



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione, realizzazione e test di un
dispositivo sperimentale per la simulazione
del comportamento termico di celle al litio

F. D'Annibale, A. Lattanzi, M. Morlacca, A. Scotini, L. Simonetti

ANALISI TERMOGRAFICA DEL COMPORTAMENTO TERMICO DI CELLE AL LITIO DURANTE PROVE DI VITA

F. D'Annibale, A. Lattanzi, M. Morlacca, A. Scotini, L. Simonetti (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Studio dei fenomeni di invecchiamento, sicurezza e second life

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 SIMULATORE DELLE CELLE “POUCH”	6
2.1.1 realizzazione e test delle quattro celle “normali”	10
2.1.2 cella “speciale” per riscaldamento con alta potenza	16
2.2 L’IMPIANTO SPERIMENTALE	16
2.3 PROGRAMMA DI SIMULAZIONE DELLA CELLA	19
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	30

Sommario

E' stato progettato e realizzato un impianto sperimentale per testare le prestazioni dei sistemi di raffreddamento di batterie agli ioni di litio, emulate da elementi costituiti da riscaldatori elettrici con lo stesso comportamento termico. In questo modo si diminuiscono notevolmente i tempi ed i costi delle prove sperimentali, si garantisce la ripetibilità delle condizioni di prova e inoltre possono essere simulate anche condizioni di surriscaldamento anomalo tipiche delle situazioni di abuso che possono evolvere in una reazione esotermica divergente ("thermal runaway").

E' stato inoltre sviluppato un modello semplificato di celle di tipo "pouch" (facilmente modificabile per altri tipi di cella) che, implementato in un programma per la simulazione di una batteria con il suo sistema di raffreddamento, permette una prima selezione tra le varie soluzioni esistenti per il raffreddamento delle batterie e la valutazione dell'influenza dei materiali o dei parametri geometrici sul rendimento di ciascuna di esse, sia per quanto riguarda il condizionamento termico durante il funzionamento normale, sia per le condizioni estreme con rischio di thermal runaway. Nell'ambito dello stesso obiettivo c3, l'Università di Roma "Sapienza" provvede allo sviluppo del modello dello scambio termico con il fluido e all'analisi dei principali sistemi di raffreddamento da testare sperimentalmente.

1 Introduzione

L'attività si propone lo studio del riscaldamento che le batterie subiscono durante il funzionamento (dovuto principalmente alla resistenza interna, ma con il contributo anche di altri fenomeni) e il confronto delle prestazioni di diversi sistemi nella gestione termica di tale calore. Questo aspetto è importante non solo per il corretto funzionamento delle batterie, la cui vita media diminuisce notevolmente all'aumentare della temperatura di funzionamento, ma soprattutto ai fini della sicurezza. Il superamento della temperatura massima ammissibile può portare all'innescarsi di reazioni esotermiche distruttive con ulteriore rapido aumento della temperatura, non più controllabile. Questa situazione incidentale, definita "thermal runaway", già pericolosa in sé per lo svilupparsi di grandi quantità di calore da una singola cella, può ulteriormente divergere con la propagazione alle altre celle del modulo, fino all'incendio o l'esplosione dell'intero pacco batterie.

La letteratura scientifica riguardante le problematiche della gestione termica delle batterie ha avuto un notevole impulso con il grande incremento dell'utilizzo di batterie agli ioni di litio. A partire dalle analisi sperimentali [1-4], nelle quali si trovano misure del calore generato durante i cicli e valutazioni di alcuni metodi di raffreddamento, gli studi su questi argomenti sono aumentati negli anni sia per quanto riguarda i tipi di batterie (chimiche, geometrie, potenze ecc.), sia per nuove proposte di sistemi di gestione termica. Negli ultimi anni si possono trovare molti studi, soprattutto teorici con presentazione di modelli numerici, sia della generazione di calore, sia di sistemi di raffreddamento. Esempi dei primi sono in [5-8]. Modelli dei sistemi di raffreddamento invece si trovano ad es. in [9] con una modellizzazione tridimensionale di pacchi di batterie, in [10] con un modello per scambio termico con aria o liquido, di batterie cilindriche, mentre [11] presenta un'analisi del calore generato dalla batteria e del suo raffreddamento con tubi di calore, e ancora con heat pipes è il sistema provato in [12]. In [13] si propone un sistema basato su PCM in schiuma di grafite, che oltre al raffreddamento in condizioni normali dovrebbe anche diminuire il rischio di thermal runaway, e [14] propone un sistema di thermal management ibrido: attivo (condotti con aria in convezione naturale) e passivo (PCM-paraffina in schiuma di grafite). Altri studi con PCM o convenzionali sono in [15-18] (raffreddamento passivo ibrido-PCM-aria-liquido con alette e spirali metalliche), [19] (raffreddamento con piastre di alluminio tra le celle, raffreddate da due serpentine ai lati). Un altro aspetto che deve essere considerato è anche l'effetto dell'invecchiamento, in quanto normalmente questo provoca un aumento del calore disperso a parità di assorbimento [20-23]. Infine negli ultimi anni è aumentato l'interesse anche nella sicurezza, con studi sulla "thermal runaway" che però spesso riguardano solo trattazioni teoriche o modelli numerici, ad es. [24], mentre più raramente contengono anche dati sperimentali, come [25-27].

L'estesa analisi bibliografica, di cui si sono riportati alcuni report rappresentativi, ha mostrato la preponderanza di studi teorici o modellizzazioni numeriche e nello stesso tempo il grande numero di parametri che possono influenzare il comportamento termico delle batterie. Per poter effettuare valutazioni affidabili di diversi sistemi di gestione termica, sarebbe auspicabile quindi disporre sia di dati sperimentali che permettano di confermare le previsioni dei modelli e validarne quindi l'applicazione, sia di dispositivi sperimentali che possano testare direttamente e possibilmente in modo rapido anche sistemi di raffreddamento complessi.

Per tali scopi si è realizzato un dispositivo sperimentale che invece delle vere celle agli ioni di Litio utilizza degli elementi costituiti da un riscaldatore elettrico con le pareti di materiali tali da fornirgli lo stesso comportamento termico. Questo permette di semplificare l'esecuzione delle prove sperimentali, di aumentarne la precisione e affidabilità e di ridurre notevolmente i costi e i tempi di esecuzione. Infatti la sperimentazione con le celle comportano la necessità di ricaricarle ad ogni test ed inoltre l'invecchiamento (dovuto ai cicli di carica-scarica) non garantisce la ripetibilità delle condizioni di prova.

Per una prima valutazione grossolana dei sistemi di gestione del calore, oltre al suddetto dispositivo si è sviluppato un modello alle differenze finite che simula una cella e il relativo canale con il fluido di raffreddamento. In questo modo è possibile simulare molto rapidamente i transitori termici dovuti alla potenza dispersa, per diverse condizioni di utilizzo, configurazioni, materiali ecc., e quindi poter escludere

direttamente dalla sperimentazione sistemi che forniscono prestazioni palesemente inferiori. Tali simulazioni, se effettuate con codici CFD, richiederebbero normalmente tempi di modifica del modello non trascurabili, limitando quindi il numero di casi da valutare.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Simulatore delle celle “pouch”

Le prove sperimentali di comportamento termico delle batterie risultano molto complesse e poco affidabili, per una serie di motivi:

- il calore generato dalle celle non è ripetibile in quanto sia la resistenza termica che le prestazioni variano con l’invecchiamento, come verificato ad es. in [23, 28];
- la durata delle prove è notevole, in quanto al tempo della fase di prova (ad es. di una scarica intensa) deve seguire necessariamente un tempo normalmente molto maggiore per la ricarica ed eventuale condizionamento;
- l’energia elettrica necessaria per una prova sperimentale è molto maggiore di quella effettivamente utilizzata per le misure relative al comportamento termico, dato che il riscaldamento è generato solo da una piccola frazione dell’energia totale della cella, per cui durante la prova sperimentale gran parte dell’energia accumulata viene dispersa nel ciclatore;
- il costo delle prove sperimentali è aumentato notevolmente dalla necessità di disporre di un certo numero di celle che saranno destinate a un rapido invecchiamento dovuto ai cicli di carica-scarica. A tale costo si aggiunge anche la necessità di utilizzare un ciclatore.

A titolo di esempio in Tabella 1 si riportano le caratteristiche di una cella EIG-C020 e di un tipico test sperimentale del relativo comportamento termico durante una scarica intensa.

Tabella 1 – caratteristiche di una prova di comportamento termico di una cella EIG-C020

CELLA LI-ION EIG		SCARICA 5C (100 A)	
Capacità	20 Ah	Potenza nominale	365 W
Tensione nominale	3.65 V	Durata nominale	12 minuti
Corrente max	100 A (5C)	Potenza termica	30 W circa

Si può notare che per ottenere circa 30 W di calore per una durata di 12 minuti e valutarne la rimozione, si è costretti a scaricarne oltre 300, impegnando inoltre un ciclatore per oltre 2 ore (dovendo poi ricaricare la cella con corrente 1/2 C).

Quindi per verificare sperimentalmente le prestazioni dei diversi sistemi di raffreddamento, si è progettato e realizzato un sistema in scala piena che simula una batteria di quattro celle dal punto di vista termico. Questo permette di simulare il riscaldamento delle celle in maniera rapida e ripetibile, e di imporre produzione di calore tipico di varie condizioni di utilizzo delle batterie, fino a quello che simula le condizioni estreme che portano alla thermal runaway (cosa impossibile con le celle vere a meno di predisporre le opportune misure di protezione e di rischiare di distruggere le celle ogni volta).

Il simulatore della batteria è costituito da quattro riscaldatori racchiusi in altrettanti contenitori di metallo e plastica, dalle dimensioni e caratteristiche tali da avere lo stesso comportamento termico delle celle reali.

La cella implementata è di tipo “pouch”, e come riferimento reale è stata scelta quella EIG-C020 di dimensioni 12.7x19.5 mm e spessore 7 mm

Le caratteristiche principali utilizzate sono riportate nella seguente Tabella 2 e fanno riferimento ai dati misurati durante una scarica con intensità 3C, mentre in Figura 1 è mostrata una cella e una sua immagine termografica durante la stessa scarica. Per scarica 3C si intende una corrente pari a 3 volte la capacità espressa in Ah, quindi in questo caso essendo la capacità 20Ah la suddetta scarica sarà di 60A e il tempo teorico di scarica completa dovrebbe essere 1/3 h.

Tabella 2 – caratteristiche di una cella EIG

L [m]	0.125	
H [m]	0.194	
s [m]	7.00E-03	
S [m2]	0.02425	
M [kg]	0.435	pesato con la bilancia
c_p [J/kg K]	785	da [24]
k [W/m K]	0.72	misurato col conducimetro
R_t 1/4 spessore [K/W]	0.00243	resist. termica della zona media attraversata dal calore
$M \cdot c_p$ [J/K]	341.5	
R_{int} [Ohm]	0.003	dai dati in letteratura
I corrente interna [A]	100	
Capacità [Ah]	20	
potenza termica [W]	30	potenza dispersa all'interno per effetto Joule
q'' [W/m2]	1237.1	
DT	3.01	DT calcolato tra interno e superficie

Per la similitudine con le celle reali, le celle simulate sono state realizzate con le seguenti caratteristiche:

- stesse dimensioni, 12.7x19.5 mm;
- stessa capacità termica $M \cdot c_p$;
- stessa resistenza termica dello spessore attraversato dal calore.

La prima condizione è necessaria per ottenere i canali tra le celle uguali a quelli reali, e quindi permettere la misura dell'efficienza del metodo di raffreddamento con gli stessi volumi e velocità del fluido refrigerante. Con la seconda e la terza condizione si impone lo stesso comportamento termico, sia per quanto riguarda l'energia accumulata all'interno durante i transitori di temperatura, sia per quella trasmessa per conduzione verso la superficie.

Soddisfatte le precedenti condizioni, lo spessore non deve essere necessariamente vincolato a quello reale. Si è cercato comunque di rimanere su valori abbastanza simili, per quanto possibile.

Dato che nella cella reale la generazione di calore avviene in tutto il volume, mentre in quella simulata esso è concentrato sul piano centrale, considerando solo metà cella (essendo simmetrica rispetto al piano mediano) la resistenza termica di metà spessore della cella simulata viene uguagliato a quella di un quarto dello spessore di quella reale.

Dato che non è stato possibile soddisfare le precedenti condizioni con un solo materiale, la soluzione è ottenuta con l'accoppiamento di più strati di materiali diversi. Quindi dalle definizioni di resistenza termica e capacità termica, per la parete composita si ha

$$R_t = \frac{s}{k} = \sum \frac{s_i}{k_i} \quad (1)$$

$$C_t = M \cdot c_p = \sum M_i \cdot c_{p,i} \quad (2)$$

La batteria simulata è realizzata con le celle indipendenti, per permettere di variare la loro distanza e disposizione. In una delle quattro celle è stato inoltre inserito un riscaldatore aggiuntivo nella zona vicina agli elettrodi, per simulare un riscaldamento non uniforme con presenza di macchie calde, cosa che spesso si verifica soprattutto con l'invecchiamento [28, 29], come è evidente ad esempio nell'immagine termografica di Figura 1b ottenuta durante una scarica di una cella EIG.

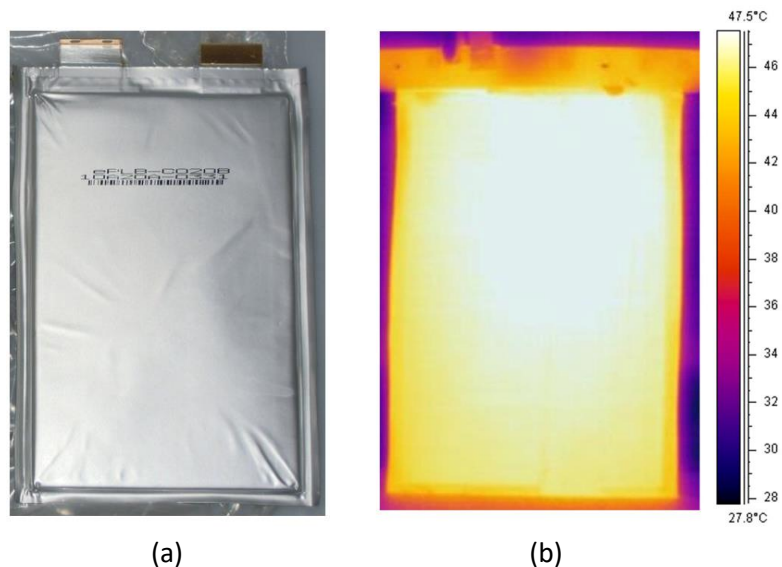


Figura 1 – a) cella EIG presa come riferimento; b) termografia durante una scarica 3C

Si è inoltre realizzata una quinta cella, che può essere sostituita a una delle precedenti, a cui si può fornire una potenza molto più elevata per simulare il raggiungimento di condizioni di incidente (che può evolvere nel thermal runaway) e poter valutare la capacità di mitigazione e di blocco della propagazione del calore alle altre celle, da parte dei diversi sistemi di raffreddamento.

Per le quattro celle “normali” la soluzione scelta è: il cavo scaldante al centro ($d=1\text{ mm}$, $L=2.15\text{ m}$), tra due lastre di acciaio AISI-304 di spessore 1.5 mm, ed infine 4 strati di “coffee bag” (foglio multistrato di plastica e alluminio), di cui l’ultimo viene saldato sotto vuoto per ottenere la busta di contenimento (come le celle reali EIG).

In Figura 2a è schematizzata una cella EIG reale, mentre in Figura 2b è mostrato lo spaccato di una parte della cella simulata, con in evidenza il riscaldatore e i vari strati che costituiscono le pareti.

La disposizione del riscaldatore è mostrata in Figura 3a, dove è riportato anche il riscaldatore aggiuntivo della cella per la generazione non uniforme. I riscaldatori reali, prima della loro chiusura tra le lastre metalliche, sono mostrati in Figura 4. In particolare in Figura 4c sono mostrate le tre celle con un solo riscaldatore, in Figura 4b invece sulla destra si vede, ancora non posizionato, anche il riscaldatore aggiuntivo.

Nella cella speciale per il thermal runaway non è stato usato il coffee bag, che non avrebbe resistito alle alte temperature previste, ma il contorno tra le lastre metalliche è stato sigillato con silicone per alte temperature. In Figura 3b è mostrata la disposizione del riscaldatore in questa cella. Per permettere di raggiungere potenze più alte si è usato in questo caso del cavo scaldante di diametro maggiore ($d=2\text{ mm}$, che sopporta correnti più alte) e collegati in parallelo per raddoppiare la potenza totale.

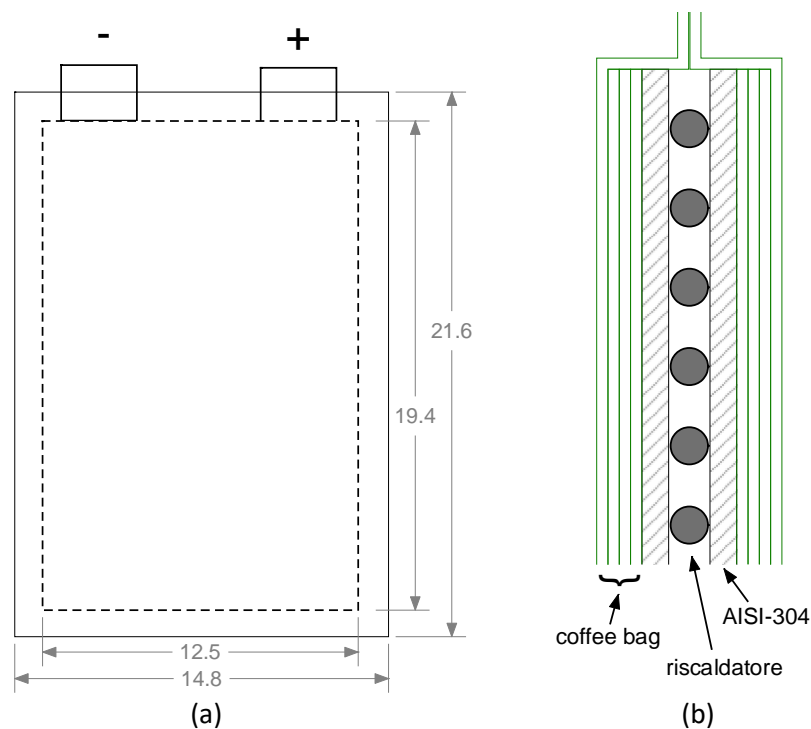


Figura 2 – a) cella reale; b) spaccato della cella simulata

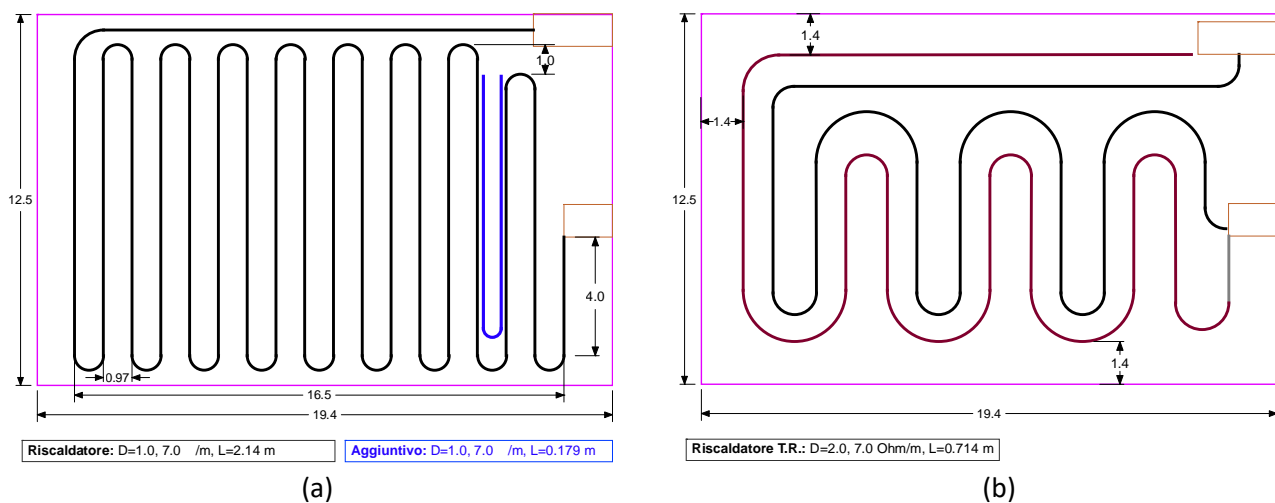


Figura 3 – disposizione dei cavi scaldanti a) celle normali; b) cella per Thermal Runaway

La scelta delle caratteristiche dei cavi scaldanti è imposta dagli alimentatori che saranno utilizzati. Per le celle “normali” si usa un alimentatore Eutron BVT 350 a tre uscite, due regolabili fino a 30V e 4 A ciascuna e una fino a 6V e 10 A. Su ciascuna delle due uscite da 30 V sono collegate due celle in parallelo, mentre quella da 6 V è collegata al riscaldatore aggiuntivo. Per l’alta potenza da fornire alla cella speciale viene utilizzato un alimentatore regolabile della MBH (max 50 V e 1200 A cc). I limiti su cui sono basate le scelte e i valori ottenuti sono riportati in Tabella 3. I cavi sono di tipo corazzato prodotti dalla Thermocoax. Come si vede da Tabella 3 le potenze massime previste sono di circa 60 W per le celle normali (più altri 20 W per quella col riscaldatore aggiuntivo) e di 500 W per quella speciale per Thermal Runaway. In realtà in quest’ultima l’alimentatore permetterebbe di raggiungere 1 kW (con 50V e 20 A), ma questo rischierebbe di danneggiare il cavo scaldante.

Le caratteristiche termiche dei componenti sono riportati in Tabella 4 , mentre in Tabella 5 sono mostrate quelle della cella risultante.

Tabella 3 – caratteristiche dei cavi scaldanti

	celle normali		cella speciale	
	riscaldatore	aggiuntivo	1 cavo	2 in parallelo
Potenza [W]	60	20	250	500
Vmax [V]	30.0	5.0	35.3	35.3
I [A]	2.0	4.0	7.1	14.1
R [ohm]	15.00	1.25	5.00	2.50
diametro [mm]	1	1	2	2
ρ [Ω /m]	7	7	7	3.5
L_cavo [m]	2.143	0.179	0.714	0.714

Tabella 4 – caratteristiche dei componenti della cella simulata

	AISI 316	4 coffee bag		riscaldatore	aggiuntivo
s [m]	1.50E-03	4.00E-04	L [m]	2.143	0.179
dens [kg/m3]	8000	1150	D [m]	1.0E-03	1.0E-03
c_p [J/kg K]	500	1900	dens [kg/m3]	7000	7000
k [W/m K]	15	0.16	c_p [J/kg K]	500	500
Vol [m3]	3.64E-05	9.70E-06	Vol [m3]	1.68E-06	1.40E-07
M [kg]	2.91E-01	0.011155	M [kg]	1.18E-02	1.12E-03
$M^* c_p$ [J/K]	1.46E+02	21.1945	$M^* c_p$ [J/K]	5.89	0.56
DT	0.12	3.09			

Tabella 5 – caratteristiche della cella simulata

spessore [m]	4.80E-03
spessore strato laterale [m]	1.90E-03
c_p [J/kg K]	550.7
k [W/m K]	0.731
resist. termica strato laterale [m/W]	0.00260
Vol [m3]	1.16E-04
M [kg]	0.6161
$M^* c_p$ [J/K]	339.3
Rt_sim/Rt_batt	1.0697
$M^* c_p_{sim/batt}$	0.9936
DT	3.22

I cavi scaldanti sono alimentati attraverso delle lastrine di rame di spessore 0.2 mm e larghezza 1 cm, che passano attraverso la saldatura della busta di contenimento, visibili ad es. in Figura 4b. Cavo e lastrina sono saldati tramite brasatura.

2.1.1 realizzazione e test delle quattro celle “normali”

Le celle sono state realizzate usando viti per tenere le due lastre di acciaio serrate sul riscaldatore, come mostrato in Figura 4. Sono stati aggiunti poi i tre fogli di coffee bag, necessari per portare la resistenza termica al valore richiesto, ed infine tutto è stato racchiuso in una busta anch’essa di coffee bag. La saldatura è stata effettuata sotto vuoto con il dispositivo in possesso del laboratorio, ed il lato attraversato dai contatti elettrici è stato prima trattato aggiungendo un primer 3M 4298 e un nastro 3M VHB per garantire la tenuta anche nel gradino di 0.2 mm del conduttore in rame, secondo una tecnica messa a

punto dall'ing. F. Alessandrini dell'ENEA per sigillare anche le batterie reali. In Figura 4d è mostrata la cella con il riscaldatore aggiuntivo, una volta completata.

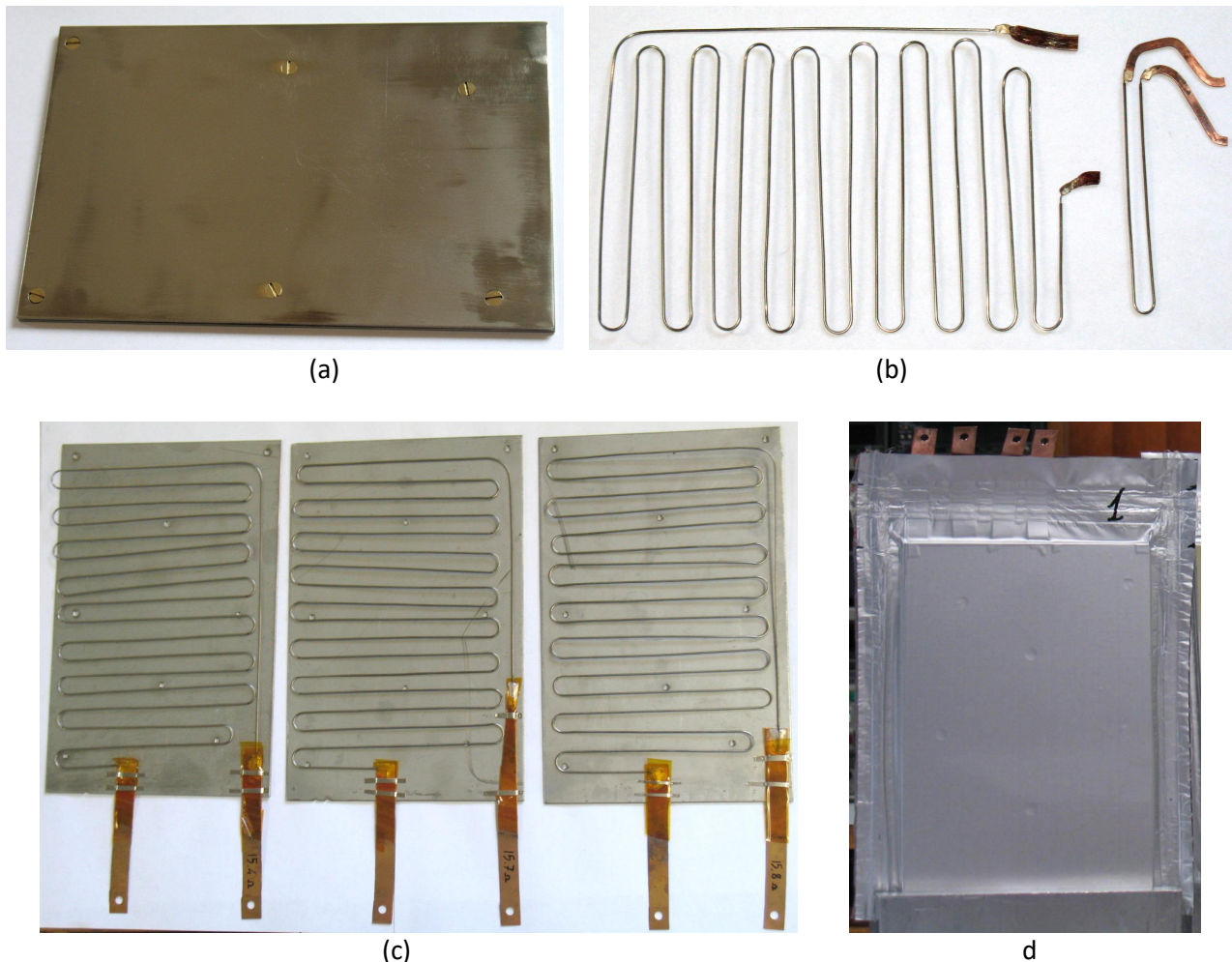


Figura 4 – a) lastre di acciaio unite dalle viti; b) forma dei cavi scaldanti; c) cavi scaldanti fissati sulle lastre; d) cella completa

Le celle sono state provate con diversi transistori di riscaldamento, monitorandone la superficie con una termocamera FLIR S60 le cui caratteristiche principali sono:

- T_{max} : 1500°C (campo utilizzato: -40,+120 °C)
- Sensore: 320x240 pixel
- Sensibilità termica: < 0.1°C
- Accuratezza: $\pm 2^\circ\text{C}$ o $\pm 2\%$ della lettura

Dato che la superficie del coffee bag è riflettente e la sua emissività è molto bassa, le celle prima di queste prove vengono ricoperte con un sottile nastro adesivo, in modo da avere una emissività vicina a 1 e poter ottenere valori di temperatura affidabili. In Figura 5 è mostrata la disposizione durante i primi test di verifica del comportamento delle celle, mentre in Figura 6 due tipiche termografie a fine transitorio.

In Figura 7 sono mostrati i confronti degli andamenti della differenza tra la temperatura della superficie e quella ambiente, per le quattro celle "normali" riscaldate singolarmente con una potenza di 25.8 W (l'utilizzo di tale ΔT è necessaria per eliminare le piccole differenza dovute alle diverse condizioni ambientali tra le prove).

La differenza tra la temperatura media e quella massima è dovuta al riscaldamento non uniforme, dovuto anche alla presenza del supporto e dei morsetti.

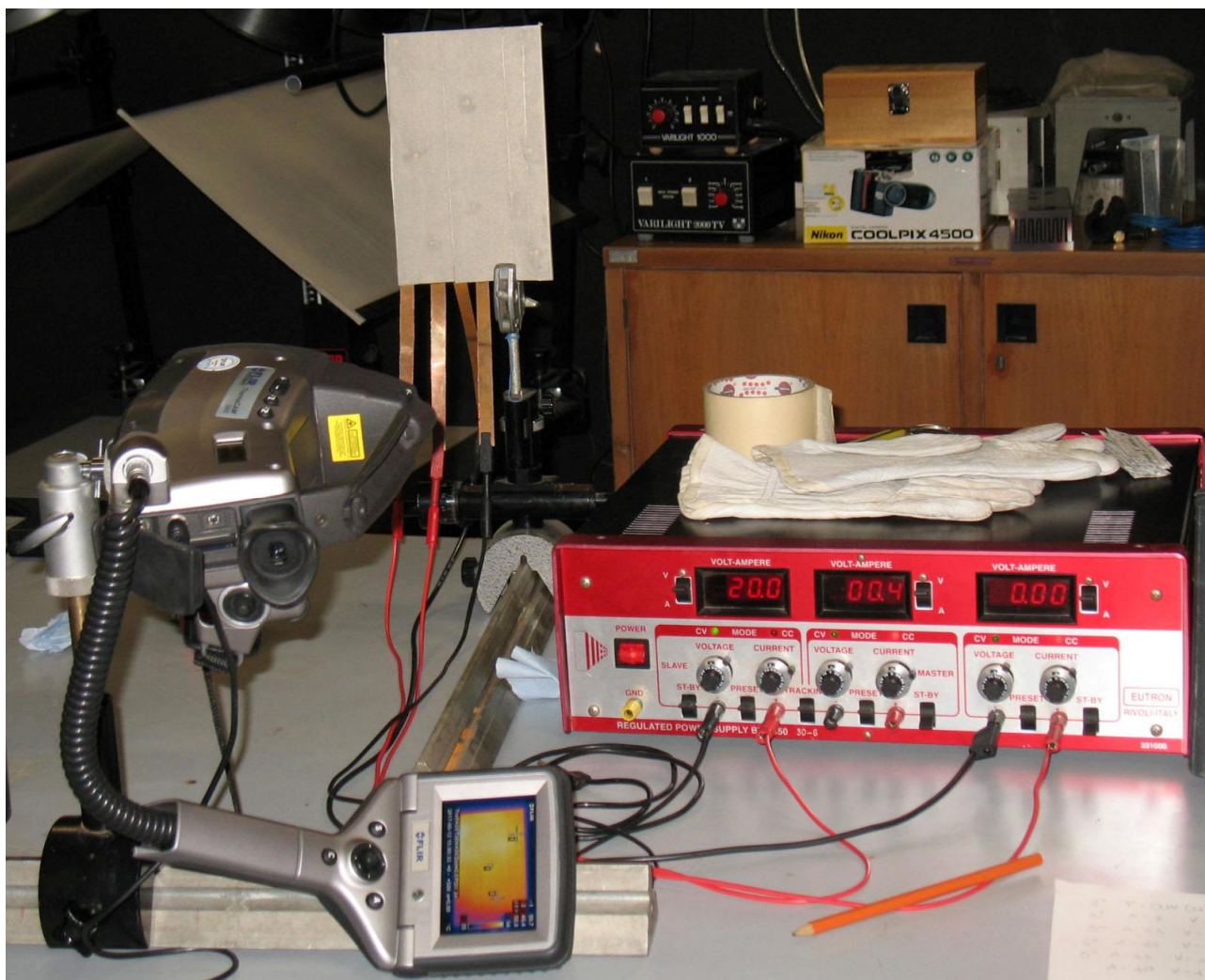
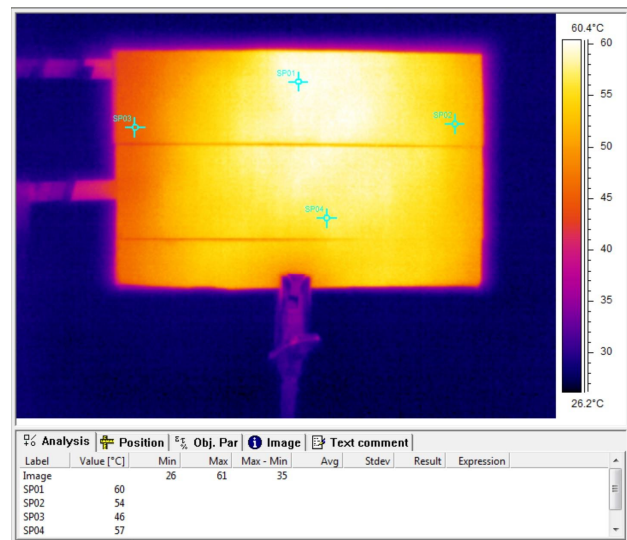
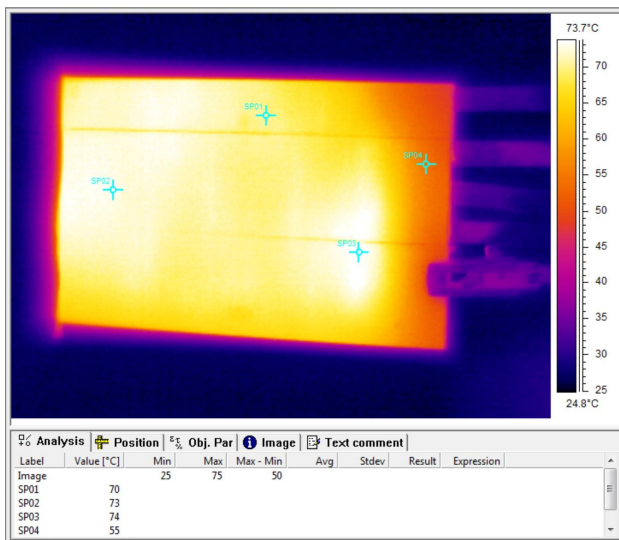


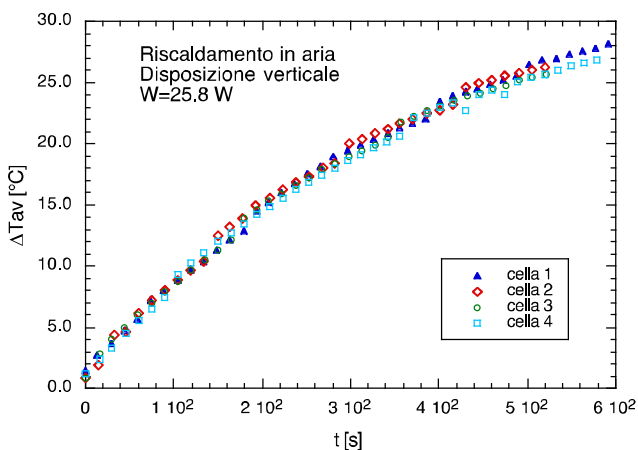
Figura 5 –test di riscaldamento di una cella normale e mappatura delle temperature con termocamera



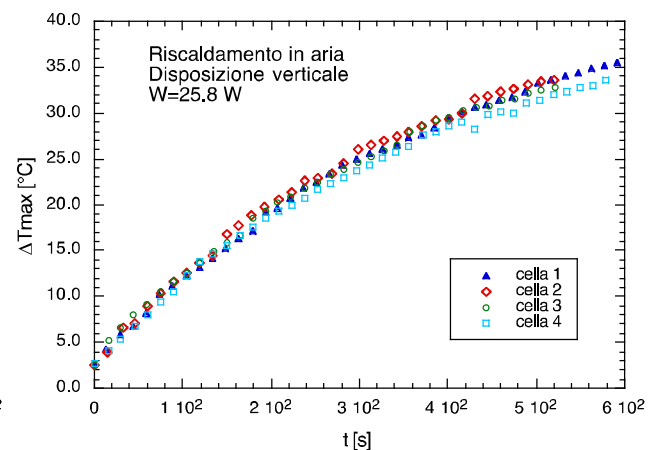
(a)

(b)

Figura 6 – esempio di termografie ottenute riscaldando: a) cella 1 con $W=25.8W + 15W$; b) cella 2 con $25.8W$



(a)



(b)

Figura 7 – confronto dei transitori ottenuti con le quattro celle, in prove singole: a) temperatura media della superficie; b) temperatura massima

In Figura 8 si vede l'effetto del riscaldamento contemporaneo delle celle, collegate a coppie in parallelo a partire a sinistra dalla cella 1, alimentate con 30 W ciascuna. Il riscaldamento si dimostra abbastanza simile nei valori massimi e medi. La differenza tra i minimi è dovuta alla bassa affidabilità di tali valori, in quanto la parte più fredda è vicina al bordo e risente fortemente della scelta dell'area di controllo, tracciata manualmente. In Figura 9 sono mostrate le termografie dell'altra faccia, con inoltre evidenziato l'effetto di una piccola potenza aggiuntiva sul secondo riscaldatore della cella 1. Una volta raggiunte le stesse condizioni della Figura 8 si è fornito circa 7 W per un minuto al riscaldatore aggiuntivo, generando un maggior riscaldamento nella parte alta della cella 1.

In Figura 10 sono riportati gli andamenti delle temperature (medie e massime) ottenute da tali prove con riscaldamento contemporaneo delle celle, da cui si ha la conferma della assenza di differenze significative tra le quattro celle, anche nella fase di raffreddamento. Il discostamento della cella 1 alla fine del transitorio di Figura 10b è dovuto alla ulteriore potenza fornita al riscaldatore aggiuntivo.

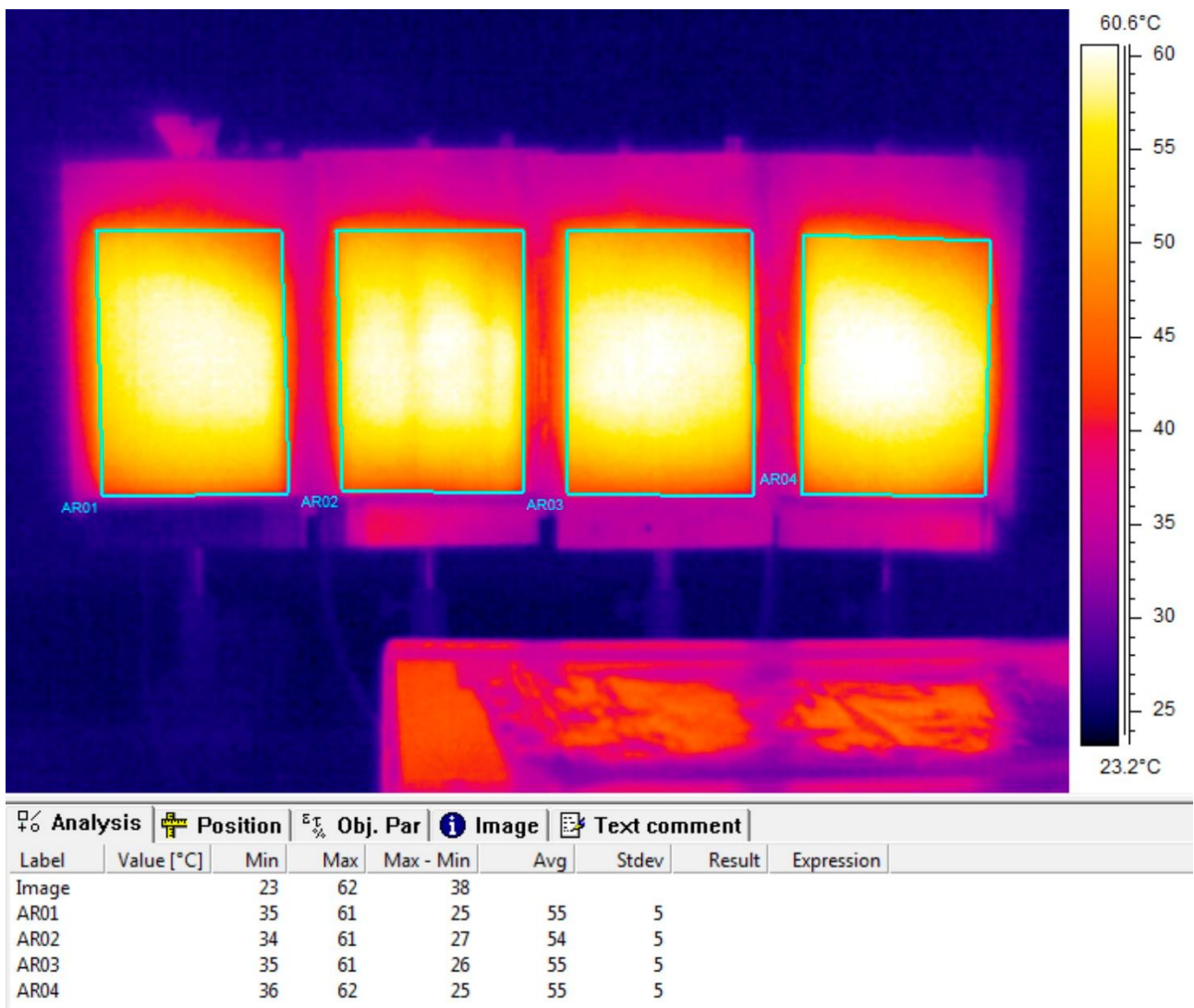


Figura 8 – faccia B - termografia del riscaldamento contemporaneo delle quattro celle con 30 W ciascuna

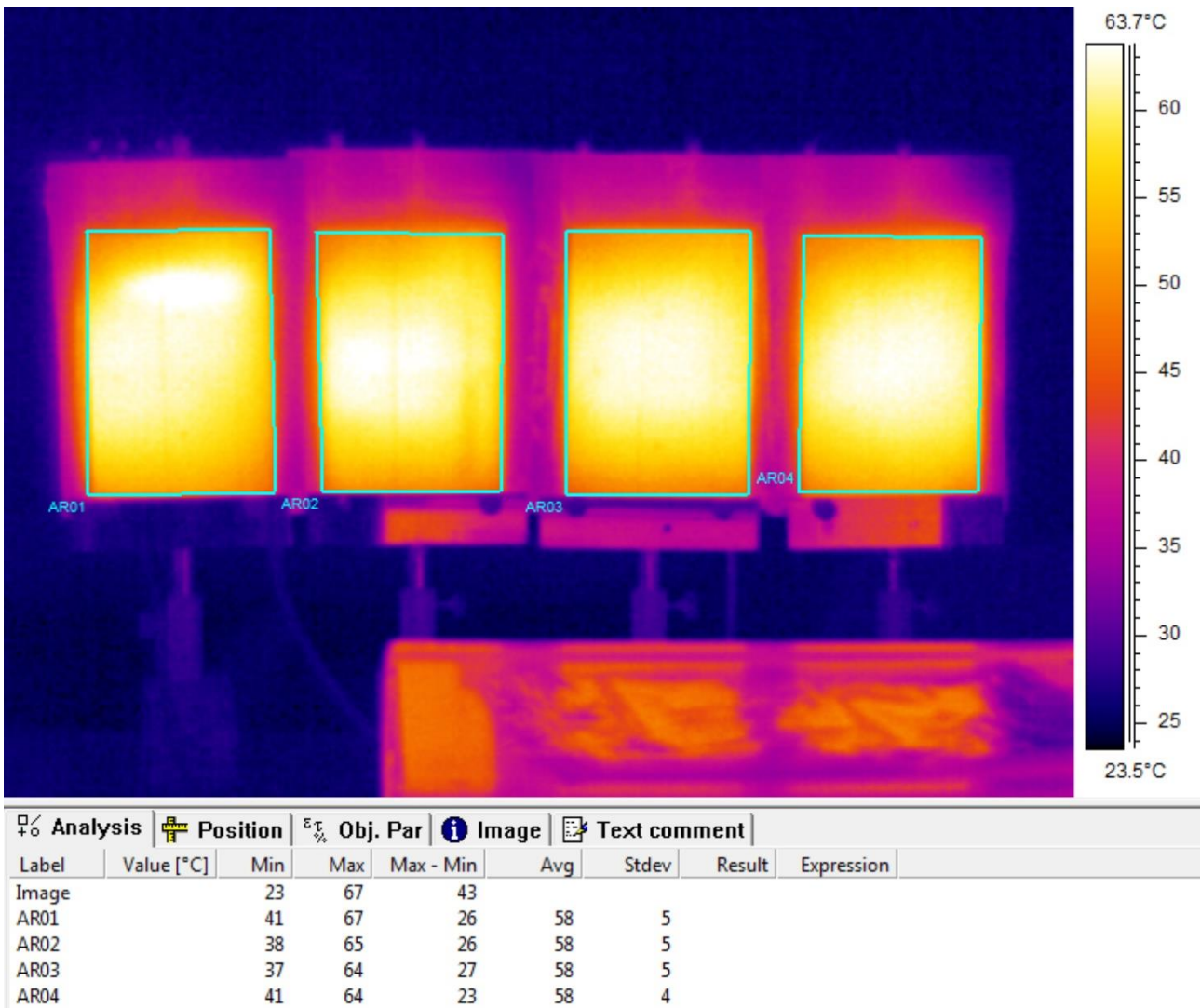


Figura 9 – faccia A - termografia del riscaldamento contemporaneo delle quattro celle con 30 W ciascuna, con ulteriori 7 W per un minuto al riscaldatore aggiuntivo della cella 1

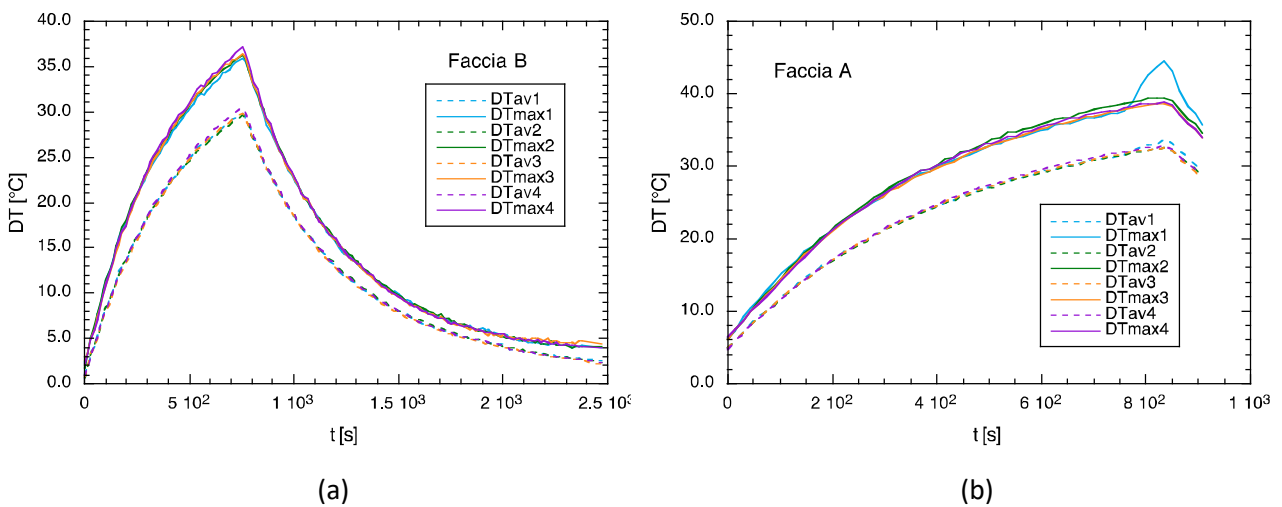


Figura 10 – confronto dei transitori ottenuti con le quattro celle alimentate contemporaneamente, per le due facce: (a) faccia B, riscaldamento e raffreddamento; faccia A: solo riscaldamento.

2.1.2 cella “speciale” per riscaldamento con alta potenza

La cella speciale dedicata alla simulazione delle condizioni di incidente, come già accennato, è stata realizzata solo con le due lastre di acciaio senza coffee bag, che non avrebbe resistito alle alte temperature previste, ma il contorno tra le lastre metalliche è stato sigillato con silicone per alte temperature. In Figura 11 è mostrata una termografia della prova di riscaldamento a vuoto, mentre in Figura 12 si vede la cella prima della sua chiusura e completata, con in evidenza il riscaldatore (bloccato con resina termoconduttiva) e in a destra i contatti e il tubicino per la compensazione dell’espansione termica dell’aria. Quest’ultimo è necessario perché, a differenza delle celle chiuse sotto vuoto con il coffee bag, in questo caso l’aria tra le due lastre aumenterebbe la pressione interna durante i riscaldamenti, danneggiando la tenuta in silicone. Il contatto tra riscaldatore e lastre è stato migliorato usando una resina Duralco 4703 (con temperatura massima oltre 350°C) miscelata con il 40wt% di polvere di rame da 63 µm della Metalpulver24, per incrementarne la conducibilità termica.

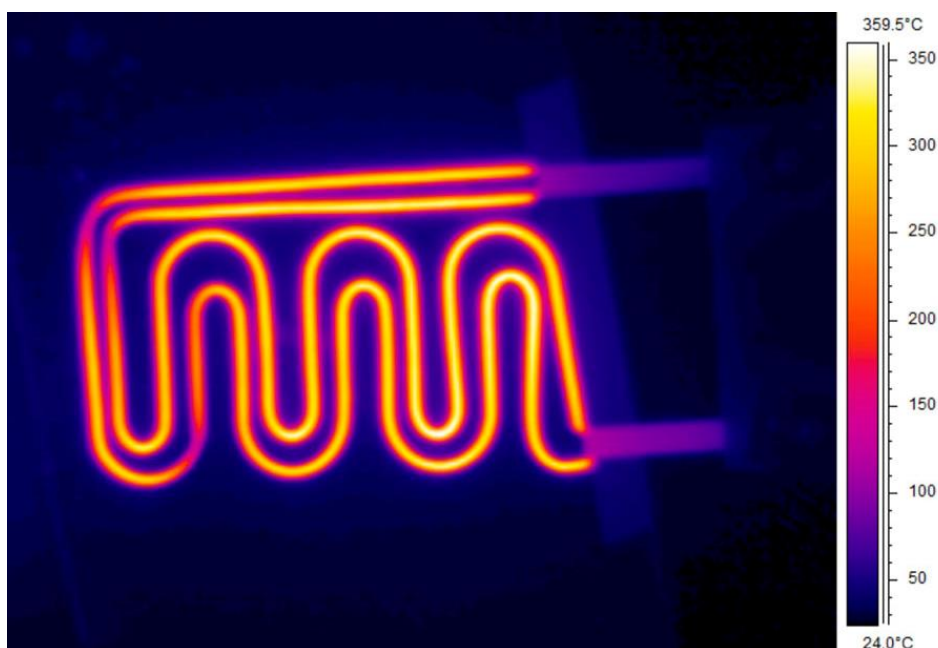


Figura 11 – Termografia della prova a vuoto del riscaldatore per alta potenza

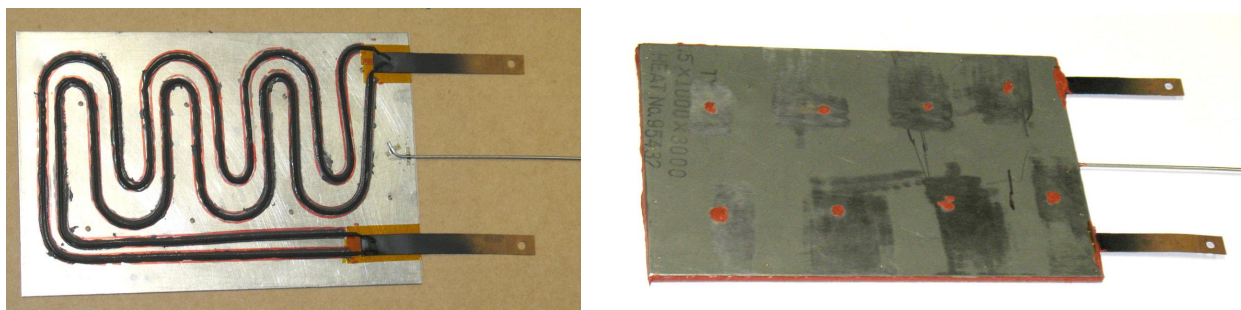


Figura 12 – riscaldatore per alta potenza, prima e dopo la chiusura

2.2 L’impianto sperimentale

Gli emulatori di celle descritti in precedenza sono installati in un impianto sperimentale che permette di eseguire test per potenze termiche equivalenti a varie condizioni reali e con diversi tipi di sistemi di raffreddamento. L'impianto infatti è costituito da due parti distinte, indipendenti tra loro, una per l'utilizzo di liquidi e l'altra per aria come fluido di raffreddamento. Gli emulatori possono essere montati rapidamente su quella scelta, mantenendo invariati i collegamenti degli alimentatori elettrici e della strumentazione.

In Figura 13 sono mostrati gli schemi dell'impianto, con in alto il circuito per le prove di raffreddamento con liquido ed in basso il condotto per quelle con aria.

Il primo, costituito da un circuito chiuso, è stato realizzato sfruttando parte dell'impianto HETNA (Hydraulic Experiments on Thermo-mechanical of NANofluids) utilizzato per lo studio dello scambio termico e della corrosione dei nanofluidi. Per l'esecuzione dei nuovi test sperimentali. I componenti principali sono:

- Pompa volumetrica (Ismatec MCP-Z micropump con portata 2.4-230 l/h e controllo remoto della portata), ingranaggi in PTFE e fibra di carbonio, $T_{max}=121^{\circ}C$ per funzionamento continuo
- Misuratore di portata Coriolis (Danfoss MASS 2100 DI 3, range 12-250 kg/h con precisione migliore dello 0.15%)
- Preriscaldatore (Thermocoax "single core heating element with Inconel sheath", potenza fino a 2.5 kW con alimentazione 0-220V)
- Scambiatore compatto per raffreddare il fluido prima della pompa (Alfa Laval mod. Alfanova 14-10H in AISI 316)
- Contenitore per alloggiare le celle (se il raffreddamento è per contatto diretto con il liquido) o per collegare i tubi di circolazione (se invece si provano sistemi quali hot plates, serpentine ecc.), con termocoppie per la misura della temperatura del liquido in ingresso e in uscita.

L'alimentazione del preriscaldatore e la velocità della pompa sono regolati dal sistema di controllo automatico per mantenere rispettivamente la temperatura d'ingresso e la portata ai valori imposti. L'acquisizione di dati e il controllo automatico sono ottenuti usando sistema National Instruments CompactDAQ con un modulo per termocoppie (24bit ADC, 16 canali), un modulo d'ingresso in tensione (16 bit ADC, 32 canali), un modulo di uscita analogica (16 bit ADC, 16 canali) e un regolatore PID, controllati da un programma sviluppato in Labview. Un regolatore analogico PID indipendente è usato per assicurare il circuito da eventuali malfunzionamenti del computer.

La seconda parte dell'impianto è invece costituita da un condotto dimensionato per permettere prove a diverse velocità e temperature dell'aria, ricavato dall'impianto BACO utilizzato in [29-31]. Come mostrato nello schema in basso di Figura 13, esso è costituito da:

- un sistema di soffiaggio dell'aria (quattro ventilatori assiali a 24Vcc della EBM-PAPST 4114NH3);
- un preriscaldatore elettrico per ottenere aria alla temperatura voluta;
- un anemometro SCHMIDT ss20.500 per la misura della portata di aria;
- un canale di lunghezza sufficiente a ottenere il profilo pienamente sviluppato come richiesto dall'anemometro;
- la sezione di prova contenente una termocoppia per l'aria di ingresso e il pacco di batterie;
- due termocoppie dopo un miscelatore dell'aria per ottenere la temperatura media in uscita;

La strumentazione prevede la misura di:

- Temperatura della superficie delle quattro celle (in tutto 14 termocoppie);
- Temperature di ingresso e uscita del fluido di raffreddamento;
- Portata del fluido;
- Pressione del fluido;
- Potenza scaldante

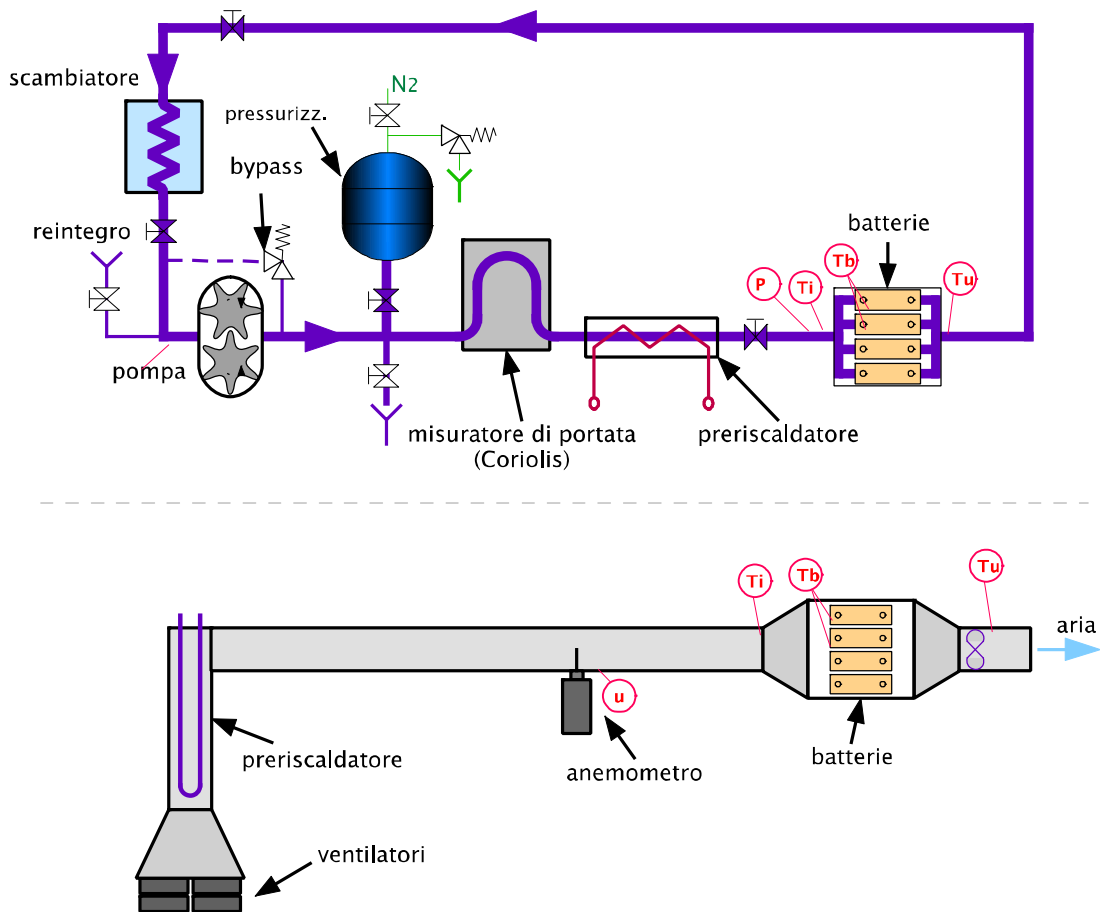


Figura 13 – schema del circuito per le prove con liquido e del condotto per quelle con aria

Per la generazione della potenza termica, stimata in Tabella 3, sono utilizzati alimentatori a corrente continua e la potenza in acquisizione dati viene calcolata misurando la tensione ai capi delle singole celle e le correnti circolanti in esse (ottenute dalle cadute di tensione in shunt). In particolare sono utilizzati:

Alimentatore delle celle standard (EUTRON BVT 350):

- due uscite regolabili fino a 30V e 4 A cc;
- una uscita regolabile fino a 6V e 10 A cc.

Alimentatore della cella per le prove di abuso (prodotto dalla MBH):

- uscita regolabile, max 50 V e 1200 A cc

In Figura 14 sono mostrate le due parti dell’impianto in fase di completamento. Per loop per le prove con liquido è prevista la possibilità di attivare un aspiratore con filtro, per l’utilizzo in sicurezza di fluidi come oli o altri refrigeranti. Sullo sfondo di Figura 14a si notano l’alimentatore MBH e, sulla sinistra, la consolle di comando.

In Figura 15 sono mostrate le configurazioni tipiche per il test di tre sistemi di raffreddamento, utilizzati anche con batterie vere in [31]: a) con aria in convezione forzata; b) con lastre di alluminio poste tra le celle e raffreddate alla base con liquido in convezione forzata; c) per contatto diretto con un liquido stagnante o in movimento, oppure, con nel caso della foto, con un PCM.

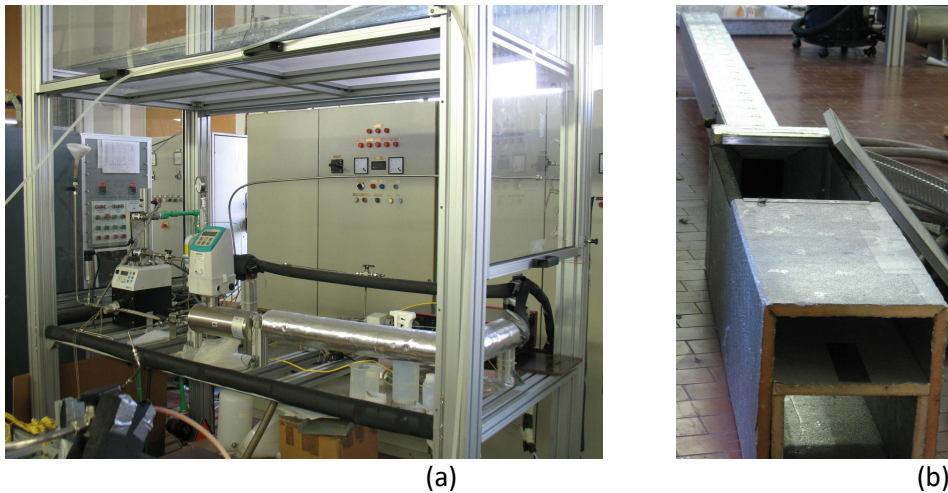


Figura 14 – Impianto sperimentale: a) loop per prove con liquido; b) condotto per prove con aria

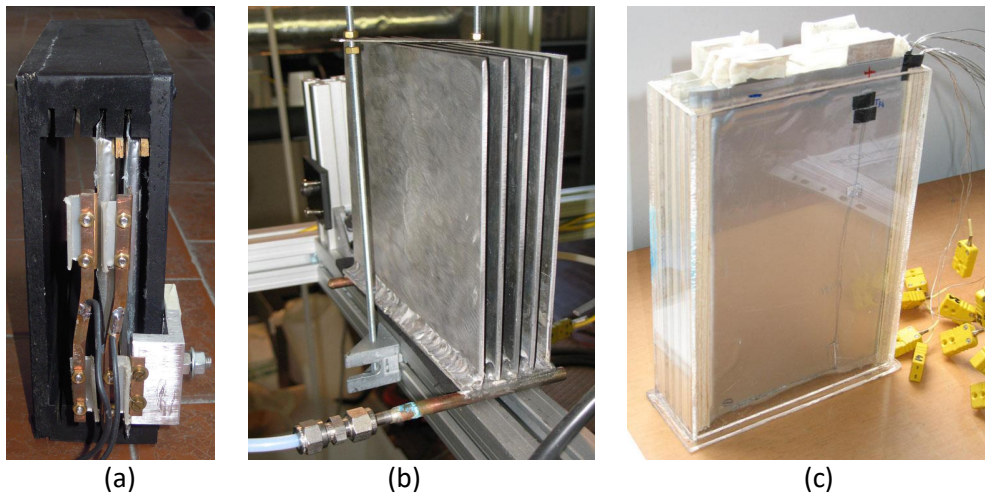


Figura 15 – pacco per quattro celle EIG utilizzato nelle prove sperimentali: a) raffreddamento con aria; b) con lastre di alluminio raffreddate alla base; c) per contatto diretto con fluido

2.3 Programma di simulazione della cella

Per verificare il comportamento termico delle celle e anche per valutare la correttezza delle ipotesi di progetto, si è realizzata una simulazione alle differenze finite della cella. Tale simulazione sarà inoltre inserita all'interno del programma di simulazione del sistema di raffreddamento, in fase di realizzazione da parte dell'Università di Roma nell'ambito del contratto di collaborazione relativo alla stessa sub-attività c.2 del presente documento.

Per una scelta preliminare tra le diverse soluzioni da confrontare si ha infatti la necessità di disporre di uno strumento di calcolo che in tempi brevi permetta di valutare, anche se in maniera approssimata, il miglioramento indotto dai vari sistemi di raffreddamento delle batterie sotto indagine in diverse condizioni di funzionamento. Impostata quindi tale simulazione, si deve poter agire sui vari parametri fisici e geometrici per verificarne l'influenza. Si vede quindi come tale simulazione deve permettere di variare facilmente una serie di componenti e parametri e deve simulare periodi abbastanza lunghi con tempi di calcolo brevi, per permettere di ripetere rapidamente la stessa simulazione ad ogni modifica di uno dei parametri.

Dall'esperienza con le simulazioni attraverso il codice CFD Fluent, si è notato che tale tipo di simulazione è molto dispendiosa per questi scopi. Infatti oltre al notevole tempo di calcolo, in molti casi la variazione dei

parametri geometrici comporta la necessità di ridisegnare la geometria e la meshatura, cosa che richiede quasi sempre ore di lavoro.

Si è scelto di procedere con la scrittura di un programma ad hoc, in un linguaggio di programmazione noto allo scrivente, che permetta di ottenere le caratteristiche e le prestazioni richieste. La scelta del linguaggio è ricaduta su Labview, che permette di scrivere moduli in linguaggi convenzionali ma possiede anche capacità grafiche per la visualizzazione diretta dei risultati sia delle singole subroutines (relative ai singoli componenti), sia dell'intero ciclo, ed infine può essere interfacciato con i dati sperimentali per una validazione diretta delle previsioni in alcuni casi di prova.

La cella di Figura 2 viene divisa in N_z fasce assiali verticali (lungo il canale di raffreddamento), ed in n strati orizzontali. Per ciascuna fascia assiale, partendo dalla Figura 2b, si considerano n strati di materiali diversi, con generazione di calore sia volumetrica che sul piano centrale (il primo caso simula le celle vere, il secondo le celle sperimentali appena descritte), e scambio termico sulle superfici esterne. Essendo simmetrico rispetto al piano mediano, il problema viene risolto su metà cella, come mostrato in Figura 16

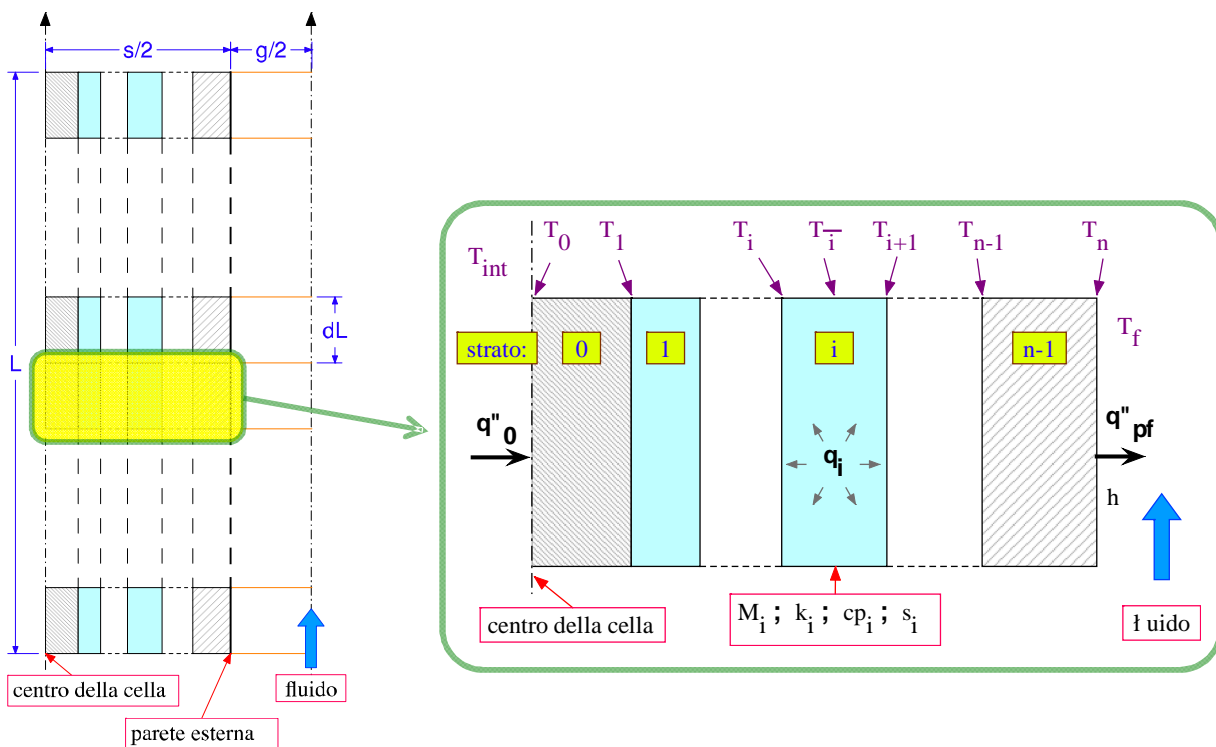


Figura 16 – schema della nodalizzazione radiale della semi-cella, per il generico nodo assiale

L'equazione dell'energia viene risolta alle differenze finite centrali con le seguenti assunzioni:

- la trasmissione del calore avviene solo lungo l'ascissa (si trascura la conduzione assiale);
- le proprietà fisiche di ogni strato sono costanti nel volume, ma possono variare nel tempo;
- il flusso termico q''_0 è generato sul piano $x=0$ (piano di simmetria della cella);
- in ogni strato ci può essere una generazione volumetrica di calore q_i ;
- il calore viene scambiato con l'esterno dalla superficie dell'ultimo strato, con coefficiente di scambio termico h ;

Inoltre il pedice indica il numero dello strato (s_i = spessore dello strato i), mentre l'apice indica lo step temporale (T^{t2} = temperatura attuale, T^{t1} = temperatura dello step precedente)

Dall'equazione del calore monodimensionale

$$dM \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial x} dx + W_{\text{int}} \quad (1)$$

tenendo conto delle precedenti assunzioni e della nomenclatura in Figura 16, si ottiene

$$q_i^{\bar{t}} A \xi + q_{i+1}^{\bar{t}} A = \rho_i A \xi c_{p,i} \frac{(T_i^t - T_i^{t-1})}{\Delta t} + \frac{k_i A}{\xi} (T_i^{\bar{t}} - T_{i+1}^{\bar{t}}) \quad (2)$$

dove

$$q_i^{\bar{t}} = \frac{k_i}{\xi} (T_{i-1}^{\bar{t}} - T_i^{\bar{t}}) \quad (3)$$

$$q_{i+1}^{\bar{t}} = \frac{k_i}{\xi} (T_i^{\bar{t}} - T_{i+1}^{\bar{t}})$$

e quindi chiamando:

$$C_i = -\frac{k_i}{2\xi} \quad (4)$$

$$R_i = \frac{\rho_i \xi c_{p,i}}{2\Delta t}$$

i bilanci di energia nel primo strato, in quelli interni e nell'ultimo possono essere scritti come:

PRIMO STRATO, i=0

$$(R_0 - C_0) T_0^{t2} + (R_0 + C_0) T_1^{t2} = q_0^{\bar{t}} \xi_0 + q_{i+1}^{\bar{t}} + R_0 (T_0^{t1} + T_1^{t1}) - C_0 (T_0^{t1} - T_1^{t1}) \quad (5)$$

STRATO INTERNO, i=1, ... (n-1)

$$C_{i-1} T_{i-1}^{t2} + (R_i - C_{i-1} - C_i) T_i^{t2} + (R_i + C_i) T_{i+1}^{t2} =$$

$$= q_i^{\bar{t}} \xi + C_{i-1} (T_i^{t1} - T_{i-1}^{t1}) + R_i (T_i^{t1} + T_{i+1}^{t1}) - C_i (T_{i+1}^{t1} - T_i^{t1}) \quad (6)$$

PARETE ESTERNA, i=n

$$-C_{i-1} T_{i-1}^{t2} + \left(C_{i-1} - \frac{h}{2} \right) T_i^{t2} = \frac{h}{2} T_i^{t1} - h T_f - C_i (T_i^{t1} - T_{i-1}^{t1}) \quad (7)$$

Il sistema lineare risultante, in forma matriciale, è:

$$\begin{pmatrix} a_{0,0} & a_{0,1} & \dots & a_{0,n} \\ a_{1,0} & a_{1,1} & \dots & a_{1,n} \\ \dots & & & \\ a_{n,0} & a_{n,1} & \dots & a_{n,n} \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} T_0 \\ T_1 \\ \dots \\ T_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (8)$$

dove:

$$\begin{cases} a_{0,0} = R_0 - C_0; & a_{0,1} = R_0 + C_0; & a_{0,2} \dots a_{0,n} = 0 \\ \dots & & \\ a_{i,0} \dots a_{i,i-2} = 0; & a_{i,i-1} = C_{i-1}; & a_{i,i} = R_i - C_{i-1} - C_i; & a_{i,i+1} = R_i + C_i; & a_{i,i+2} \dots a_{i,n} = 0 \\ \dots & & & & \\ a_{n,0} \dots a_{n,n-2} = 0; & a_{n,n-1} = -C_{i-1}; & a_{n,n} = C_{i-1} - \frac{h}{2} \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} b_0 = q_0^{\bar{t}} s_0 + q_0^{m\bar{t}} + R_0(T_0^{t1} + T_1^{t1}) - C_0(T_0^{t1} - T_1^{t1}) \\ \dots \\ b_i = q_i^{\bar{t}} s_i + C_{i-1}(T_i^{t1} - T_{i-1}^{t1}) + R_i(T_i^{t1} + T_{i+1}^{t1}) - C_i(T_{i+1}^{t1} - T_i^{t1}) \\ \dots \\ b_n = \frac{h}{2} T_i^{t1} - h T_f - C_i(T_i^{t1} - T_{i-1}^{t1}) \end{cases} \quad (10)$$

e può essere risolto direttamente, ottenendo le nuove temperature T_i sulle facce degli strati una volta note le condizioni nello step temporale precedente. Quindi partendo dallo stato iniziale noto, l'evoluzione viene calcolata con un loop che per l'istante t necessita solo delle temperature e proprietà fisiche dello step precedente ($t-dt$), delle potenze e delle eventuali nuove proprietà in t .

Per quanto riguarda il fluido di raffreddamento, la cui temperatura è necessaria nella (6), per ogni nodo assiale viene calcolata la potenza scambiata con la parete della cella

$$W_{pf} = hS_{batt}(T_{par} - \bar{T}_f) = \Gamma c_f (T_{f,u} - T_{f,i}) \quad \text{dove: } \bar{T}_f = \frac{T_{f,i} + T_{f,u}}{2} \quad (11)$$

Per il calcolo della T_f media si possono usare le temperature del fluido calcolate nello step temporale precedente, ed eventualmente utilizzare la media logaritmica

$$T_{f,u}^{t1} = \frac{hS_{batt}(T_{par} - \bar{T}_f^{t0})}{\Gamma c_f} + T_{f,i} \quad (12)$$

Oppure si può procedere con le "differenze in avanti", usando le temperature del fluido nello step t1 attuale. In questo caso Dalla

$$T_{f,u}^{tl} = \frac{hS_{batt}(T_{par} - \bar{T}_f^{tl})}{\Gamma c_f} + T_{f,i} \quad \text{con:} \quad \bar{T}_f^{tl} = \frac{T_{f,i}^{tl} + T_{f,u}^{tl}}{2} \quad (13)$$

si ottiene

$$T_{f,u}^{tl} = \frac{hS_{batt}(2T_{par} - T_{f,i}^{tl}) + 2\Gamma c_f T_{f,i}^{tl}}{2\Gamma c_f + hS_{batt}} \quad (14)$$

Il calcolo del coefficiente di scambio h tra parete e fluido viene effettuato con la scelta automatica tra diverse correlazioni in base al regime di deflusso e alle altre condizioni locali. La trattazione di questa parte del modello non è riportata in quanto viene sviluppata ed implementata dall'Università di Roma "Sapienza" (Dipartimenti Ingegneria Chimica, Materiali e Ambiente), nell'ambito dell'accordo di collaborazione relativo all'obiettivo c.3 e che è descritto nel rapporto tecnico [30] della sub-attività c.3.1.

Dalle prime prove effettuate si è verificato che con l'utilizzo della (12) la simulazione diventa instabile per basse velocità, con soltanto un miglioramento aumentando il numero di step assiali. Con la (14) invece il sistema rimane stabile per qualsiasi velocità.

Una tipica schermata del programma è mostrata in Figura 17.

Gli input necessari sono solo quelli nelle caselle colorate e possono essere contenuti in un file testo di input, che verrà duplicato nelle prime righe di quello di output in modo da conservare tutti i valori utilizzati e per permettere di ripetere la simulazione semplicemente partendo dal file dei risultati con la possibilità di variare poi alcuni parametri. L'andamento sperimentale può essere fornito in un secondo file di input, ed in questo caso sul grafico delle temperature si otterrà anche il confronto con essi.

In basso in Figura 17 è mostrato, come esempio di dati di input, il file utilizzato per impostare una simulazione della cella sperimentale e confrontarla con i dati.

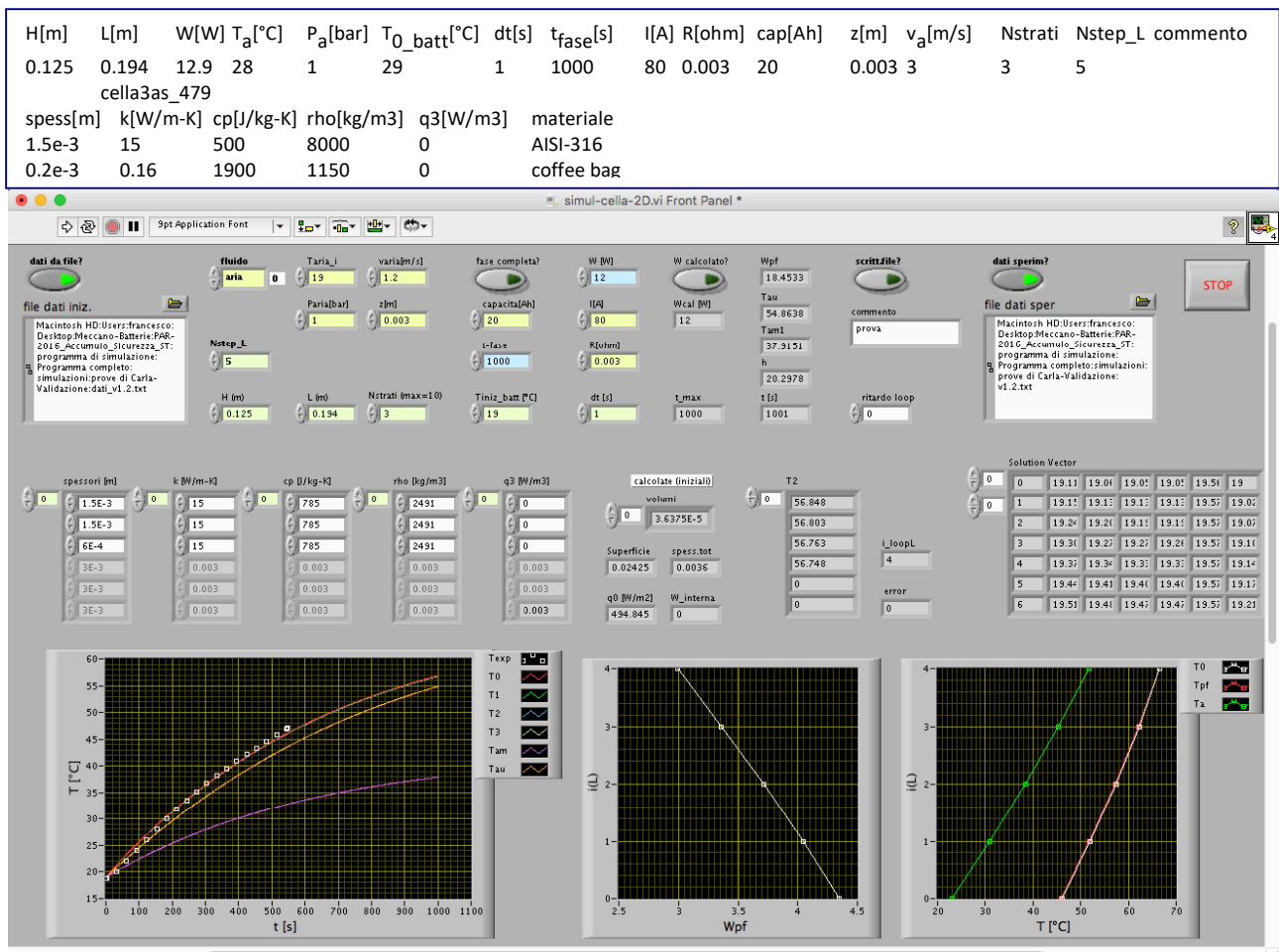


Figura 17 – schermata del programma di simulazione e del file testo per i dati

Come prima prova del programma in Figura 18 è mostrato il risultato delle simulazioni dello stesso transitorio per una cella Li-Ion EIG e per la cella simulata, rispettivamente con le caratteristiche di Tabella 2 e Tabella 5. La batteria reale è stata a sua volta considerata in due modi: con generazione di calore sul piano centrale e con la più realistica generazione volumetrica. Come potenza fornita nei tre casi si è scelta quella (30 W) tipicamente dispersa dalla cella in scariche 3C, per cui nella simulazione si usano 15 W in quanto come già detto si simula metà cella, essendo l'altra metà simmetrica ad essa.

Questi risultati confermano la validità della scelta dei parametri per la similitudine tra la cella reale e quella emulata, infatti la temperatura sulla parete esterna si evolve in maniera pressoché identica e quella al centro differisce di circa 1.5°C dopo 1500 s. La temperatura al centro invece è sempre più alta nella cella sperimentale, come era da aspettarsi per l'effetto della potenza scaldante concentrata nel piano centrale invece che in tutto il volume. La differenza rimane comunque molto piccola e non produce effetti significativi sullo scopo del dispositivo sperimentale, che è quello di simulare lo scambio termico con l'esterno e per il quale il parametro fondamentale è la temperatura superficiale.

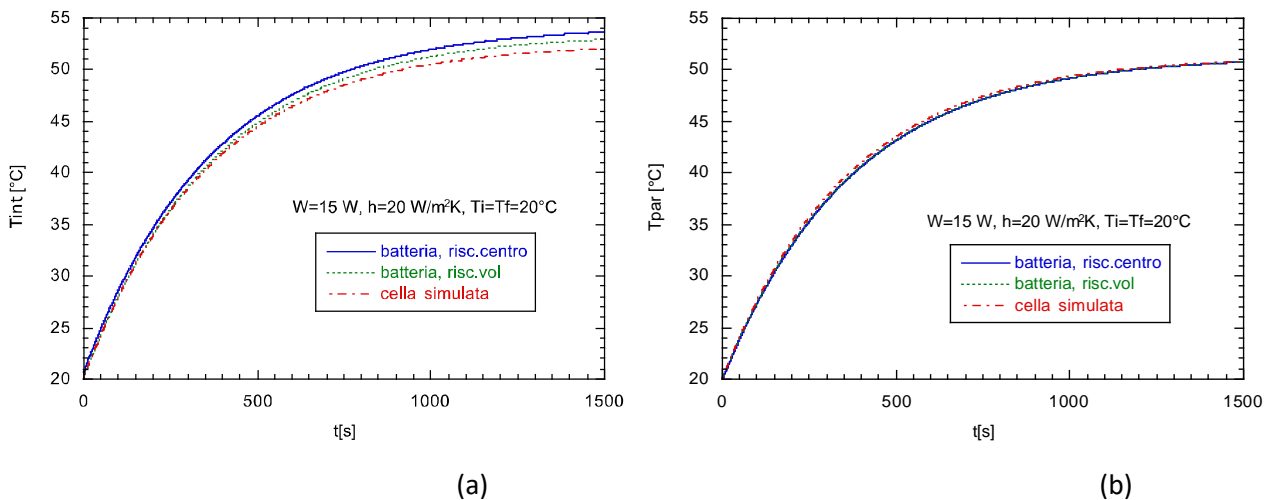


Figura 18 – confronto delle simulazioni di celle reali e di quella emulata, dell'impianto sperimentale: a) temperatura media sul piano centrale; b) temperatura media sulla parete

Sono state poi eseguite alcune simulazioni di prove sperimentali effettuate con gli emulatori termici delle celle, già descritte in precedenza. In particolare sono stati simulati i transitori sperimentali riportati in Figura 7, in cui una cella alla volta è stata alimentata con 25.8 W.

In Figura 19 sono mostrati i risultati di due simulazioni della stessa prova sperimentale, quella con la cella n. 3, in cui mantenendo la stessa geometria si è variata solo la velocità dell'aria. Infatti non essendo ancora stato implementato il modello di scambio termico convettivo in convezione naturale, per simulare l'effetto dello strato di aria che viene scaldato dalla superficie della cella, si è imposta la convezione forzata a bassa velocità. I risultati mostrano che la prima parte del transitorio, quando la temperatura (e quindi la velocità dell'aria) è ancora bassa, la simulazione è in buon accordo con l'andamento sperimentale. Aumentando la temperatura invece, il riscaldamento previsto dal modello è maggiore e per approssimare quello misurato bisogna man mano aumentare la velocità dell'aria. Con l'introduzione dei modelli della convezione naturale e dell'irraggiamento (anch'esso non ancora implementato) questi problemi dovrebbero essere eliminati.

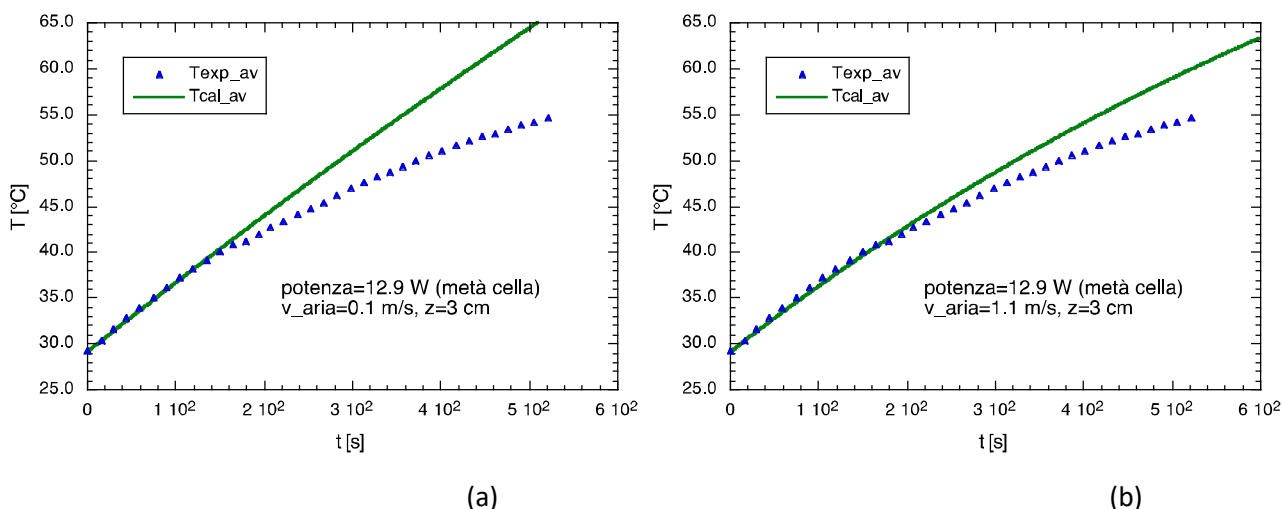


Figura 19 – confronto con i dati sperimentali, per i transistori ottenuti con la cella 3, di simulazioni con due diverse velocità dell’aria

Sono poi state simulate alcune prove sperimentali effettuate con scariche di celle EIG-C020, utilizzando dati ottenuti in una precedente attività sperimentale [31].

L’impianto è lo stesso che in parte viene utilizzato nella presente attività e che è stato mostrato in Figura 14b, dove però nel vano batterie era montato un pacco di quattro celle EIG-C020 distanziate tra loro di 3 mm, come mostrato in Figura 15a. Le temperature sono state acquisite durante cicli di carica e scarica effettuati con un ciclatore Eltra E-8094, (voltage nominale $3.6 \div 6V$, corrente $0 \div 280A$). In particolare le prove sperimentali utilizzate per il confronto sono state effettuate con scariche 4C, pari a una corrente di 80 A, mentre l’aria in convezione forzata è stata immessa nei canali tra le celle a diverse velocità.

La simulazione è stata impostata le caratteristiche della cella riportate in Tabella 2, con il canale di passaggio dell’aria pari a 3 mm e con la potenza termica prevista considerando la resistenza interna di 3 m Ω ($W_t = R_{int} I^2 = 19.2$ W), generati uniformemente nel volume. Essendo simulata solo metà celle e metà canale, come già detto in precedenza, le potenze riportate nei grafici sono anch’esse metà del valore da simulare.

In Figura 20 sono mostrati i confronti delle simulazioni con i dati per quattro velocità dell’aria. A differenza del confronto precedente di Figura 19, in questo caso il riscaldamento calcolato è sempre minore di quello sperimentale (linee rosse). Per ottenere un buon accordo, almeno per velocità fino a 4 m/s, bisogna aumentare la potenza termica del 20%. Considerando però che le celle usate nella sperimentazione erano già state utilizzate intensamente, l’aumento della dispersione termica per invecchiamento può essere anche maggiore di questo valore. A questo si aggiunga che non è stato considerato il calore reversibile, che è legato alla variazione di entropia connessa alle reazioni e la cui entità dipende da vari fattori, come la corrente, il SOC, la fase (carica o scarica), la temperatura, l’invecchiamento ecc. [32]. Tale calore sarà oggetto di una specifica sperimentazione per caratterizzare meglio le celle di riferimento e poterne quindi tenere conto sia nelle simulazioni con il modello 2D, sia nelle prove con l’impianto sperimentale.

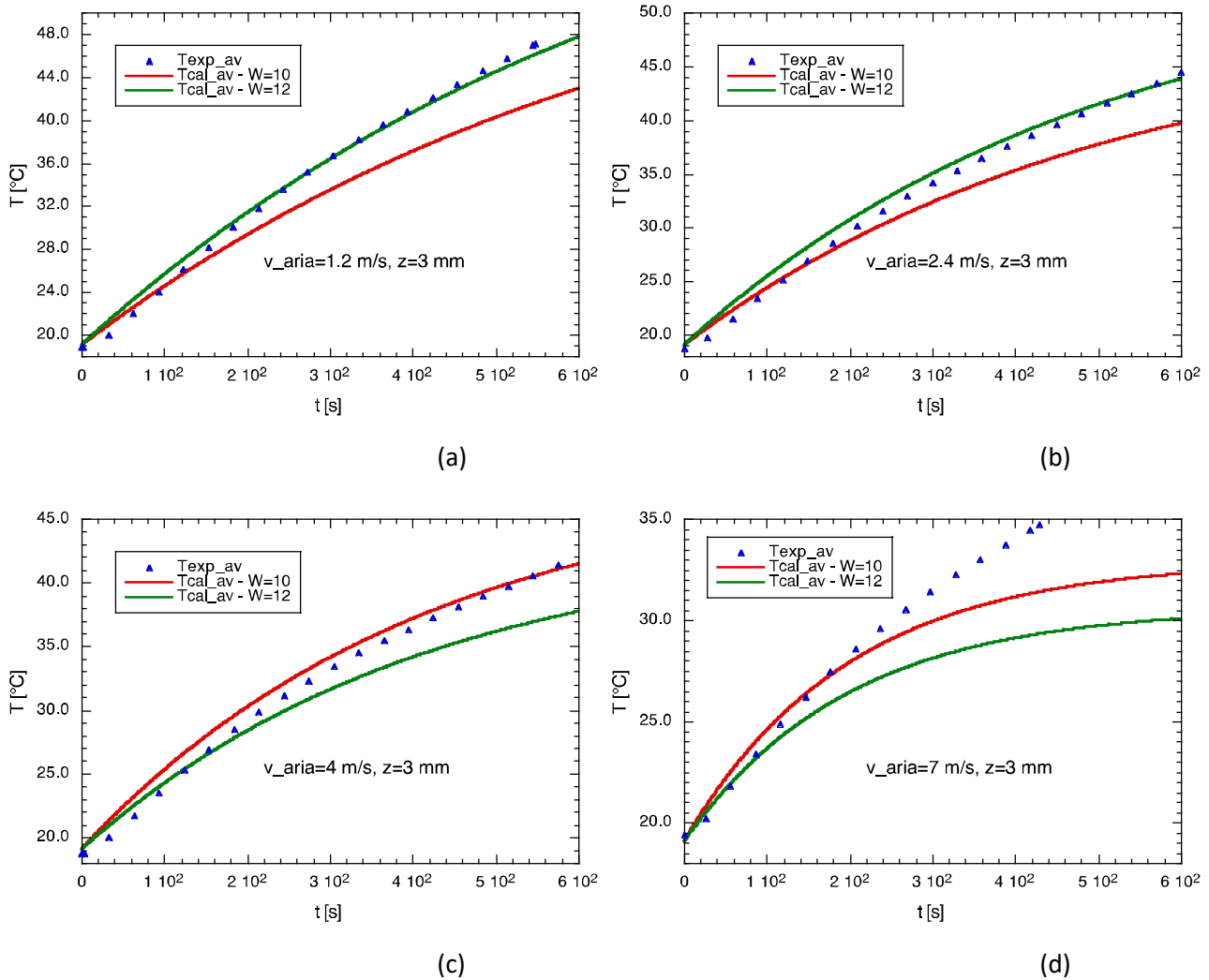


Figura 20 – confronto con i dati sperimentali con celle EIG, per scariche 4C e raffreddamento con aria in convezione forzata (canali da 3 mm)

3 Conclusioni

E' stato realizzato un impianto sperimentale per l'emulazione del comportamento termico di batterie al Litio, che permette di provare rapidamente l'efficacia di sistemi di gestione termica delle batterie. Il dispositivo permette di generare il riscaldamento di quattro elementi equivalenti a celle Li-Ion di tipo "pouch" con andamenti e valori arbitrari della potenze e di misurarne gli andamenti nel tempo delle temperature. Il raffreddamento può essere eseguito sia con aria o liquidi in convezione forzata, sia con altri sistemi come, ad esempio, piastre raffreddate o PCM. Il dispositivo permette anche di cambiare rapidamente la disposizione geometrica delle celle. Si è realizzata inoltre una quinta cella predisposta ad essere riscaldata con potenze molto maggiori, per simulare le situazioni in cui si ha un surriscaldamento anomalo di una cella, per studiare il comportamento dei sistemi di raffreddamento nella mitigazione dell'incidente al fine evitare la propagazione della thermal runaway anche alle celle adiacenti o all'intero pacco batterie

Si è inoltre sviluppato ed implementato un modello termico della cella e del canale di raffreddamento, realizzando un programma che permette di simulare in modo semplice i transitori termici sia del suddetto dispositivo sperimentale, sia di vere celle. In questo modo si può fare una rapida valutazione preliminare

dei sistemi da testare nelle prove sperimentali eliminando quelli che si dimostrano palesemente poco efficaci.

4 Riferimenti bibliografici

1. H. Maleki, S. Al Hallaj, J.R. Selman, R.B. Dinwiddie, and H. Wang, "Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components", *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (3) 947-954 (1999)
2. A. Pesaran, "Thermal Characteristics of Selected EV and HEV Batteries", *Proceedings of Annual Battery Conference: Advances and Applications, Long Beach, California January 9-12, 2001*
3. A. Pesaran, "Battery Thermal Management in EVs and HEVs: Issues and Solutions", *Proceedings of Advanced Automotive Battery Conference, Las Vegas, Nevada, February 6-8, 2001*
4. P. Nelson, D. Dees, K. Amine, G. Henriksen, "Modeling thermal management of lithium-ion PNGV batteries", *Journal of Power Sources* 110 (2002) 349–356
5. Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, Ji. Lee, X. He, "Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery", *Journal of Power Sources* 199 (2012) 227–238
6. A. Loges, J. de Geus, D. Werner, C. Vinersar, S. Heißler and T. Wetzel, "Experimental Thermal Characterization Of Electrode Materials Of Li-Ion Batteries", *Proceedings of 8th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics June 16-20, 2013, Lisbon, Portugal*
7. C. Zhu, X. Li, Li. Song, L. Xiang, "Development of a theoretically based thermal model for lithium ion battery pack, *Journal of Power Sources* 223 (2013) 155-164
8. L. Song, X. Li, Z. Wang, X. Xiong, Z. Xiao, F. Zhang, "Thermo-Electrochemical Study on the Heat Effects of LiFePO₄ Lithium-ion Battery During Charge-Discharge Process", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 6571 - 6579
9. H. Sun, X. Wang, B. Tossan, R. Dixon, "Three-dimensional thermal modeling of a lithium-ion battery pack", *Journal of Power Sources* 206 (2012) 349–356
10. S. Park, D. Jung, "Battery cell arrangement and heat transfer fluid effects on the parasitic power consumption and the cell temperature distribution in a hybrid electric vehicle", *Journal of Power Sources* 227 (2013) 191e198
11. Z. Rao, S. Wang, M. Wu, Z. Lin, F. Li, "Experimental investigation on thermal management of electric vehicle battery with heat pipe", *Energy Conversion and Management* 65 (2013) 92–97
12. R. Zhao, J. Gu, J. Liu, "An experimental study of heat pipe thermal management system with wet cooling method for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources* 273 (2015) 1089e1097
13. Ri. Kizilel, R. Sabbah, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, "An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs", *Journal of Power Sources* 194 (2009) 1105–1112
14. H.n Fathabadi, "High thermal performance lithium-ion battery pack including hybrid active/passive thermal management system for using in hybrid/ electric vehicles", *Energy* 70 (2014) 529e538
15. W.Q. Li, Z.G. Qu, Y.L. He, Y.B. Tao, "Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials", *Journal of Power Sources* 255 (2014) 9e15
16. N. Javani, I. Dincer, G.F. Naterer, B.S. Yilbas, "Heat transfer and thermal management with PCMs in a Li-ion battery cell for electric vehicles", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 72 (2014) 690–703

17. C. Lin, S. Xu, Gu. Chang, J. Liu, "Experiment and simulation of a LiFePO₄ battery pack with a passive thermal management system using composite phase change material and graphite sheets", *Journal of Power Sources* 275 (2015) 742e749
18. N. Tamaldin, M.F. Abdollah , "Proposal For Hybrid Passive Cooling System Of Batteries In The Electric Car", 3rd International Conference on Engineering and ICT (ICEI2012) Melaka, Malaysia 24 – 6 April 2012
19. N. Nieto, L. Díaz, J. Gastelurrutia, F. Blanco, J.C. Ramos, A. Rivas, "Novel thermal management system design methodology for power lithium-ion battery ", *Journal of Power Sources* 272 (2014) 291e302
20. J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* 147 (2005) 269–281
21. M. Broussely , Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li ion batteries", *Journal of Power Sources* 146 (2005) 90–96
22. P. Röder, B. Stiaszny, J. C. Ziegler, N. Baba, P. Lagaly, H.-D. Wiemhöfer, "The impact of calendar aging on the thermal stability of a LiMn₂O₄eLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂/graphite lithium-ion cell", *Journal of Power Sources* 268 (2014) 315e325
23. F. D'Annibale, F. Vellucci, "Analisi termografica su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di second life", report RdS/PAR2013/191, www.enea.it
24. A. Samba, N. Omar, H. Gualous, Y. Firouz, P. Van den Bossche, J. Van Mierlo, T.I. Boubekeur, "Development of an Advanced Two-Dimensional Thermal Model for Large size Lithium-ion Pouch Cells", *Electrochimica Acta* 117 (2014) 246–254
25. X. Feng, X. He, M. Ouyang, L. Lu, P. Wu, Christian Kulp, Stefan Prasser, "Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah LiNi_xCoyMnzO₂ large format lithium ion battery", *Applied Energy* 154 (2015) 74–91
26. N. Johnson, W. Meyring, P. Rivers, "Application of Fluid Protection for Increased Safety and Efficiency of Lithium-Ion Battery and Electronic Devices", <http://docplayer.net/32905769-Application-of-fluid-protection-for-increased-safety-and-efficiency-of-lithium-ion-battery-and-electronic-devices.html>
27. J. Xu, C. Lan, Y. Qiao, Y. Ma, "Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling", *Applied Thermal Engineering* 110 (2017) 883–890
28. F. D'Annibale, F. Vellucci, "Proseguimento di analisi termografiche su celle litio-ione sottoposte ad esperienze di "second life"", report RdS/PAR2014/178, www.enea.it
29. A. Mariani, F.D'Annibale, G. Boccardi, G.P. Celata, C. Menale, R. Bubbico and F. Vellucci, "Qualitative thermal characterization and cooling of lithium batteries for electric vehicles", *Journal of Physics: Conference Series* 501 (2014), 012035 doi:10.1088/1742-6596/501/1/012035
30. R. Bubbico, B. Mazzarotta, C. Menale, "Studio dell'ottimizzazione dello scambio termico all'interno di un pacco batterie, con particolare riguardo ai sistemi di raffreddamento passivi", report RdS/PAR2016 - obiettivo c.3.1
31. C. Menale, "Optimization of cooling methods for energy storage systems", Tesi PHD, Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente Università degli studi di Roma la Sapienza, 2015
32. V.V. Viswanathan et al., "Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3720–3729

5 Abbreviazioni ed acronimi

Ct	capacità termica [J/K]
L	lunghezza [m]
H	altezza [m]
s	spessore [m]
S	superficie [m ²]
M	massa [kg]
c _p	calore specifico [J/kg K]
c	calore specifico, nelle trattazioni alle differenze finite [J/kg K]
k	conducibilità termica [W/m K]
R _t	resistenza termica [K/W]
R _e	resistenza elettrica [Ohm]
I	corrente [A]
W	potenza [W]
q	densità di potenza [W/m ³]
q"	flusso termico [W/m ²]
DT	differenza di temperatura
E	energia [kWh]
t	tempo [s]
T	temperatura [°C]
V	tensione [V]
Γ	portata [kg/s]
SOC	Stato di carica della batteria [%]

Pedici

batt	batteria
amb	ambiente
int	interno
0	iniziale
e	esterno
max	massimo
med	valore medio
p	parete
f	fluido
t	termico

Apici

t1	relativo all'istante precedente a quello che si sta calcolando
t2	relativo all'istante che si sta calcolando