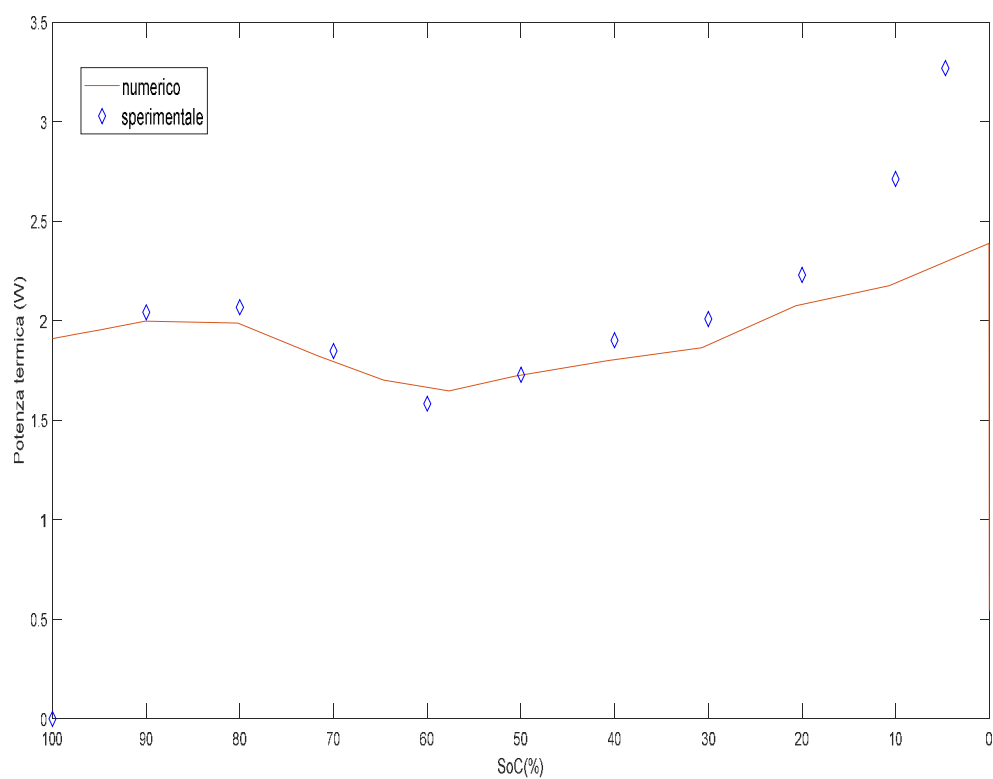
Si procede poi a verificare i valori di potenza e voltaggio ottenuti, confrontandoli con la potenza ricavata dal grafico del modello numerico a parametri concentrati, una volta eseguite le correzioni sul sovrapotenziale già discusse in precedenza. Il paragone è illustrato in figura 5.6 e 5.7.

Il grafico del modello sperimentale è stato ottenuto per punti, poiché il calcolo del calore generato è stato effettuato utilizzando l'equazione (1)

ogni 10% di SoC, mentre quello ottenuto dal numerico è una linea continua poiché si avevano a disposizione più punti per poterlo interpolare.

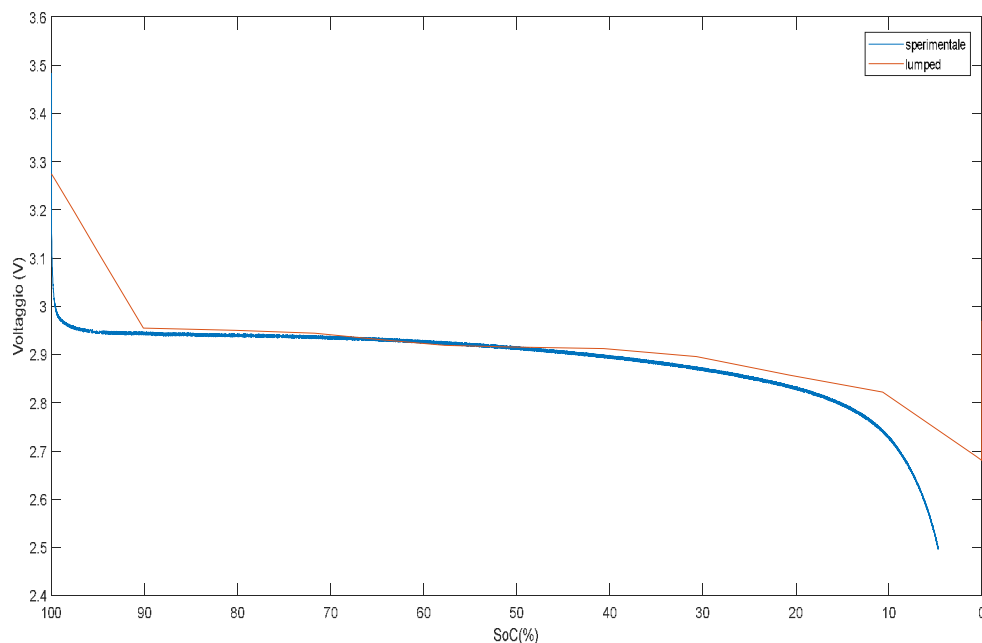
Il primo punto al 100% non considera alcuna generazione interna nei calcoli effettuati nello sperimentale, motivo per cui il valore è di 0 W, mentre nel modello numerico si considera l'immediata perdita di energia dovuta alle resistenze interne non appena si attacca il carico alla batteria e comincia la scarica. Questo porta la potenza generata a salire immediatamente a circa 2 W.

Tuttavia, nella zona centrale del grafico (dall'80% al 20%) le due linee corrono quasi parallele, nonostante per alcuni stati di carica sia presente uno scostamento non superiore ad un massimo di 0,2 W (al 20% di SoC).



*Figura 5.8: potenza termica generata dalla batteria nel modello sperimentale e nel modello lumped (3C)*

Questo gap aumenta nell'ultima parte della scarica, per via del fatto che nell'ultimo 10% di scarica il modello continua ad eseguire una pura sottrazione tra il potenziale a circuito aperto e il sovrapotenziale ohmico, mentre nella realtà il potenziale cala molto più rapidamente a causa dell'aumento dei termini di perdita dovuti ad attivazione e concentrazione, portandosi a 2,5 V contro i 2,75 V del modello a parità di SoC raggiunto, come evidenziato in figura 5.7.



*Figura 5.9: andamento dei voltaggi nella prova sperimentale e nel modello numerico (3C)*

Questo porta il termine irreversibile della potenza generata ad aumentare di più nella realtà, facendo sì che i valori al 10% e a batteria scarica distino rispettivamente 0,5 W e 0,9 W.

In conclusione, si è notata una buona compatibilità tra modellazione numerica e risultati sperimentali nella fase di scarica che va dall'80% al 20% di SoC e un errore presente nell'ultimo 10% di SoC sul voltaggio nel modello numerico rispetto alla batteria reale (dovuto probabilmente anche alla semplificazione effettuata nel non tener conto dei sovrapotenziali di

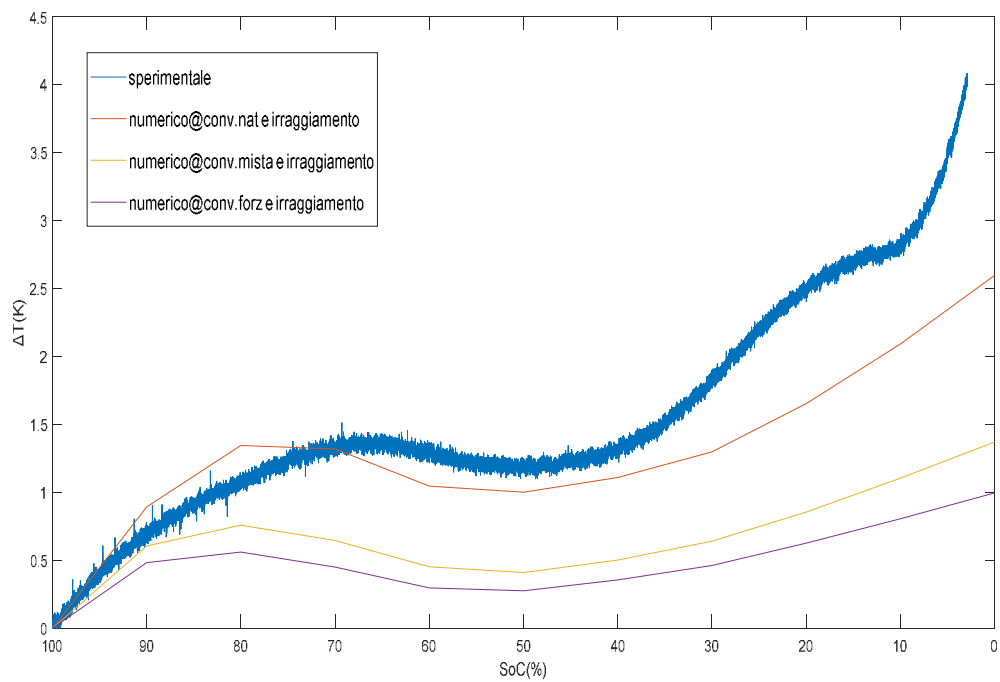
concentrazione e attivazione) che porta ad una conseguente differenza nei valori di potenza nell'ultima fase della scarica.

Questa differenza di potenza conduce a sua volta ad un errore nella valutazione della temperatura superficiale di batteria nella fase finale della scarica, errore che cresce al diminuire del C-rate.

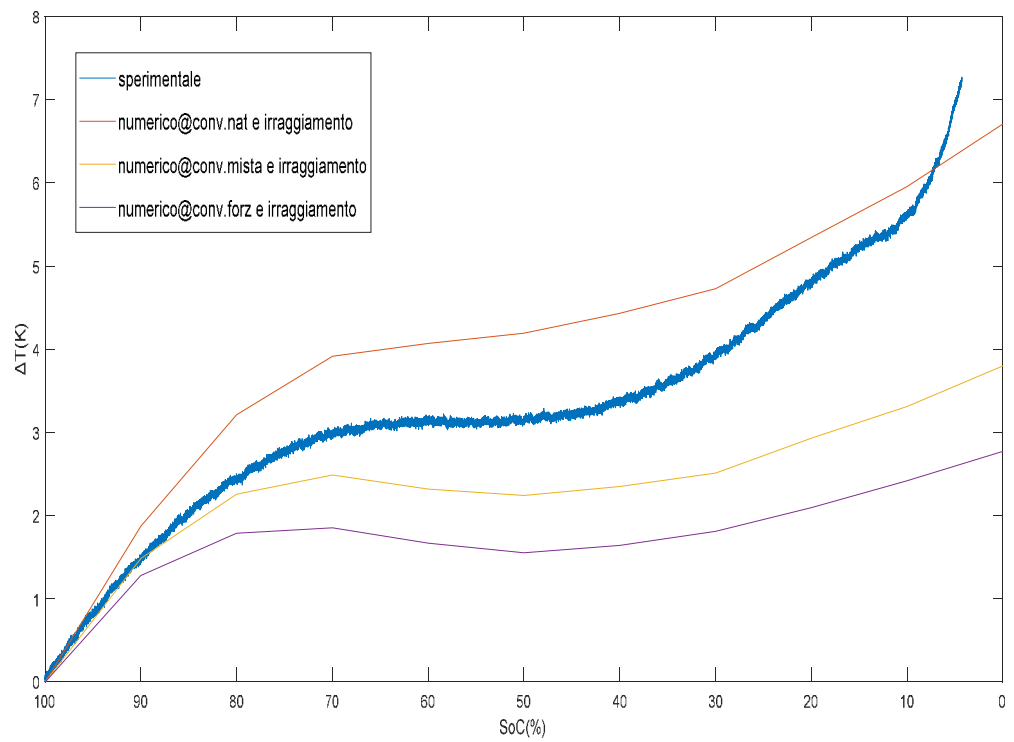
La modellazione conferma, tuttavia, la tendenza della curva di potenza ottenuta mediante l'elaborazione basata sull'acquisizione di temperatura, corrente e tensione della batteria, fatta esclusione per l'ultimo 10% di SoC in cui il modello non risulta affidabile, a causa dell'errore sul calcolo di voltaggio che porta ad un cambio di pendenza della curva numerica nettamente inferiore rispetto al caso sperimentale.

Nel calcolo della potenza generata, il modello risulta dunque in grado di mantenere un grado di precisione ritenuto soddisfacente nella rappresentazione di quasi tutta la scarica, se si escludono il tratto iniziale e quello finale della scarica, in cui le differenze di voltaggi calcolate portano a differenze di potenza termica generata considerevoli.

APPENDICE B: GRAFICI DI CONFRONTO OTTENUTI PER I LIVELLI DI SCARICA  
0,5C, 1C E 2C

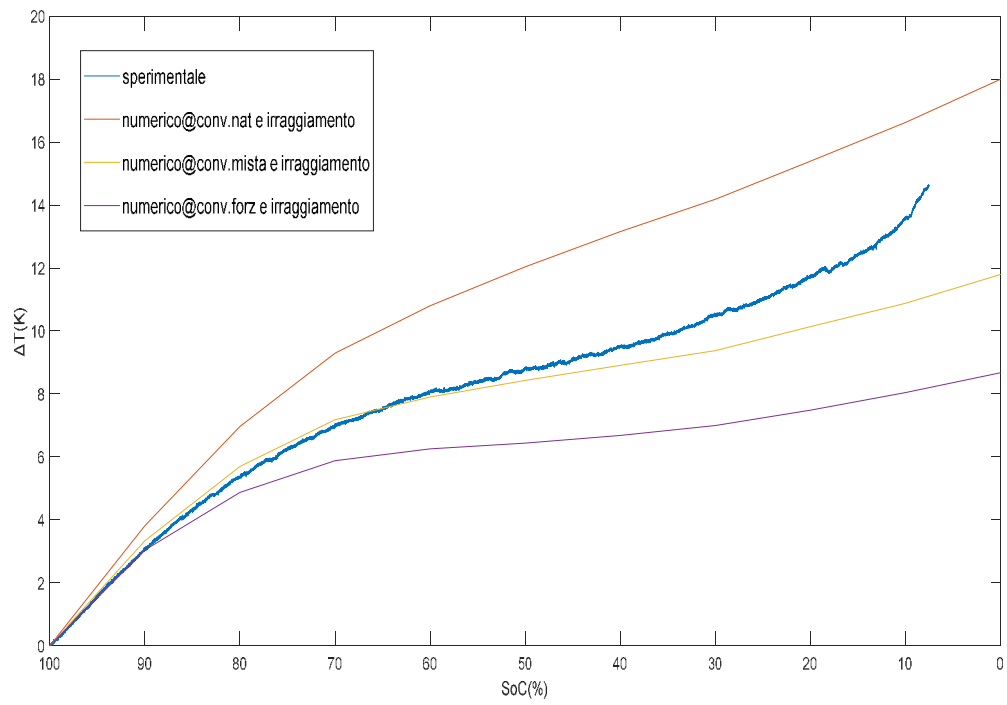


*Figura 5.10: modello sperimentale compreso tra i due estremi (solo convezione naturale e solo convezione forzata) con l'introduzione dell'irraggiamento (0,5C)*



*Figura 5.11: modello sperimentale compreso tra i due estremi (solo convezione naturale e solo convezione forzata) con l'introduzione dell'irraggiamento (1C)*





*Figura 5.12: modello sperimentale compreso tra i due estremi (solo convezione naturale e solo convezione forzata) con l'introduzione dell'irraggiamento (2C)*

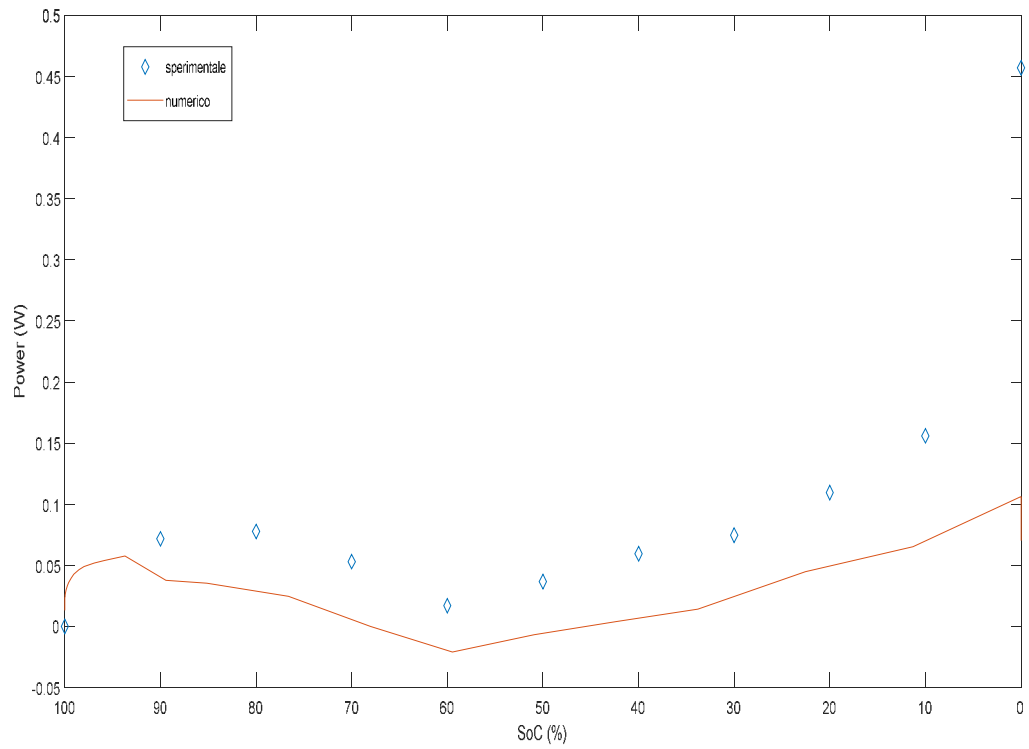


Figura 5.13: confronto della potenza generata nell'esperimento e nel modello (0,5C)

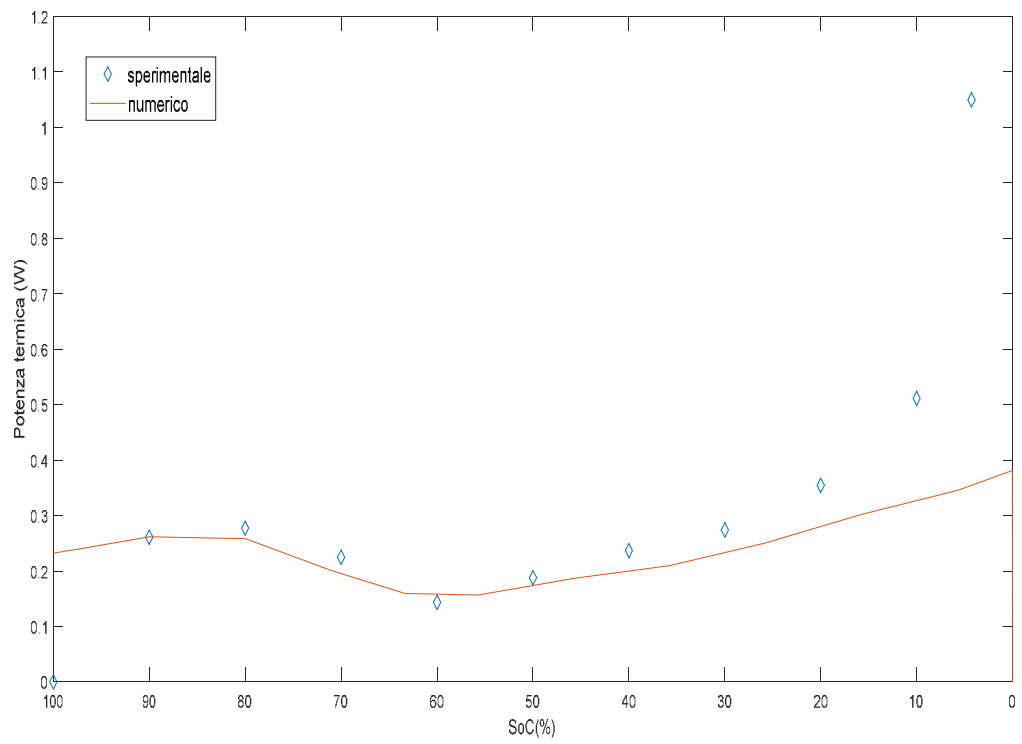


Figura 5.14: confronto della potenza termica generata nell'esperimento e nel modello (1C)

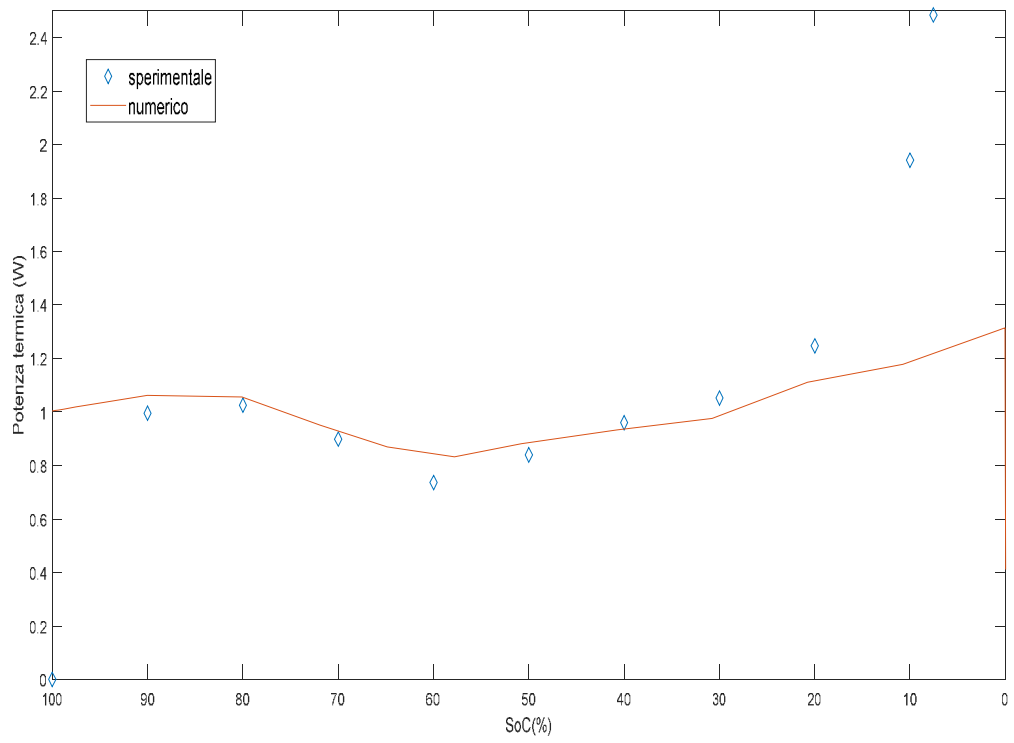


Figura 5.15: confronto della potenza termica generata nell'esperimento e nel modello (2C)

## 6 CONTROLLO TERMICO DELLA BATTERIA

---

Terminata la prima parte del lavoro, il passo successivo consiste nel cercare di comprendere quali siano le conseguenze sull'andamento della temperatura della batteria agli ioni di litio e sul suo voltaggio sotto carico in seguito alla sua immersione all'interno del liquido basso-bollente Novec 7000.

Al contempo si doveva verificare che il contatto con il liquido non procurasse danneggiamenti al materiale di costruzione dello scambiatore di calore che dovrà contenere il pacco batterie, ovvero l'alluminio.

Sono state dunque eseguite prove preliminari su una batteria immersa in un contenitore in plexiglass trasparente, riempito di Novec 7000, mentre nel frattempo si verificava una possibile reazione avversa (fessurazioni nel materiale, ossidazione...) su tre provini di alluminio parzialmente immersi anch'essi nel liquido.

## 6.1 IL NOVEC 7000

Il liquido Novec 7000 è un fluido basso-bollente (temperatura di evaporazione di 34°C) ingegneristico, non infiammabile e capace di operare a temperature comprese tra -120°C e 165°C. Esso è un metossieptafluoropropano (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub>) [23]. Come già descritto nell'introduzione, la scelta è ricaduta su questo liquido sia a causa della sua bassa temperatura di cambiamento di fase, che per via delle buone proprietà dielettriche, quanto mai fondamentali data l'applicazione.

Le caratteristiche principali presentate nella scheda tecnica del prodotto in figura 6.1 e 6.2, oltre a quelle già descritte, includono la non tossicità, la buona stabilità termica e la buona compatibilità con la maggior parte dei materiali metallici, plastici ed elastomerici.

Metals	Plastics	Elastomers <sup>1</sup>
Aluminum	Acrylic (PMMA)	Butyl Rubber <sup>2</sup>
Copper <sup>3</sup>	Polyethylene	Natural Rubber
Carbon Steel	Polypropylene	EPDM
302 Stainless Steel	Polycarbonate	EPR
Brass	Polyester	
Molybdenum	Epoxy	
Tantalum	PET	
Tungsten	Phenolic	
Cu/Be AlloyC172	ABS	
Mg Alloy AZ32B	PEEK	
	PTFE	

Figura 6.1: materiali compatibili con Novec 7000

Un'ultima, importante caratteristica per l'applicazione studiata, sono le ottime performance dielettriche (costante dielettrica di 7,4), che lo rendono un buon isolante elettrico, adatto dunque a rimanere in contatto con materiale elettrico come batterie, cavi e connettori. È già utilizzato per svariate applicazioni industriali e farmaceutiche, per il raffreddamento dei supercomputer e di materiale elettronico militare e anche in campo medico [23]. Si presenta come un liquido trasparente, ad altissima volatilità, infatti possiede un residuo non volatile inferiore alle 25 ppm. Di seguito se ne illustrano le principali caratteristiche fisiche a 25°C.

Properties	3M™ Novec™ 7000 Engineered Fluid
Molecular Weight (g/mol)	200
Boiling Point @ 1 atmosphere (°C)	34
Freeze Point (°C)	-122.5
Liquid Density (kg/m³)	1400
Kinematic Viscosity (cSt)	0.32
Kinematic Viscosity @ -80°C (cSt)	2.0
Kinematic Viscosity @ -120°C (cSt)	17
Coefficient of Expansion	0.00219 K <sup>-1</sup>
Critical Density (kg/m³)	553
Critical Pressure (MPa)	2.48
Critical Temperature (°C)	165°C
Dielectric Constant	7.4
Dielectric Strength (kV)	~40
Flash Point	None
Latent Heat of Vaporization (kJ/kg)	142
Solubility of Water in Fluid (ppmw)	~60
Solubility of Air in Fluid (vol %)	~35
Specific Heat (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1300
Surface Tension (dynes/cm)	12.4
Thermal Conductivity (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.075
Vapor Pressure (kPa)	64.6
Volume Resistivity (ohm-cm)	108

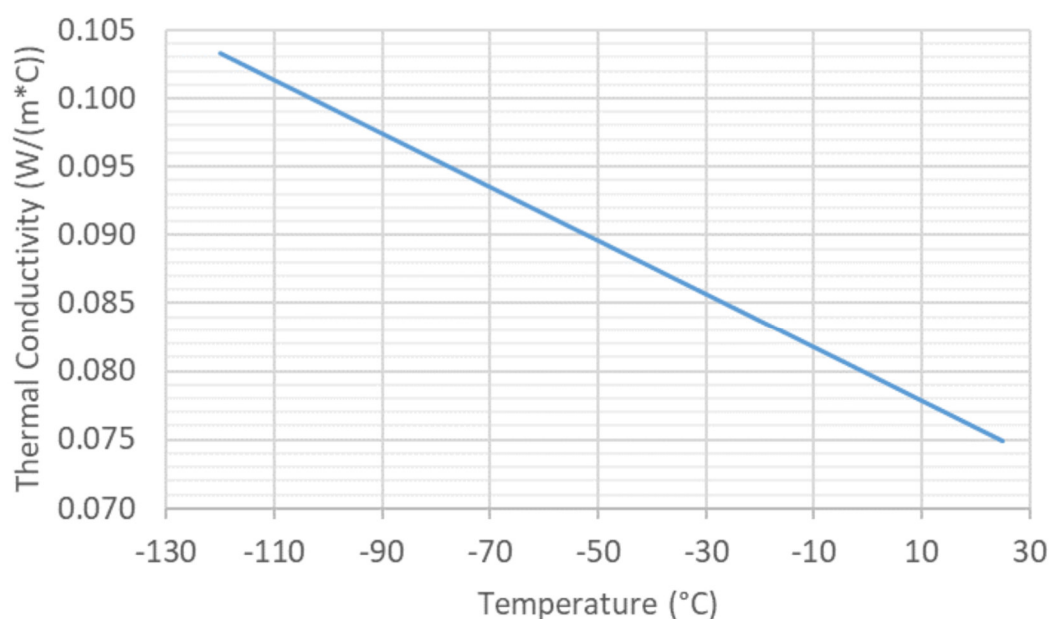
*Figura 6.2: caratteristiche fisiche del Novec 7000 a 25°C*

Si focalizzi l'attenzione su quelle che sono determinanti dal punto di vista termico (punto di ebollizione, densità, temperatura critica, calore latente di vaporizzazione e calore specifico) e su quelle legate al suo comportamento dal punto di vista elettrico (costante dielettrica e rigidità dielettrica, ovvero la tensione necessaria a far condurre corrente elettrica all'interno di un materiale dielettrico).

Il valore del calore latente di vaporizzazione è di 142 KJ/kg e la costante dielettrica pari a 7.4 e la rigidità dielettrica di 40 KV assicurano un buon



comportamento dielettrico del materiale per l'applicazione in studio, poiché le tensioni di lavoro non superano mai i 4 V, distanti dunque di quattro ordini di grandezza da voltaggi che destabilizzino il Novec. Si presentano i grafici relativi all'andamento di densità, conducibilità termica e calore specifico rispetto alla temperatura nelle figure 6.3, 6.4 e 6.5.



*Figura 6.3: andamento della conducibilità termica al variare della temperatura*

La conducibilità termica rappresenta la capacità del liquido di trasferire al suo interno il calore per conduzione nel caso in cui convezione e irraggiamento forniscano contributi trascurabili e, nel caso del Novec, diminuisce all'aumentare della temperatura.

Considerando che la conducibilità termica dell'acqua in quiete è di 0,63 W/mK, e quella dell'aria in quiete 0,026 W/mK, ed essendo quest'ultima un ottimo isolante, si può affermare che dal punto di vista della conducibilità, il Novec 7000 abbia caratteristiche più vicine a quelle di un isolante termico che a quelle di un conduttore.

Prendendo a riferimento la figura 6.3 ed assumendo come valori inerenti all'applicazione temperature che vanno dagli 0°C ai 30°C, il valore di conducibilità termica si modifica di circa 0,005 W/mK (da 0,08 W/mK a 0,075 W/mK). In totale, nel range dalla temperatura di solidificazione ai 25°C la conducibilità si riduce del 25% (da 0,103 W/mK a 0,075 W/mK).

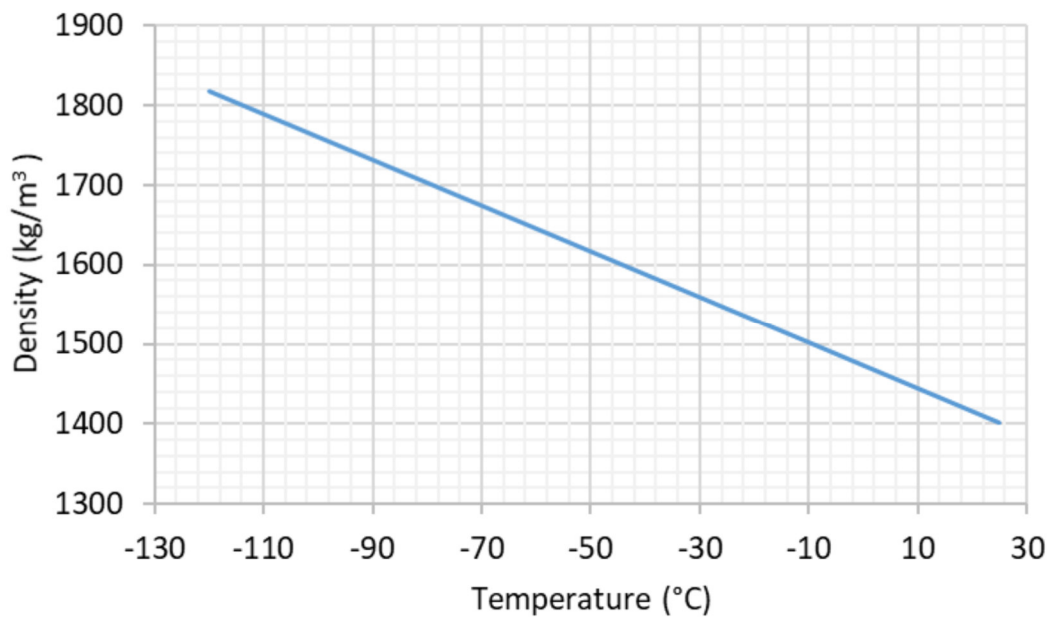
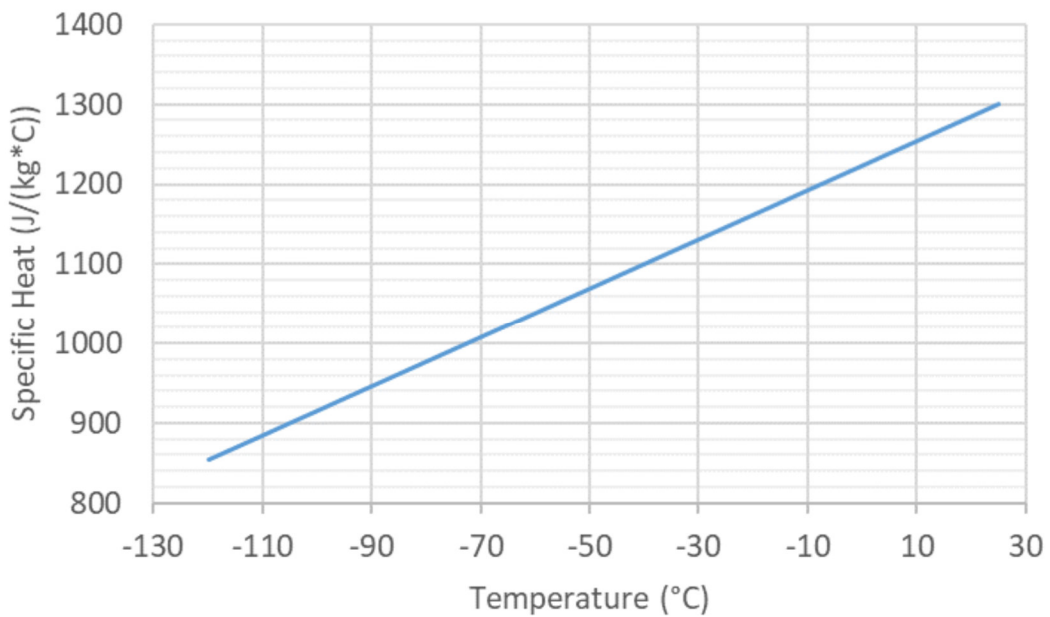


Figura 6.4: andamento della densità al variare della temperatura



*Figura 6.5: andamento del calore specifico al variare della temperatura*

Densità e calore specifico (figure 6.4 e 6.5) hanno andamenti opposti all'aumentare della temperatura di lavoro: la prima diminuisce mentre il secondo cresce. La densità diminuisce all'interno del range 0-30°C di 80 kg/m<sup>3</sup> (da 1480 kg/m<sup>3</sup> a 1400 kg/m<sup>3</sup>) per arrivare ad un massimo di 1820 kg/m<sup>3</sup> a -120°C, mentre il calore specifico aumenta di circa 80 J/kgK (da 1220 J/kgK a 0°C fino ai 1300 J/kgK a 30°C).

Il prodotto di calore specifico e densità, la capacità termica, fornisce informazioni sull'attitudine del materiale di immagazzinare il calore trasmessogli, aumentando così la sua temperatura. Il rapporto tra la conducibilità termica e la capacità termica viene definito come diffusività termica, misurata in m<sup>2</sup>/s.

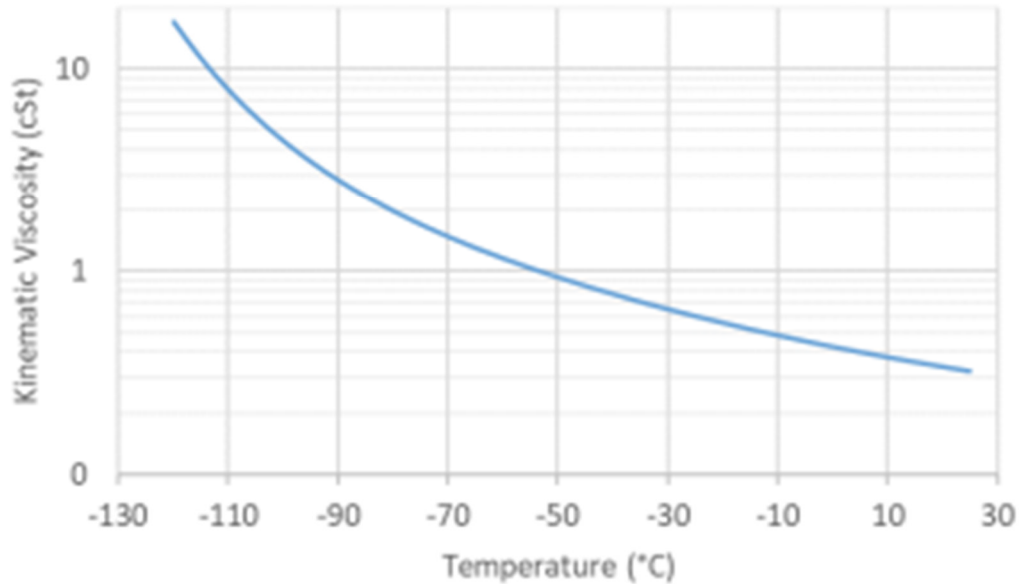
$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (15)$$

Essa è utile per descrivere la propagazione di un campo termico all'interno di un materiale in condizioni non stazionarie ed è un'indicazione dello spessore dello strato limite termico sulla superficie della batteria. Affinché il calore possa essere trasmesso rapidamente, infatti, non è sufficiente che la sua conducibilità termica sia elevata, ma anche che l'elemento non abbia una capacità termica troppo elevata, il che gli impedisce di accumulare calore al suo interno. Questo permette così l'instaurarsi di un gradiente di temperatura all'interno del mezzo stesso, che possa veicolare il passaggio del calore da una sua estremità all'altra.

Se si considerano i valori di conducibilità termica, densità e calore specifico del Novec 7000 ad una temperatura tra i 25°C e i 30°C (la temperatura a cui si sono operati gli esperimenti), si ottiene un valore di diffusività di  $4,12 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , mentre per l'acqua si ha  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , dunque un ordine di grandezza superiore. L'aria arriva a  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , data la sua densità di tre ordini di grandezza inferiore rispetto ai primi due elementi.

Questi valori suggeriscono dunque che in condizioni non stazionarie, quali quelle sperimentali in cui il calore generato dalla batteria varia con il tempo, il Novec 7000 tende a non diffondere rapidamente il calore al suo interno, ma piuttosto ad immagazzinarlo.

## Kinematic Viscosity



$$\text{Kinematic Viscosity [cSt]} = Z \cdot \text{EXP}(-0.7487 - 3.295 \cdot Z + 0.6119 \cdot Z^2 - 0.3193 \cdot Z^3)$$

$$\text{where: } Z = 10^{(10^{(A + B \cdot \text{Log}(T[^\circ\text{C}] + 273.15))) - 0.7}$$

*Figura 6.6: andamento della viscosità cinematica con la temperatura*

Un'ultima considerazione va fatta sulla viscosità cinematica del fluido, legata alla formazione dello strato limite cinematico sulla superficie della batteria durante i moti convettivi indotti dalle variazioni di temperatura. Il valore del grafico, riportato in cSt, se riportato all'unità di misura del sistema internazionale, porta a  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , valore di cinque volte inferiore a quello dell'acqua ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) alla stessa temperatura e distante due ordini di grandezza da quello dell'aria ( $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Questo porta ad ipotizzare, quindi, che il liquido non possieda la capacità di creare uno strato limite cinematico sufficientemente spesso per ottenere una buona asportazione di calore per convezione. In generale, dunque, le sue performance nell'asportazione di calore basate sulla convezione sono di scarsa rilevanza. Si analizza il numero di Prandtl del prodotto, ottenuto come rapporto fra i valori di viscosità cinematica e diffusività termica sopra citati:

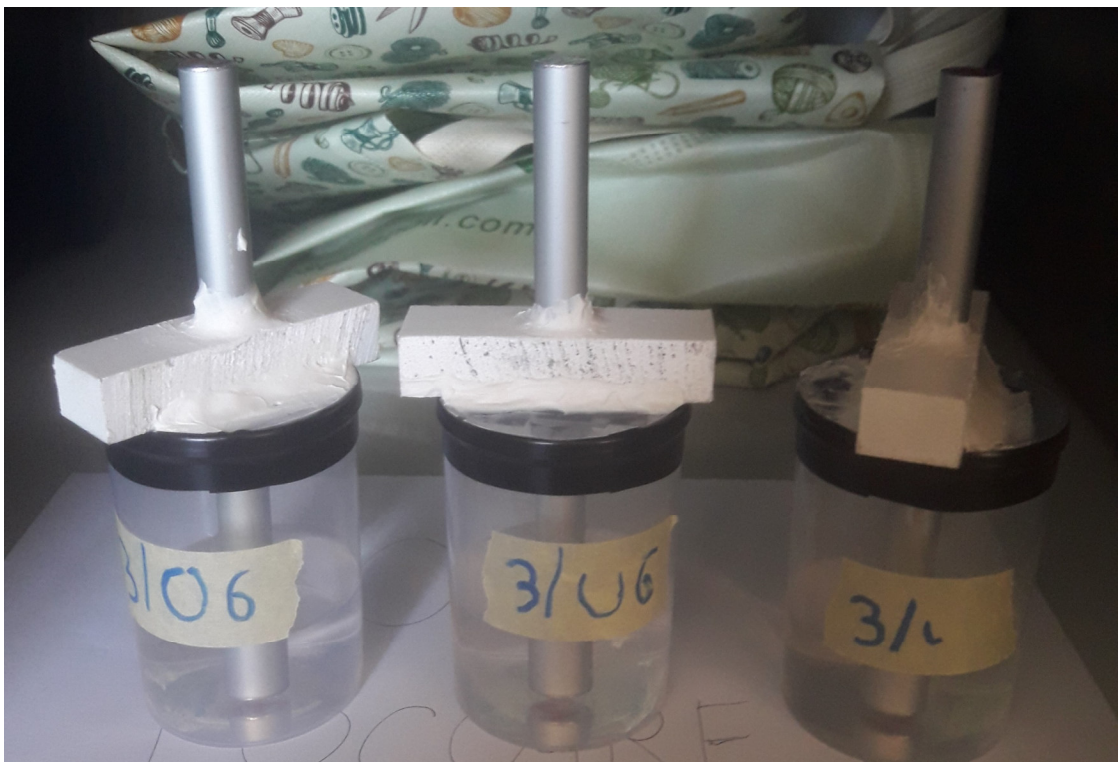
$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (16)$$

Esso risulta essere pari a 4,85, indice del fatto che lo strato limite termico che si instaura a parete è sottile e dunque lo scambio termico convettivo non coinvolgerà uno strato considerevole di liquido, ma rimarrà localizzato nei dintorni del corpo della batteria.

## 6.2 INTERAZIONE NOVEC 7000 - ALLUMINIO

La certezza che l'utilizzo del Novec 7000 all'interno di uno scambiatore di alluminio non ne compromettesse in alcun modo l'integrità era fondamentale per il prosieguo del lavoro, poiché in caso di responso negativo in questo senso, ci si sarebbe dovuti concentrare su un liquido basso-bollente di natura differente dal Novec.

Si è così preso in esame l'effetto del liquido su tre provini in alluminio di serie 6, ciascuno tenuto a bagno per tempi diversi in un contenitore di plastica, come nell'esempio in figura 6.7.



*Figura 6.7: i tre provini a bagno nel Novec 7000*



*Figura 6.8: provino in alluminio a bagno nel Novec 7000*

Il campione in alluminio è stato fatto passare attraverso un foro sul tappo del contenitore e se ne è assicurata la verticalità mediante il bloccaggio orizzontale con una vite passante all'interno di un blocchetto in legno, anch'esso forato in modo da ospitare al suo interno il provino, in modo che



la parte a bagno fosse omogeneamente bagnata dal liquido come evidenziato in figura 6.8.

Dopodiché, data la grande volatilità del Novec, il coperchio è stato bloccato con uno strato di nastro adesivo e i punti in cui il blocchetto e il coperchio venivano forati dal provino sono stati siliconati, per limitare al minimo le perdite di liquido per diffusione nell'aria. Il provino 1 è stato tenuto in immersione per 20 giorni, il provino 2 per 50 giorni e il provino 3 per 90 giorni.

Essi venivano analizzati una volta estratti mediante due metodi: se ne è misurato il peso prima e dopo il contatto col Novec e ci si è serviti della macchina CMM (Coordinate Measurement Machine) Zeiss Contura per misurare la circonferenza della parte del provino in immersione, prima e dopo l'immersione stessa.

### **Misure di peso**

Il peso dei tre provini ha evidenziato il fatto che non ci siano state perdite di massa dovute a corrosioni o ossidazioni da parte del Novec 7000.

Provino	Prima dell'immersione (g)	Dopo l'immersione (g)	Differenze di peso (g)
1	44,891	44,8895	-0,0015
2	44,6515	44,62	-0,0315
3	44,8799	44,8789	-0,001

*Tabella 6.9: differenza di peso nei tre provini dopo l'immersione nel Novec 7000*

Come si può notare dalla tabella 6.9, il massimo scarto nel peso presente è di 0,0315 g sul provino 2 (il provino tenuto a bagno per 50 giorni), di un ordine di grandezza superiore rispetto agli altri due e dunque apparentemente incoerente con essi. Tuttavia, essendo stata asportata una parte del materiale per errore, mediante lo strisciamento con la vite utilizzata per il bloccaggio, possiamo dire che i valori realmente affidabili sono quelli relativi ai campioni 1 e 3, in cui la differenza di peso massima è di un ordine di grandezza inferiore, 0,0015 g.

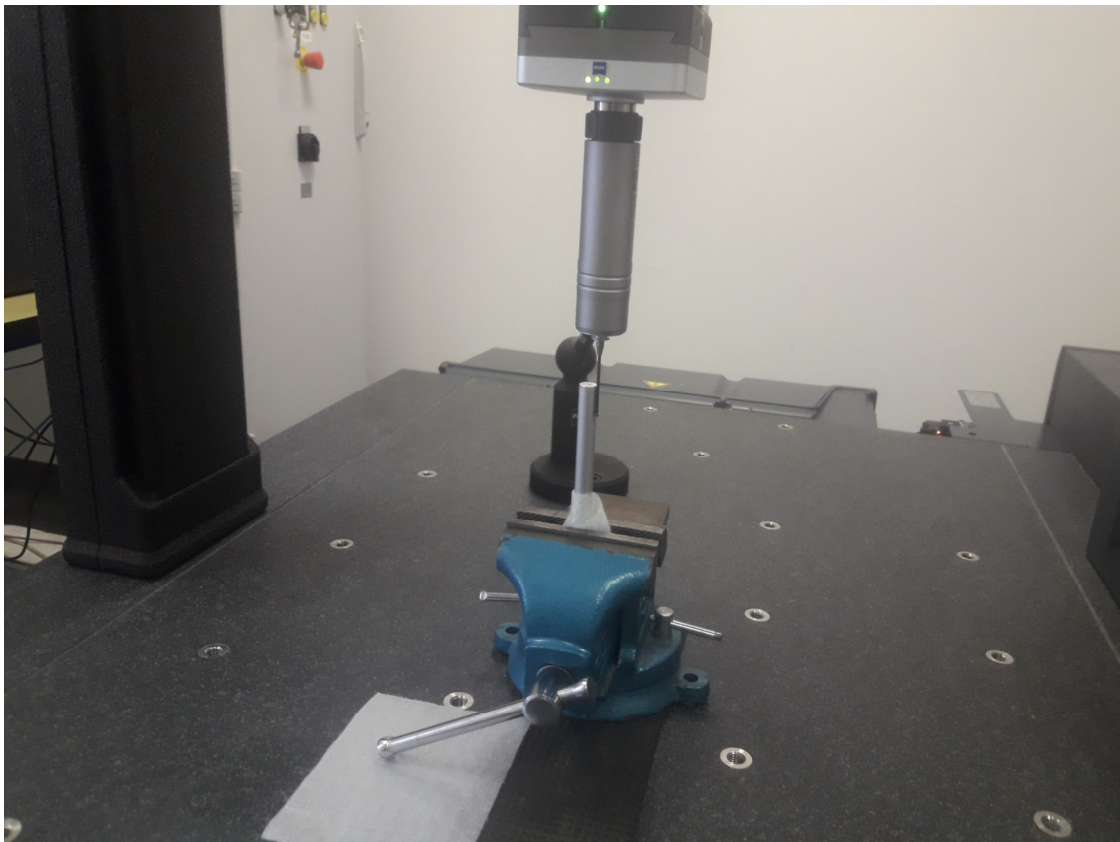
L'incertezza sulla misura della bilancia pari a 0,3 mg e dunque il massimo errore su una differenza di misure è di 0,6 mg, teoricamente inferiore alla massima differenza di peso riscontrata.

Tuttavia la non perfetta ripetibilità delle prove aggiunge un'ulteriore grado di incertezza alla misura ed essendo il valore maggiore quello relativo al provino tenuto a bagno per il tempo più basso (20 giorni) e non quello relativo ai 90 giorni di contatto col Novec, non ci sono indicazioni di

possibili perdite di materiale nel contatto con il liquido basso bollente da parte dei provini.

### **Misure sui diametri**

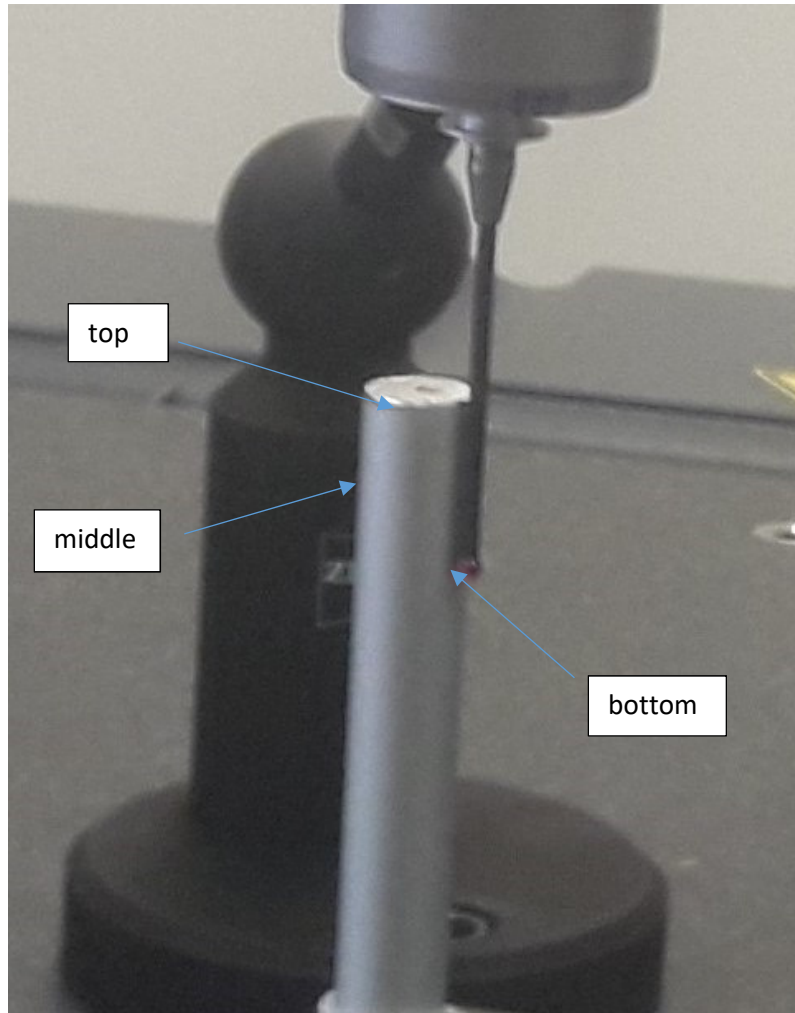
La macchina CMM Zeiss Contura (figura 6.10) è una macchina di misura a coordinate che si serve di un tastatore in movimento tridimensionale mediante tre guide rettilinee in movimento lungo i tre assi per valutare con precisioni del grado del micron distanze e dimensioni di oggetti.



*Figura 6.10: CMM Zeiss Contura durante la misura su uno dei provini*

L'analisi mediante la suddetta macchina si è concentrata sulle possibili differenze di diametro registrate sulla porzione di provino immersa rispetto ai valori misurati prima di effettuare l'esperimento.

Si sono misurati tre diametri lungo 1 cm di altezza dei tre provini (tenendo conto che essi sarebbero stati immersi per circa 2 cm), uno in cima al campione, uno a un centimetro dalla cima e uno posto a metà tra i due, come indicato in figura 6.11.



*Figura 6.11: diametri misurati sul provino*

Anche in questo caso, i risultati su tutti e tre i diametri oggetto di misura sono stati soddisfacenti e se ne riporta l'andamento in figura 6.12.

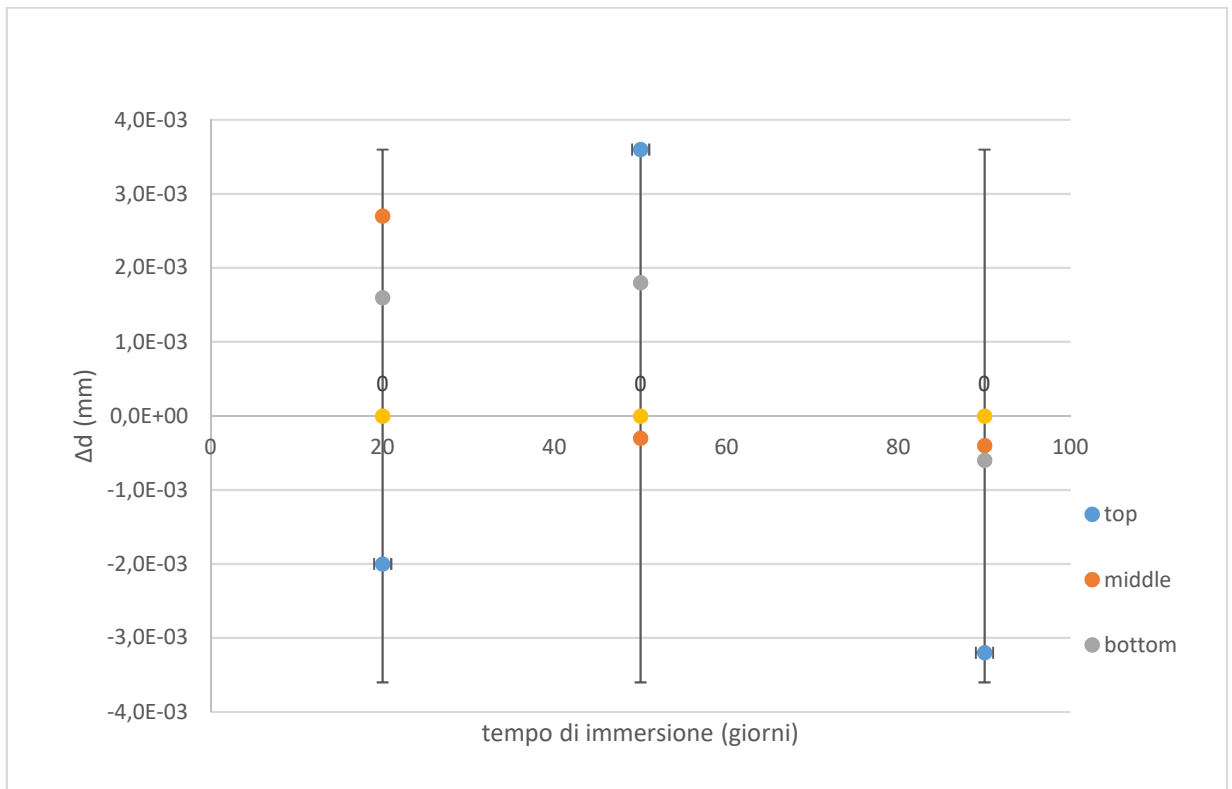


Figura 6.12: differenze rilevate nei diametri dopo l'immersione nel Novec

L'errore calcolabile su questo tipo di macchine secondo la norma Iso 10360-2 [24] è pari a

$$E_0 = \left(1,7 + \frac{L}{350}\right) \mu m \quad (17)$$

In cui L è la distanza, espressa in mm e ortogonale all'asse tra la punta del tastatore e il punto di riferimento, in altre parole la lunghezza del tastatore moltiplicata per il seno dell'angolo tra esso e l'asse del supporto. A questo va aggiunto l'errore sulla calibrazione dello strumento, nel nostro caso di

0,6 $\mu$ m. Nel caso in esame, tuttavia, il tastatore era utilizzato parallelamente al supporto, come si nota dalla figura precedente.

Questo calcolo conduceva quindi ad un errore sul totale delle due misure di 3,6  $\mu$ m come si può vedere dal grafico 6.12, sostanzialmente uguale alla massima differenza positiva presente tra i diametri in questione, per il diametro middle del provino tenuto a bagno per 50 giorni. Inoltre, la mancanza di una tendenza di qualsivoglia genere nei valori ottenuti e il fatto che per l'ultimo provino (quello tenuto a bagno per 90 giorni) si siano riscontrate solamente differenze di diametro negative (la circonferenza misurata dopo l'immersione nel liquido è maggiore di quella misurata prima), certifica la non aggressività del Novec 7000 nei confronti dell'alluminio.

### 6.3 BATTERIA IMMERSA NEL NOVEC 7000

L'ultima parte degli esperimenti era volta a verificare l'effetto che la presenza del Novec 7000 avrebbe sortito sui valori di temperatura e voltaggio registrati durante la scarica della batteria.

Il set up utilizzato per le nuove prove si avvaleva di tutta la strumentazione precedentemente descritta, mentre l'unica differenza stava nel sistema di contenimento della batteria, la quale è stata inserita all'interno di un contenitore in plexiglass trasparente di sezione rettangolare 10x10 cm riempito successivamente con il liquido basso-bollente.

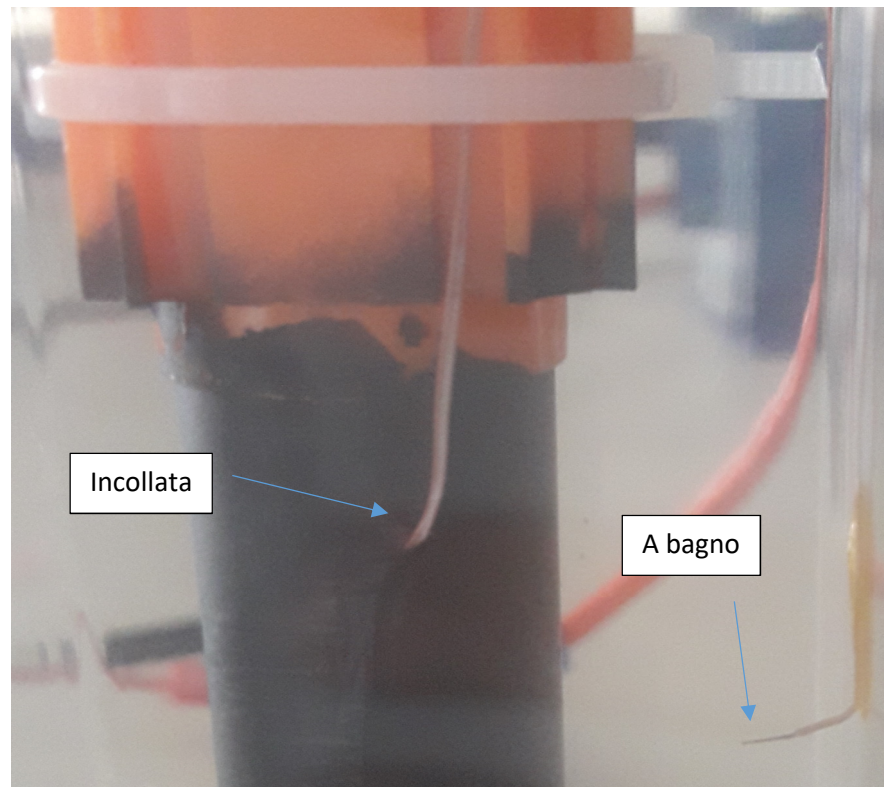
Il suddetto contenitore è stato chiuso con un tappo in legno forato per consentire il passaggio dei due cavi per il passaggio della corrente e la misura della tensione e di due termocoppie, una incollata al centro della batteria e l'altra incollata sulla superficie interna del contenitore.

Il secondo incollaggio è stato eseguito in modo che lo strumento fosse a bagno in una posizione per quanto possibile intermedia tra la batteria e la superficie stessa, per poter analizzare l'andamento della temperatura nel liquido non direttamente a contatto con l'oggetto di misura e quindi con l'ebollizione. Se ne dà rappresentazione in figura 6.13 e 6.14.





*Figura 6.13: sistema di contenimento della batteria per l'immersione nel Novec 7000*



*Figura 6.14: particolare delle 2 termocoppie*

Le prove hanno previsto la registrazione e l'analisi di temperatura superficiale e voltaggio della batteria ai C-rate 1C, 2C e 3C, nel caso in cui essa fosse all'interno del contenitore vuoto e nella situazione in cui veniva immersa nel Novec. I due differenti scenari sono poi stati messi a confronto.

Da ultimo, per simulare un comportamento più simile a quello di utilizzo reale in un'applicazione come la mountain bike elettrica da competizione, è stata eseguita una prova di scarica impulsiva a 10C, la più alta cui ci si poteva spingere senza incorrere in danneggiamenti con questo tipo di batterie, nuovamente sia nel caso in cui la batteria fosse semplicemente

all'interno del contenitore, sia in quello in cui fosse immersa completamente nel Novec 7000.

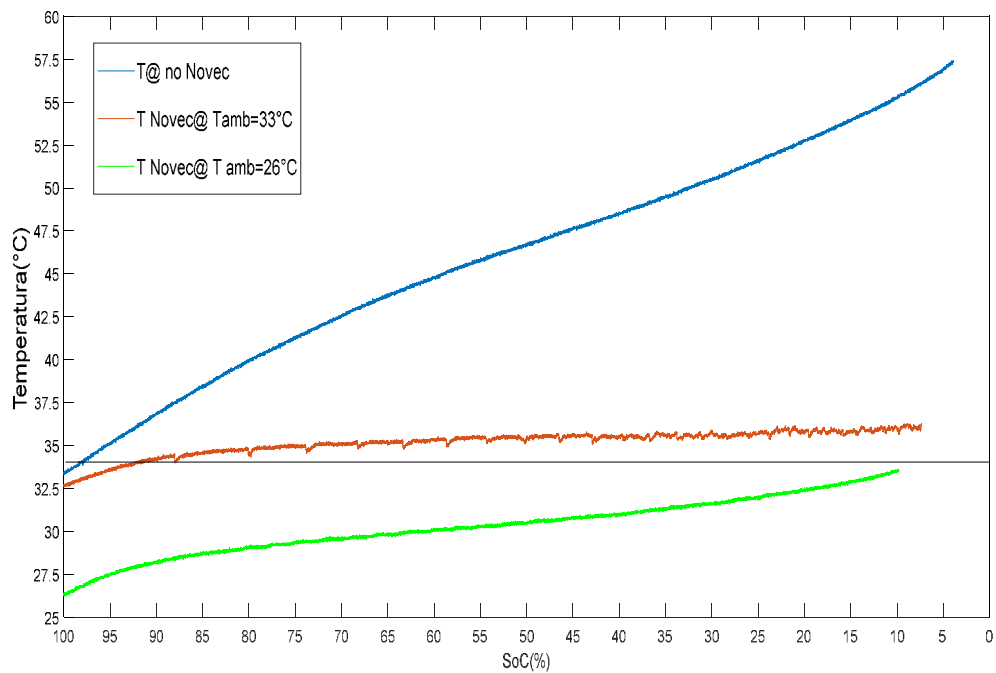
### 6.3.1 PROVE DI SCARICA CONTINUA

Le prove in scarica continua sono state eseguite per due volte, caratterizzate da due differenti temperature ambiente e quindi due temperature iniziali di batteria diverse. Il primo set di prove è stato realizzato con una temperatura di partenza di 32°C, mentre nel secondo la temperatura ambientale era di 25°C.

Si sono evidenziati in questo modo i due diversi comportamenti del Novec 7000 nell'assorbimento della potenza termica generata dalla batteria: l'ebollizione nel primo caso e la convezione naturale nel secondo.

La temperatura e il voltaggio sono stati acquisiti durante le scariche a 1C, 2C e 3C e sono stati confrontati nei due casi appena descritti, per cercare di comprendere in che modo il Novec avesse effetto sul riscaldamento della batteria durante la scarica, in due differenti condizioni esterne. Nello stesso grafico di temperatura sono inseriti i valori ottenuti quando la batteria era sottoposta alla convezione naturale all'interno del suo contenitore in plexiglass.

Si presentano nella figura 6.15 i risultati relativi alla scarica 3C, con in appendice i grafici attinenti alle altre scariche.



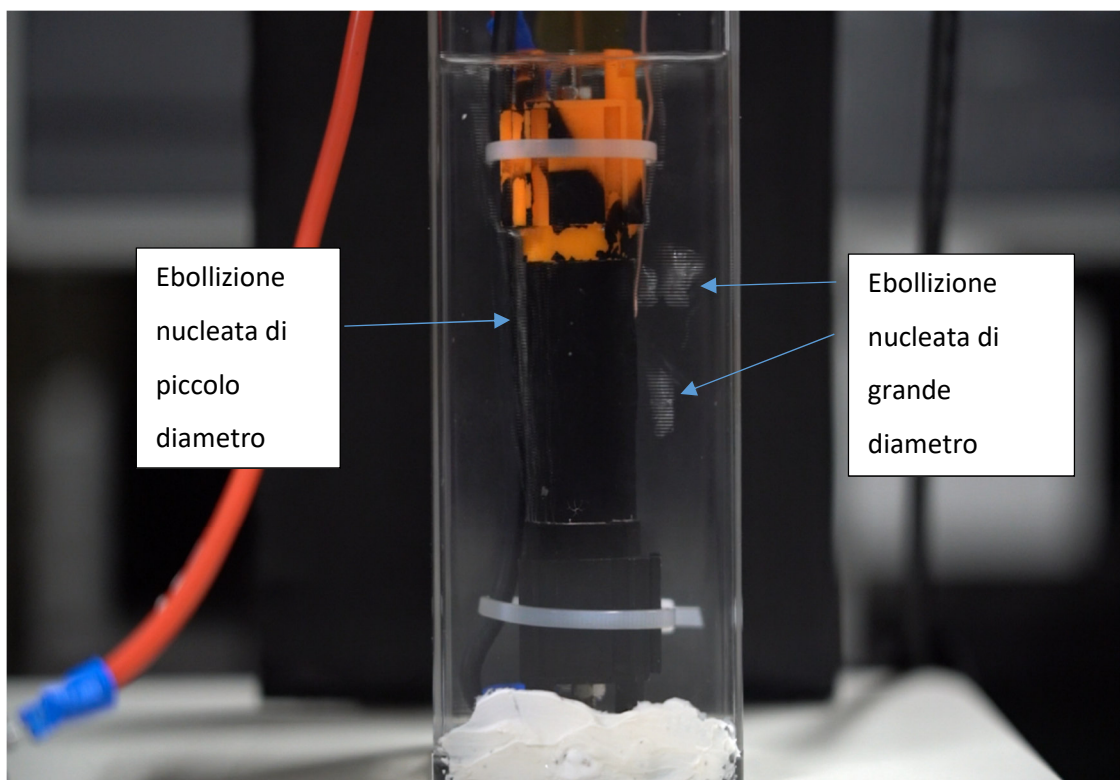
*Figura 6.15: andamento della temperatura della batteria senza Novec 7000 e immersa nel Novec 7000 (temperatura ambiente a 25°C e 32°C e scarica 3C)*

Focalizzandoci sulle temperature raggiunte durante i test di immersione della batteria si può subito notare l'eccellente effetto ottenuto mediante l'impiego del liquido basso-bollente, seppure in due modalità differenti di controllo termico.

Nel caso a 32°C di partenza, la temperatura di ebollizione di 34°C viene raggiunta molto rapidamente (intorno all'80% di SoC) e non appena comincia il cambiamento di fase del liquido nei dintorni della batteria,

caratterizzato da un'ebollizione nucleata (come visibile in figura 6.14) su tutta la superficie della stessa, questa temperatura si stabilizza per tutto il resto della prova.

Essa sale di ancora  $2^{\circ}\text{C}$  al termine della scarica e si registrano dunque  $21,5^{\circ}\text{C}$  di differenza rispetto alla prova in convezione mista. Nella figura sottostante (6.16) si può notare la presenza di ebollizione nucleata durante la scarica.



*Figura 6.16: presenza di ebollizione nucleata durante la scarica continua a  $3\text{C}$*

Da notare inoltre i continui picchi di minimo nel grafico, relativi al movimento di bolle di Novec 7000 sulla superficie della batteria; picchi che si intensificano in frequenza col prosieguo della scarica, segno che una quantità sempre maggior di liquido sul contorno della batteria viene coinvolto dal processo di cambiamento di fase. L'intensificarsi della reazione di ebollizione consente di tenere sotto controllo il processo di produzione di calore sempre maggiore che avviene con la diminuzione dello SoC della batteria, stabilizzando la temperatura intorno ai 34°C fino al termine del test.

Il controllo termico sulla batteria viene invece effettuato in altro modo nel secondo caso, quello in cui la temperatura ambiente parte da 25°C (linea verde).

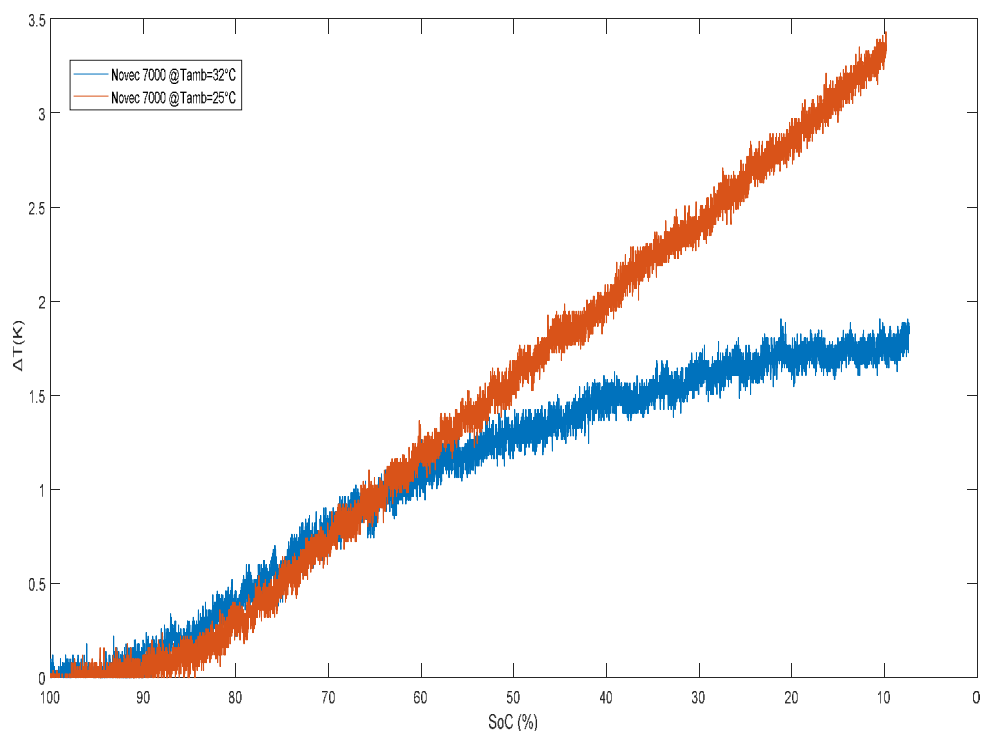
In questo caso, infatti, è sufficiente la capacità del Novec di assorbire calore e poi trasportarlo dalle zone a contatto con la batteria a quelle periferiche, più vicine alla parete del contenitore, per far sì che la temperatura non superi i 34°C durante la scarica a 3C.

In altre parole, la diffusività termica del Novec, sebbene di un ordine di grandezza inferiore a quella dell'acqua e di tre ordini minore di quella dell'aria, è sufficiente a creare un campo termico al suo interno in grado di trasportare il calore generato abbastanza velocemente da far sì che la temperatura superficiale rimanga sotto controllo.

Come si nota dal grafico, la differenza di temperatura tra la fine della scarica e il suo inizio raggiunge i  $7^{\circ}\text{C}$  e dunque quella superficiale di batteria risulta essere  $32^{\circ}\text{C}$ ,  $2^{\circ}\text{C}$  inferiore rispetto a quella di ebollizione.

La differenza di modalità di asportazione del calore (ebollizione e convezione naturale) si evidenzia anche dal grafico 6.17, riportante i valori raggiunti dalla temperatura misurata dalla termocoppia a bagno nel Novec.





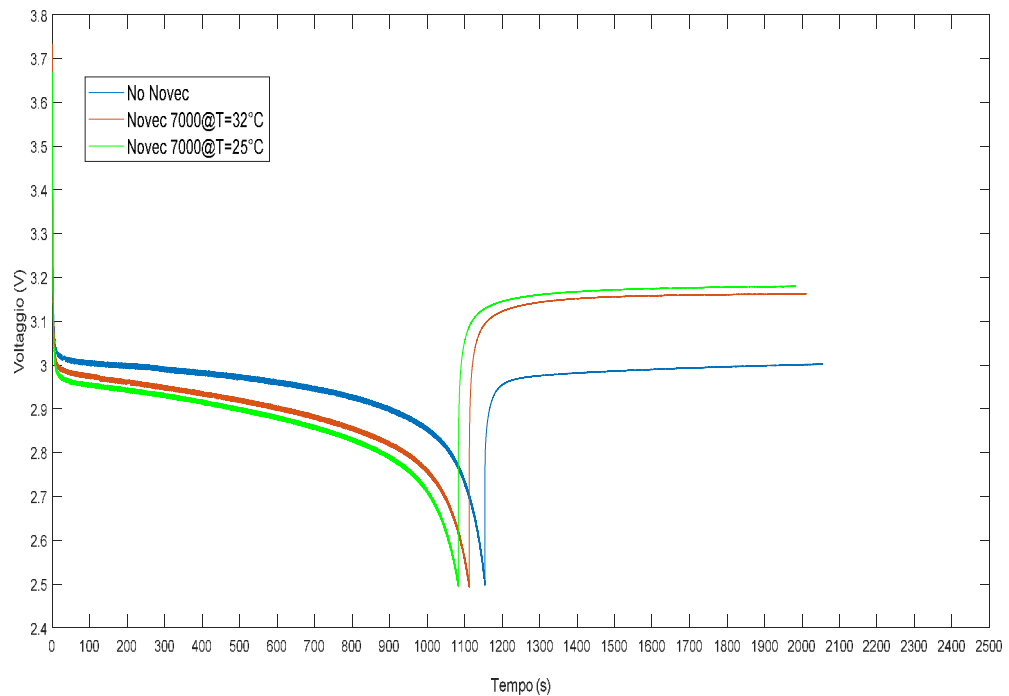
*Figura 6.17: temperature raggiunte dalla termocoppia a bagno nel Novec 7000 nel caso di temperatura ambiente a 32°C e a 25°C (scarica 3C)*

Nella situazione di temperatura ambiente a 32°C è stata sufficiente l'ebollizione nucleata a tenere sotto controllo la temperatura della batteria. La conseguenza di ciò è che la temperatura del liquido a distanza maggiore dalla batteria, sale di 1,5°C fino al 50% di SoC, per poi rimanere quasi stabile e aumentare solo di altri 0,3°C fino alla fine della scarica, cambiando curvatura e tendendo ad appiattirsi (linea blu), dato che il calore generato dalla batteria viene assorbito dall'ebollizione del liquido nelle sue

vicinanze, senza la necessità che questo venga smaltito verso le zone più distanti da essa.

Nel caso in cui la temperatura di partenza è di 25°C, invece, il calore prodotto viene trasmesso in maniera maggiore per tutto il liquido e la curva relativa (arancione) è una curva simile a quella precedente soltanto nel primo 30% di scarica ovvero la zona dove nemmeno nel primo caso è iniziata l'ebollizione vera e propria.

La curva continua poi a salire con andamento costante per tutta la durata della prova, raggiungendo i 3,5°C al suo completamento. Si hanno quindi circa 7°C di differenza di temperatura sulla superficie della batteria e 3,5°C nel liquido a circa 2 cm da essa.



*Figura 6.18: andamento del voltaggio della batteria senza il Novec 7000 e immersa nel Novec 7000 (temperatura ambiente a 25°C e 32°C e scarica 3C)*

I grafici di voltaggio di figura 6.18 presentano un'anomalia riguardante una differenza nei valori ottenuti con e senza Novec 7000.

Si può infatti notare come nel caso in cui la batteria sia completamente immersa nel liquido, la caduta di voltaggio risulti più accentuata, in entrambi gli esperimenti condotti.

Confrontando l'andamento del voltaggio della batteria in convezione naturale (linea blu) e quello con la batteria immersa a 32°C (linea gialla), si

può notare come la caduta del voltaggio nella fase centrale della scarica porti ad una sua attestazione nel primo caso attorno ai 3,05 V, mentre nel secondo a 2,95 V. Una differenza di 0,1 V che si accentua ancora leggermente nell'ultima parte della scarica, portando a raggiungere i 2,5 V un minuto prima (corrispondente al 5% del tempo totale di scarica) nel caso di presenza del Novec.

La stessa cosa accade nel caso delle prove con utilizzo di Novec e temperatura di partenza a 25°C. La differenza di tempo in cui viene raggiunto il voltaggio di fine scarica rimane sempre di circa un minuto, testimoniando in entrambi i casi un effetto negativo seppur non di elevato peso del Novec 7000 sul voltaggio della batteria e quindi sulla sua capacità di erogare potenza elettrica.

### 6.3.2 PROVE CON SCARICA AD IMPULSO

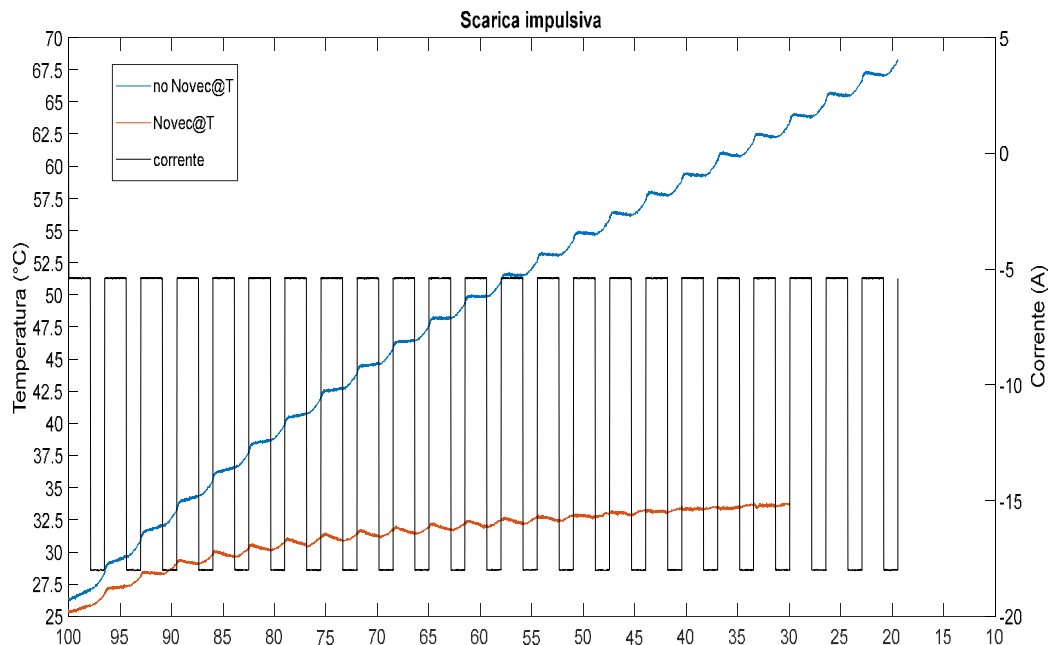
L'ultimo step è rappresentato dall'analisi di una scarica che potesse simulare la richiesta di potenza dettata da un motore elettrico di una mountain bike da competizione al pacco batteria.

Si è optato per una richiesta di corrente che è la combinazione di una scarica continua in 3C (5,4 A) per una durata di 25 s e una scarica impulsiva di 10C (18 A) per 5 s, la massima scarica sopportabile dalla batteria senza incorrere in danneggiamenti gravi della stessa.

Si è deciso inoltre di abbassare il voltaggio minimo raggiungibile a 2 V, anzi che 2,5 V, per evitare che la prova terminasse immediatamente data l'elevata sollecitazione richiesta alla batteria per via di una scarica così alta. Ogni volta che la corrente passa da 5,4 A a 18 A si ha infatti un crollo del voltaggio di circa 0,75 V, che porta immediatamente a circa 2,25 V il suo valore.

Nuovamente, è stata eseguita la prova sia con il contenitore della batteria vuoto, sia con la batteria immersa nel Novec, ad una temperatura ambiente di partenza pari a 25,5°C.

Il risultato relativo alle temperature raggiunte e ai voltaggi espressi in entrambi i casi è rappresentato nelle figure 6.19 e 6.20.



*Figura 6.19: andamento della temperatura nel caso di convezione naturale e di immersione nel Novec durante la scarica pulsata*

Ancora una volta, il Novec 7000 esercita la sua capacità di controllo termico della batteria in maniera egregia. In sua assenza, la differenza di temperatura rispetto a quella iniziale raggiunge i 42,5°C alla fine della scarica, il che porta la temperatura finale a toccare quota 68°C. Da notare l’aumento della pendenza della curva di temperatura ogni volta che la corrente passa da 3C a 10C.

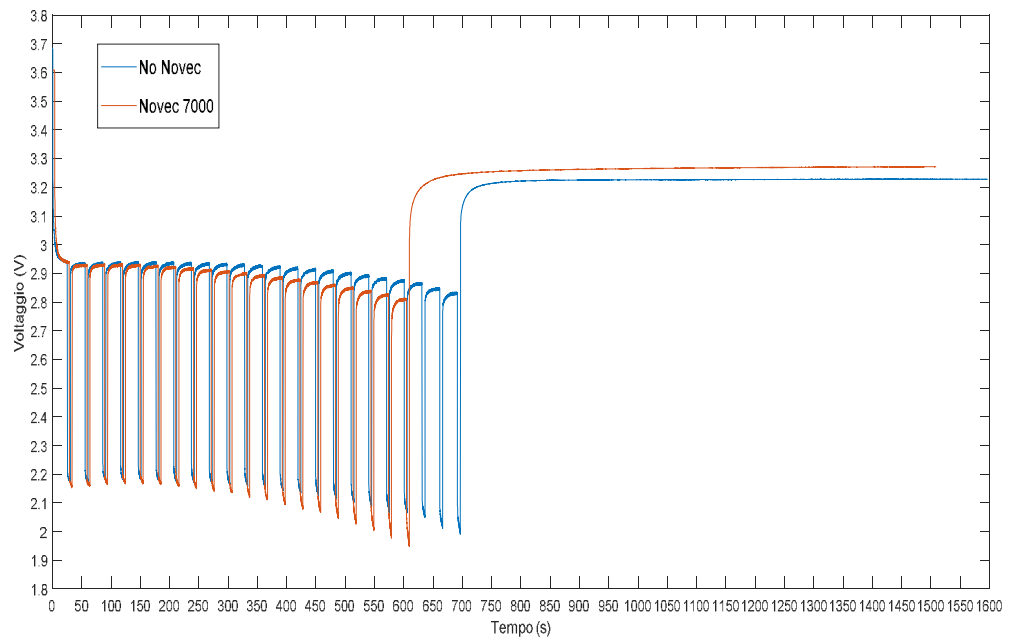
L’eccessivo aumento di temperatura porta addirittura la batteria ad un abbassamento della stessa nelle frazioni di tempo in cui è in corso la scarica continua a 3C. Infatti, fino al 70% di SoC la pendenza dei gradini relativi

alla scarica 3C è positiva, nella frazione tra il 70% e il 50% è nulla e per il resto della scarica (dal 50% al 20% di SoC) diventa negativa. È dunque sufficiente la convezione mista in quei frangenti per far sì che la temperatura si abbassi se la scarica non è troppo alta.

I gradini di temperatura relativi alla scarica impulsiva invece rimangono sempre a pendenza positiva, anche se leggermente decrescente in valore con lo svilupparsi della prova, segno che viene asportato un calore maggiore dalla batteria a causa dell'innalzarsi della sua temperatura.

Analizzando la curva arancione, corrispondente alla prova in immersione nel Novec 7000, si nota immediatamente che già intorno al 90% di SoC la pendenza della curva durante la scarica continua diventa negativa, portando ad un abbassamento di temperatura, determinato dall'assorbimento da parte del Novec della potenza prodotta.

La scarica pulsata porta ancora ad aumenti di temperatura della batteria, ma in misura molto minore rispetto al caso precedente. La prova termina al 30% di SoC, con una differenza di temperatura rispetto al suo inizio di 7,5°C (temperatura finale di 33°C) e nell'ultimo tratto della curva (dal 40% al 30% di SoC) se ne nota un appiattimento quasi totale, dovuto ad un inizio di ebollizione sulla superficie laterale della batteria, intorno ai 32,5°C.



*Figura 6.20: andamento del voltaggio nel caso di convezione naturale e di immersione nel Novec durante la scarica pulsata*

Come accadeva per le scariche continue, anche nel caso della scarica pulsata il Novec 7000 ha determinato una diminuzione del voltaggio utile della batteria, legato ad un aumento di perdite accentuato dall'elevata corrente di carico richiesta.

Come già evidenziato in precedenza, anche la scarica eseguita senza l'ausilio del Novec si è dovuta interrompere quando la batteria era ancora carica al 20%, a causa dell'aumento dei termini correlati alle perdite irreversibili e reversibili, entrambi dipendenti dalla corrente di scarica.



Tuttavia, durante la prova eseguita con la batteria in immersione nel liquido basso-bollente, ci si interrompe al 30% di SoC, e dunque la distanza temporale presente tra i due casi raddoppia, risultato auspicabile poiché in generale, in tutte le prove eseguite, gli effetti di diminuzione del voltaggio utile del Novec aumentavano man mano che il livello della scarica cresceva a sua volta.

In quest'ultimo caso è presente una buona sovrapposizione tra i due grafici fino ai 200 s (corrispondenti al 77% di SoC), dopodiché la tensione della batteria immersa comincia a diminuire più rapidamente di quanto non accada per la stessa in condizioni di convezione naturale, fino ad arrivare a 0,1 V di differenza nel momento in cui vengono raggiunti i 2 V corrispondenti al momento in cui il carico viene staccato. In assenza di Novec, la batteria riesce ad eseguire altri tre cicli prima del termine della scarica.

### 6.3.3 ANALISI DELLA RIDUZIONE DI VOLTAGGIO

L'effetto di riduzione di voltaggio si è registrato in ogni prova in cui la batteria veniva completamente immersa all'interno del liquido bassobollente. Date le premesse sulle ottime caratteristiche dielettriche del Novec 7000, si è cercato di comprendere le possibili cause di tale riduzione, causa di un abbassamento di potenza elettrica esprimibile dalla batteria e, quindi, dall'intero pacco batterie durante il suo funzionamento se immerso nel Novec.

Una delle due ipotesi principali riguardava una possibile interferenza tra il liquido e i cavi utilizzati per connettere la batteria al carico, a causa della quale il programma di scarica non riusciva a leggere il reale valore del potenziale espresso dalla batteria, bensì uno inferiore, portando quindi al termine anticipato della prova per via del raggiungimento dei 2,5 V.

Nella seconda si teorizzava una possibile dispersione di corrente della batteria attraverso il Novec mediante correnti parassite percorrenti i due elettrodi e il mantello esterno della stessa, a causa di un'eccessiva quantità di liquido a circondarla.

Un'ulteriore considerazione si può fare sul legame tra la capacità dielettrica del Novec e la sua temperatura: nel caso in cui la temperatura di partenza è di 25°C, infatti, la curva di voltaggio si mantiene sempre più bassa della corrispettiva a 32°C, segno che viene condotta nel liquido una corrente di maggior entità e dunque la sua capacità isolante risulta ridotta.

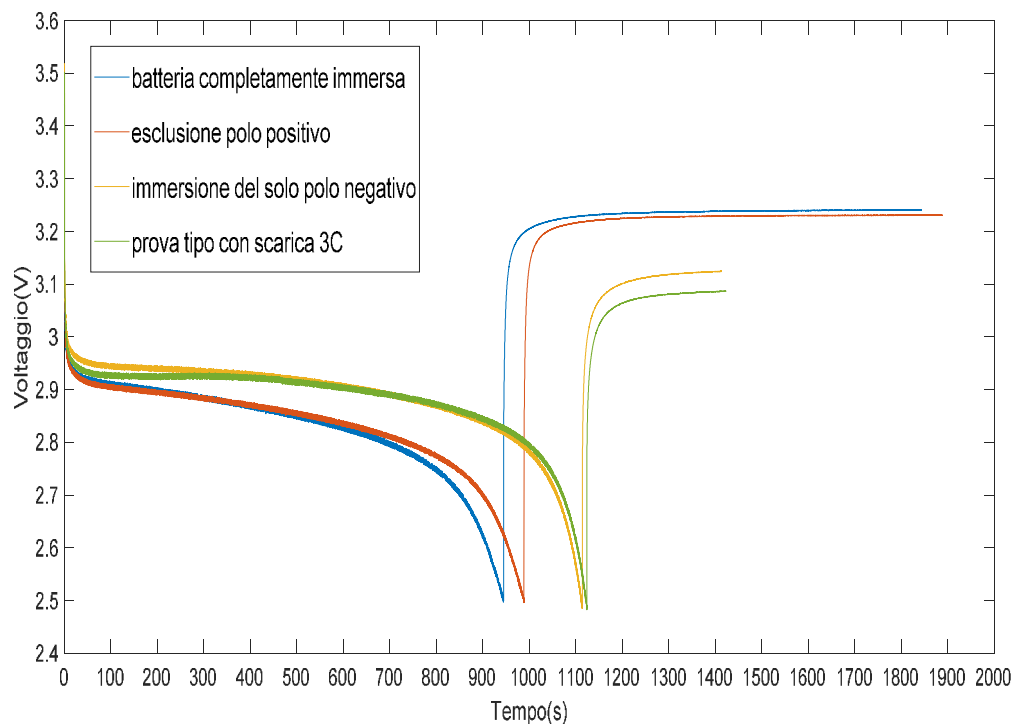
Inoltre, l'instaurarsi di fenomeni evaporativi nel caso di temperatura ambiente a 32°C porta la costante dielettrica a diminuire ulteriormente, poiché la conduzione di corrente risulta più complessa in presenza di vapore, determinando un maggiore isolamento elettrico della batteria.

Per poter verificare la fondatezza di tali ipotesi si è acquisito il voltaggio durante tre ulteriori test sulla scarica della batteria, durante ciascuno dei quali si misurava inizialmente il potenziale sotto carico della batteria fuori dal Novec 7000; dopodiché si è prima ripetuta una prova in cui è stata completamente immersa nel liquido.

Durante la seconda si è tenuto fuori dal liquido il cappuccio superiore della batteria, rappresentante il polo positivo, per vedere se ci fosse interferenza tra connettori e Novec.

In ultima istanza si è tenuto a bagno solamente il cappuccio inferiore, evitando di immergere tutto il corpo laterale della batteria, cercando di verificare se ci potessero essere dispersioni di correnti parassite all'interno del Novec 7000 data anche la sua eccessiva quantità per la necessità di contenere una sola batteria.

I risultati delle suddette prove sono illustrati in figura 6.21.



*Figura 6.21: voltaggi registrati nelle tre prove di scarica (3C) a confronto con un andamento tipico (verde)*

La curva di voltaggio relativa alla prova con batteria completamente immersa (blu) ha confermato gli andamenti precedenti, presentando un abbassamento ancora più marcato rispetto alla prima prova svolta con scarica 3C e interrompendo la scarica a 950 s sui 1200 s massimi raggiungibili.

Un risultato leggermente migliore si è ottenuto escludendo il polo positivo dall'immersione nel liquido basso-bollente, anche se per buona parte del tempo (fino ai 600 s) le due linee si sovrappongono a un livello di voltaggio

che scende da 2,92 V a 2,85 V. Tuttavia, nella seconda parte, la curva relativa alla seconda prova (arancione), si mantiene superiore a quella con batteria totalmente immersa, arrivando ai 2,5 V intorno ai 990 s.

In ogni caso, data la variabilità delle prestazioni riguardanti il potenziale di batteria durante le varie prove effettuate, non è possibile affermare con sicurezza che l'esclusione del solo polo positivo dall'immersione abbia causato il miglioramento nella prestazione.

Per la terza ed ultima prova, quella in cui soltanto il cappuccio inferiore e il relativo connettore erano immersi e dunque la quantità di liquido a circondare la batteria era sensibilmente inferiore, è possibile fare invece una considerazione differente: la curva di voltaggio (gialla) si mantiene su valori perfettamente compatibili con quelli di una prova di scarica 3C (verde) per tutta la durata della prova, raggiungendo il minimo di 2,5 V fondamentalmente nello stesso momento (1120 s).

Inoltre, il voltaggio rimane stabile per un tempo superiore, iniziando a calare intorno ai 900s, dove è presente il cambio di curvatura (da concava a convessa) e il suo valore viene mantenuto intorno ai 2,95 V, garantendo quindi una potenza elettrica erogabile maggiore (a parità di corrente erogata) rispetto ai due casi precedenti. Si può quindi ragionevolmente ipotizzare che il problema sia effettivamente l'eccessiva quantità di liquido a circondare il corpo della batteria e a portare ad una dispersione di corrente dagli elettrodi.

Un'ultima considerazione da fare è sul livello raggiunto dal voltaggio una volta rilasciato il carico: il voltaggio di rilassamento raggiunge valori molto più alti nei casi in cui la batteria è completamente immersa nel Novec e in cui è presente unicamente l'esclusione del polo positivo. Si raggiungono infatti i 3,2 V contro i 3,1 V della prova in cui solo il polo negativo rimaneva bagnato dal liquido e i 3,05 V di una prova standard a 3C.

Questo è dovuto al fatto che interrompendosi la prova decisamente prima nei primi due casi, è presente una carica residua superiore all'interno della batteria, al rilascio del carico. Questo porta il voltaggio a circuito aperto a salire in maniera considerevolmente superiore rispetto agli altri due casi. La carica della batteria è stata dunque meno utilizzata quando essa rimaneva immersa nel Novec.

APPENDICE C: GRAFICI DI TEMPERATURA E VOLTAGGIO DELLA  
BATTERIA IN PRESENZA E IN ASSENZA DEL NOVEC 7000

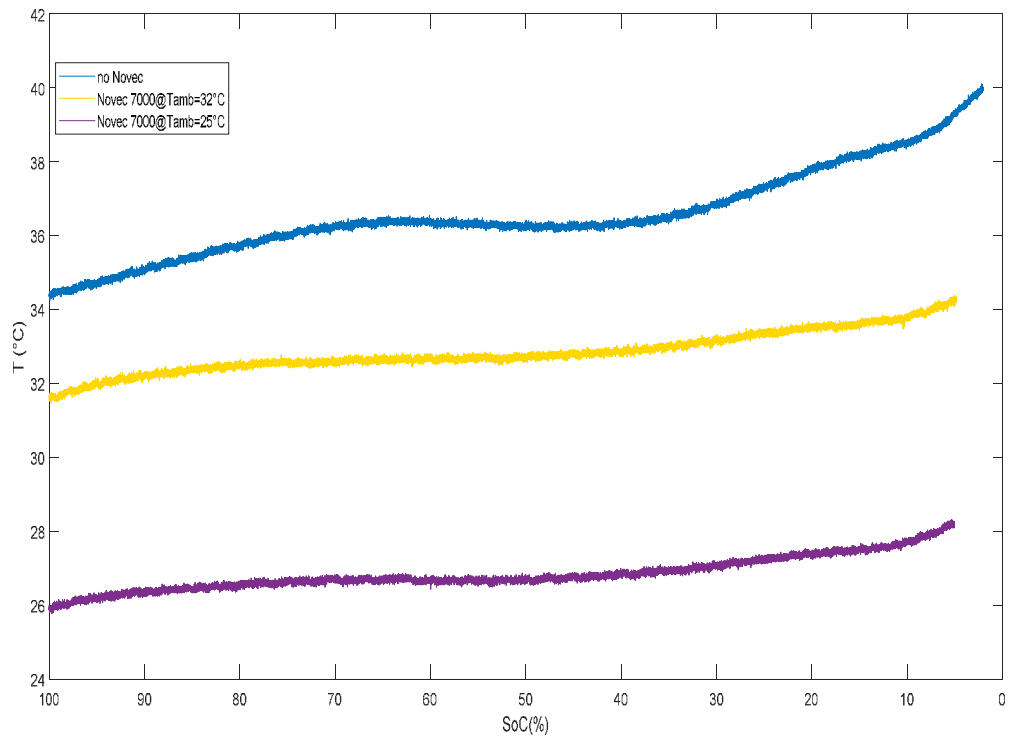
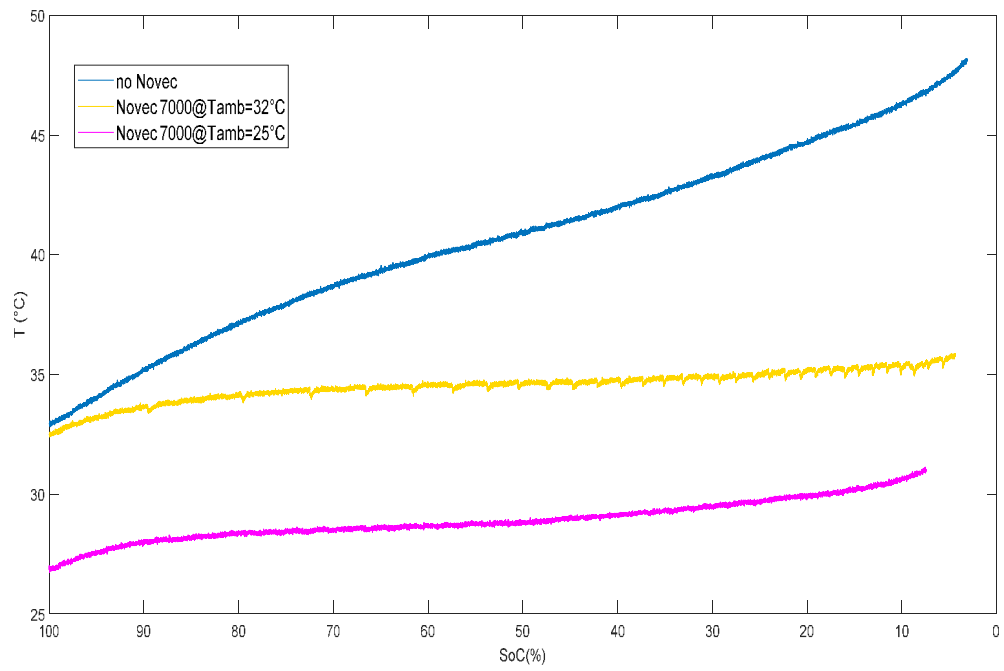
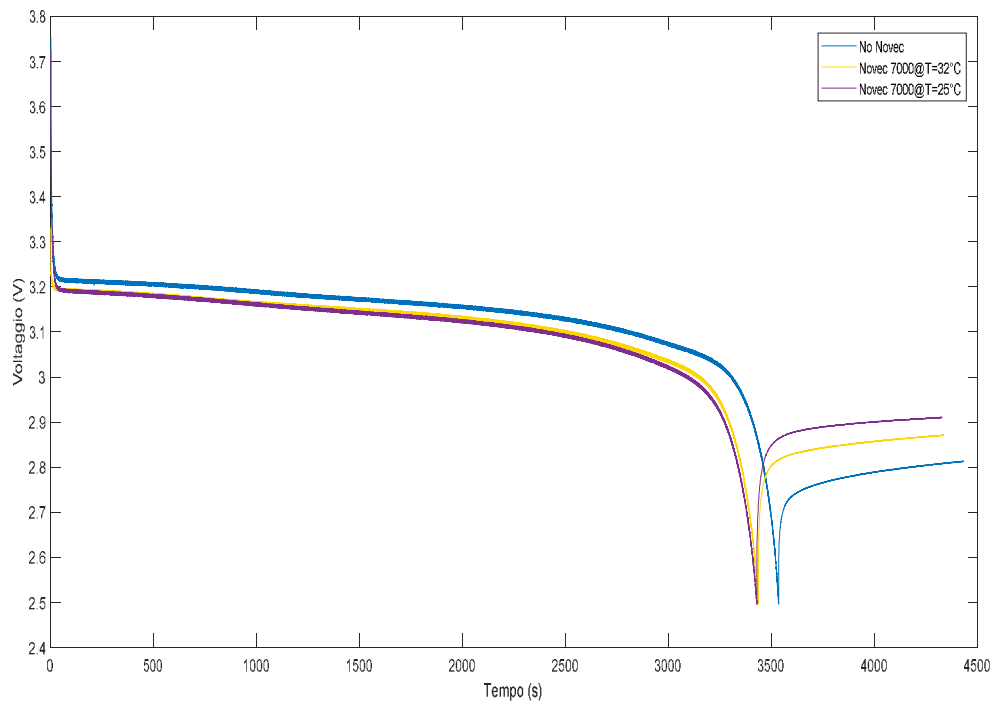


Figura 6.22: andamento della temperatura della batteria senza Novec 7000 e immersa nel Novec 7000 (temperatura ambiente a 25°C e 32°C e scarica 1C)

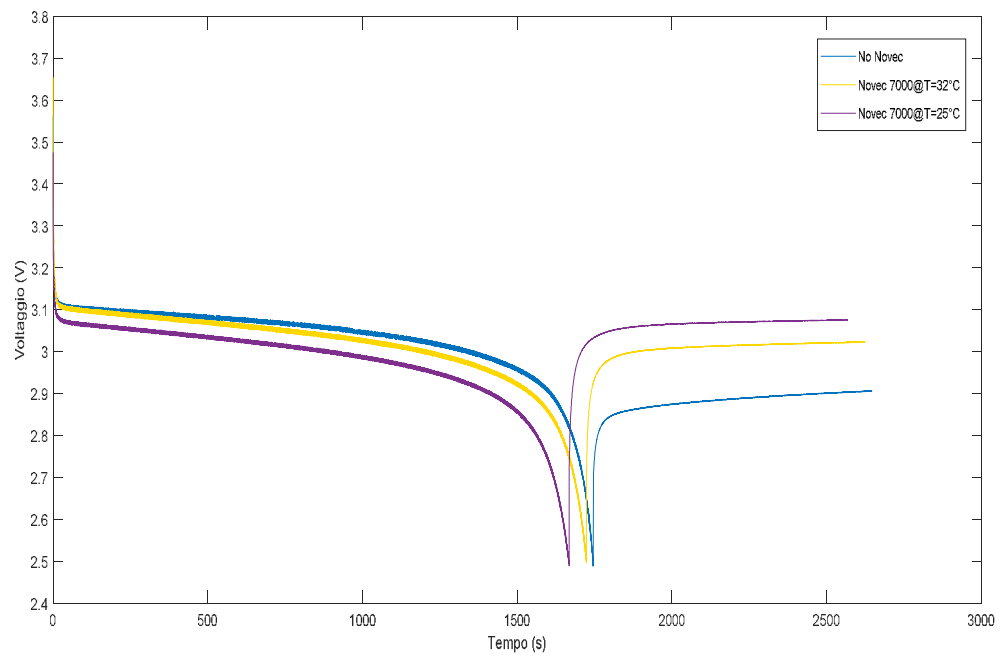


*Figura 6.23: andamento della temperatura della batteria senza Novec 7000 e immersa nel Novec 7000 (temperatura ambiente a 25°C e 32°C e scarica 2C)*





*Figura 6.24: andamento del voltaggio della batteria senza Novec 7000 e immersa nel Novec 7000 (temperatura ambiente a 25°C e 32°C e scarica 1C)*



*Figura 6.25: andamento del voltaggio della batteria senza Novec 7000 e immersa nel Novec 7000 (temperatura ambiente a 25°C e 32°C e scarica 2C)*

## CONCLUSIONI

---

La finalità dello studio condotto è caratterizzare il comportamento termico (temperatura superficiale e calore generato) di batterie agli ioni di litio destinate ad alimentare motori elettrici nel campo della mobilità sostenibile, con particolare attenzione alle mountain bike elettriche, veicoli sempre più in voga sul mercato e in grado di sviluppare, per la natura del loro utilizzo, alti picchi di potenza elettrica e, conseguentemente, termica.

Il suddetto comportamento termico viene poi messo a confronto con quello ottenuto come risultato di una modellazione numerica della batteria in due dimensioni, in modo da poter comprendere se tale modello sia adatto ed affidabile nella sua descrizione durante la scarica di corrente.

Il secondo obiettivo del lavoro è l'analisi dello sviluppo di un sistema di controllo termico per queste batterie, basato sull'utilizzo di un liquido basso-bollente e dielettrico di produzione militare, il Novec 7000, monitorando gli effetti che esso produce su temperatura superficiale e voltaggio della batteria.

La scelta di questo liquido si basa sulla necessità di assorbire rapidamente i picchi di potenza generata dovuti alle alte richieste di corrente elettrica tipiche di un'applicazione come quella presa in analisi. La sua temperatura di ebollizione di 34°C e le sue buone caratteristiche dielettriche lo rendono uno strumento estremamente interessante, potenzialmente in grado di mantenere la temperatura di batteria all'interno del range ottimale di lavoro

e contemporaneamente limitare al minimo gli effetti nocivi sulle prestazioni elettriche della batteria.

Ulteriore suo punto di forza è la buona compatibilità con tantissimi materiali, tra cui l'alluminio, materiale di costruzione ideale per uno scambiatore di calore contenente il pacco batterie a bagno nel liquido basso-bollente. I possibili effetti nocivi del Novec sull'alluminio sono comunque stati ulteriormente indagati mediante l'immersione di tre campioni nel liquido all'interno di un contenitore di plastica.

I valori di temperatura superficiale e di calore generato ottenuti per via sperimentale sono confrontabili con i risultati del modello numerico sfruttato. Gli andamenti delle due curve di temperatura (sperimentale e numerica) sono sicuramente simili per valori e forma, ma risulta difficile stimare in maniera ottimale i fenomeni di convezione mista presenti nella zona di misura, motivo per cui, specialmente nell'ultima parte della scarica, i valori di temperatura si discostano di circa 4°C nella prova a 3C.

Per quel che concerne la potenza termica generata, essa, è ben modellata in tutta la zona che va dall'80% al 20% di carica, approssimando quindi piuttosto bene il comportamento di potenza reale della batteria.

L'eccessiva semplificazione effettuata per quanto riguarda il valore di voltaggio sotto carico nel primo 10% e nell'ultimo 10% di stato di carica, tuttavia, rende questo modello a parametri concentrati adatto solamente ad uno studio preliminare sul comportamento termico ed elettrico della batteria. Si consiglia perciò l'utilizzo di un modello elettrochimico per studi

più approfonditi sulla singola unità e sull'intero pacco batterie agli ioni di litio.

I primi risultati ottenuti, per quanto riguarda la seconda parte del lavoro, sono stati piuttosto incoraggianti; le scariche eseguite a 1C, 2C, e 3C hanno sicuramente permesso di sottolineare la capacità del Novec 7000 di mantenere stabile la temperatura di batteria.

Ciò che è possibile notare, infatti, è che sia nel caso in cui il Novec lavori direttamente per ebollizione (ovvero quando la temperatura di batteria parte da 32°C), sia quando il calore generato viene assorbito dal liquido mediante convezione naturale (temperatura di partenza di 25°C), la temperatura di batteria viene mantenuta sempre all'interno del range per essa consigliato (20-40°C).

Anche nel test effettuato con scarica pulsata a 10C, la massima sopportabile da queste batterie e sicuramente maggiore di una possibile richiesta di picco in un'applicazione quale quella in oggetto, l'ebollizione a 34°C ha consentito al Novec 7000 di determinare un andamento pressoché costante della temperatura una volta cominciata l'ebollizione.

Un discorso diverso si può fare per il condizionamento che il liquido ha determinato sul voltaggio della batteria e quindi sulla potenza elettrica da essa erogabile. Sia le prove in scarica continua che quelle in scarica pulsata hanno evidenziato un calo del voltaggio esprimibile dalla batteria quando essa è completamente immersa nel Novec 7000, che si acuisce

maggiormente al crescere della corrente di scarica della batteria e quindi delle resistenze interne al suo interno.

Tuttavia, conducendo una nuova scarica con un quantitativo decisamente inferiore di liquido a circondare la batteria, l'andamento della curva di voltaggio torna a coincidere con quello della batteria raffreddata mediante sola convezione.

Questo fenomeno conduce all'ipotesi che, nonostante il basso valore di costante dielettrica del Novec, una sua eccessiva quantità attorno alla batteria può portare alla dispersione di potenza elettrica, aumentando la resistenza al passaggio di corrente e di conseguenza la tensione necessaria a vincere questa resistenza. La correlazione tra la presenza del liquido e la riduzione di voltaggio nominale va comunque ulteriormente indagata.

In ultima analisi, questo studio ha dimostrato le grandi potenzialità di un sistema di controllo termico per batterie basato sul cambio di fase di liquido basso-bollente, aprendo la strada ad un approfondimento degli studi in tale direzione.

Il Novec si è dimostrato perfettamente in grado di gestire dal punto di vista termico i picchi di potenza imposti durante la scarica della batteria in esame, picchi che hanno raggiunto il livello di scarica 10C, mantenendo la temperatura costantemente a ridosso di quella di ebollizione, in qualunque momento della scarica. Queste caratteristiche rendono un sistema di gestione termica basato sul cambio di fase di un liquido basso-bollente

l'ideale per applicazioni ad alti picchi di potenza richiesta, come ad esempio quella presa in esame.

L'obiettivo del prosieguo della ricerca sarà dunque quello di partire da questi risultati per sviluppare l'intero sistema formato da uno scambiatore in alluminio contenente il pacco batteria immerso nel Novec 7000 e valutarne i vantaggi in vista di una possibile produzione e immissione sul mercato.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Foad H. Gandoman, Abdollah Ahmadi, Peter Van den Bossche, Joeri Van Mierlo, Noshin Omar, Ali Esmaeel Nezhad, Hani Mavalizadeh, Clément Mayet. Status and future perspectives of reliability assessment for electric vehicles.
- [2] Nguyen Ba Hung, Ocktaeck Lim. A review of history, development, design and research of electric bicycles.
- [3] Enel X. Guida ai veicoli elettrici.
- [4] La Repubblica. Lucio Cillis. Corsa agli aerei elettrici, la nuova frontiera dei voli a zero emissioni.
- [5] Yu Tang, Tao Li, Ximing Cheng. Review of specific heat capacity determination of Lithium-Ion battery.
- [6] Yuqian Fan, Yun Bao, Chen Ling, Yanyan Chu, Xjaojun Tan, Shuting Yang. Experimental study on the thermal management performance of air cooling for high density cylindrical lithium-ion batteries.
- [7] Norme e-mountainbike bike 2020 (format ENDURO o XCO)
- [8] GSE. Energia nel settore trasporti. Quadro statistico di riferimento e monitoraggio target EU. Nota di approfondimento 2021.
- [9] L.H.J Raijmakers, D.L. Danilov, R.-A. Eichel, P.H.L Notten. A review on various temperature-indication methods for Li-ion batteries.
- [10] Nerea Nieto, Luis Diaz, Jon Gastelurrutia, Isabel Alava, Francisco Blanco, Juan Carlos Ramos, Alejandro Rivas. Thermal Modeling Of Large Format Lithium-Ion Cells.
- [11] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J Newman. Journal of the electrochemical society.
- [12] Balansundaram Manikandan, Christopher Yap, Palani Balaya. Towards Understanding heat Generation Characteristics Of Li-Ion Batteries By Calorimetry, Impedance And Potentiometry Studies.
- [13] Songrui Wang. Entropy And Heat Generation Of Lithium Cells/Batteries.
- [14] S. Panchal, M. Mathew, R. Fraser, M. Fowler. Electrochemical thermal modeling and experimental measurements of 18650 cylindrical lithium-ion battery during discharge cycle for an EV.



- [15] M. Torchio, L. Magni, R. Bhushan Gopaluni, R. D. Braatz, D. M. Raimondo. LIONSIMBA: A Matlab Framework Based on a Finite Volume Model Suitable for Li-Ion Battery Design, Simulation, and Control.
- [16] R.W. Van Gils, D. Danilov, P.H.L. Notten, M.F.M. Speetjens, H. Nijmeijer. Battery Thermal Management By Boiling Heat-Transfer.
- [17] Guodong Xia, Lei Cao, Guanglong Bi. A Review On Battery Thermal Management in electric vehicle application.
- [18] Huaqiang Liu, Zhongbao Wei, Weidong He, Jiyun Zhao. Thermal Issues About Li-Ion Batteries And Recent Progress In Battery Thermal Management Systems: A Review.
- [19] Jaewan Kim, Jinwoo, Ho, Hoseong Lee. Review On Battery Thermal Management System For Electric Vehicle.
- [20] Bandahuer TM, Garimella S. Passive, internal thermal management system for batteries using microscale liquid-vapor phase change.
- [21] Essam M. Abo-Zahhad, Shinichi Ookawara, Ali Radwan, Saim Memon, Yue Yang, M.F. El-Kady, A.H. El-Shazly. Flow Boiling In A Four-compartment Heat Sink For A High Heat Flux Cooling: A Parametric Study.
- [22] Nan Wu, Xiaolin Ye, JiangXiao Yao, Xiao Zhang, Xuelong Zhou, Bin Yu. Efficient thermal management of the large-format pouch lithium-ion cell via the boiling-cooling system operated with intermittent flow.
- [23] 3M Novec 7000 engineered fluid, technical data, november 2020
- [24] Iso 10360-2

## RINGRAZIAMENTI

---

I miei primi ringraziamenti vanno a tutta la mia famiglia, che mi ha sempre supportato in ogni momento di questa avventura e non ha mai smesso di credere in me.

Ringrazio il professor Ricci per avermi consentito di fare questa splendida esperienza sotto la sua guida e supervisione e per il costante aiuto e consiglio fornitimi, oltre che per le stimolanti conversazioni che non hanno sempre e solo riguardato batterie e liquidi basso-bollenti.

Un grazie doveroso va a tutto il gruppo di lavoro, all'interno del quale era un piacere misurarsi con questa sfida ogni giorno: Valerio d'Alessandro, Matteo Falone e Marco Ottaviani. Un ringraziamento particolare va a Luca Giammichele, senza il cui aiuto questo lavoro non sarebbe mai stato terminato e la cui pazienza è stata alcune volte duramente messa alla prova, specialmente nelle ultime settimane.

Agli amici di una vita dico grazie per aver allontanato i momenti bui grazie ad un'infinità di risate e di idiozie.