



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dell'ottimizzazione dello scambio termico all'interno di un pacco batterie, con particolare riguardo ai sistemi di raffreddamento passivi

Roberto Bubbico, Barbara Mazzarotta, Carla Menale

STUDIO DELL'OTTIMIZZAZIONE DELLO SCAMBIO TERMICO ALL'INTERNO DI UN PACCO BATTERIE, CON PARTICOLARE RIGUARDO AI SISTEMI DI RAFFREDDAMENTO PASSIVI

Roberto Bubbico, Barbara Mazzarotta, Carla Menale (Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente della Sapienza Università di Roma)

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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio dell'ottimizzazione dello scambio termico all'interno di un pacco batterie, con particolare riguardo ai sistemi di raffreddamento passivi"

Responsabile scientifico ENEA: Francesco D'Annibale

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma Federico II: Prof. Roberto Bubbico

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 BATTERIE PER L'ENERGY STORAGE.....	5
2.1.1 <i>Vantaggi degli accumulatori al Litio e descrizione delle diverse Tipologie in commercio</i>	6
2.1.2 <i>Problematiche di sicurezza</i>	8
2.1.3 <i>Quadro normativo</i>	10
2.2 CARATTERIZZAZIONE TERMICA DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO.....	12
2.2.1 <i>Bilancio generale di energia</i>	12
2.2.2 <i>Contributo del calore reversibile</i>	15
2.2.3 <i>Calore reversibile per celle con chimica catodica NMC</i>	18
2.3 SISTEMI DI GESTIONE TERMICA DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO.....	20
2.3.1 <i>Sistemi ad aria</i>	21
2.3.2 <i>Sistemi a liquido</i>	21
2.3.3 <i>Sistemi con PCM (Phase Change Materials)</i>	22
2.3.4 <i>Sistemi con Heat Pipe</i>	23
2.3.5 <i>Selezione dei refrigeranti: compatibilità nel sistema ed utilizzo in sicurezza</i>	24
2.4 MODELLO TERMICO UNIDIMENSIONALE.....	32
2.4.1 <i>Convezione naturale</i>	34
2.4.2 <i>Convezione Forzata</i>	35
2.4.3 <i>Validazione del modello</i>	36
2.4.4 <i>Comparazione tra aria e olio a parità di potenza di pompaggio</i>	38
3 CONCLUSIONI.....	45
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	46
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	49

Sommario

L'attività in oggetto è finalizzata allo studio dell'ottimizzazione dello scambio termico all'interno di un pacco batterie. Il lavoro sarà utilizzato come input per i test sperimentali da eseguire su un impianto, la cui progettazione e realizzazione è curata parallelamente da parte dell'ENEA nell'ambito della stessa attività c3. Il lavoro ha previsto uno studio preliminare della modellizzazione termica di batterie agli ioni di Litio: ciò ha consentito di realizzare uno strumento di calcolo semplificato per prevedere l'andamento delle temperature durante le fasi di carica e scarica in diverse condizioni di lavoro. Sono state analizzate criticamente le diverse modalità di raffreddamento, tenendo conto della necessità di asportare efficacemente il calore e di mantenere il sistema in condizioni di sicurezza. Gli oli dielettrici sono stati selezionati come potenziali refrigeranti poiché sono fluidi economici, sicuri e di facile reperibilità: nello specifico sono stati selezionati 4 oli (2 oli di origine naturale e 2 oli siliconici) valutando la resistenza degli stessi alle alte temperature di lavoro, l'espansione termica, il pour point, ecc..

Una valutazione preliminare con il modello, realizzato nell'ambito di quest'attività, ha mostrato che, utilizzando gli oli come refrigeranti, la temperatura massima raggiunta da una singola cella agli ioni di litio si riduce notevolmente. Si ottiene una riduzione della temperatura di oltre 25°C, rispetto a quella che si raggiunge raffreddando con l'aria il pacco batteria, a parità di potenza di pompaggio.

1 Introduzione

Nel presente documento sono descritte le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studio dell'ottimizzazione dello scambio termico all'interno di un pacco batterie, con particolare riguardo ai sistemi di raffreddamento passivi"* tra ENEA e il dipartimento DICMA di "Sapienza" Università di Roma, nell'ambito del Progetto C.5 "Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico".

E' ormai noto, difatti, che nella società in cui viviamo è considerato di prioritario interesse concentrare gli sforzi nella produzione di energia rinnovabile. Si deve tenere in considerazione, però, l'intermittenza con la quale le fonti rinnovabili permettono lo sfruttamento della propria energia poiché, ad esempio, il vento non soffia in modo costante e l'energia solare, dal canto suo, non è regolare nei giorni nuvolosi ed è assente di notte.

Ecco dunque che si presenta uno dei grandi temi di dibattito attuale: l'immagazzinamento energetico. Si tratta di produrre energia elettrica e di riuscire ad immagazzinarla per poterne usufruire in momenti in cui la richiesta risulta particolarmente elevata o nei casi di estrema urgenza.

Tuttavia i sistemi di storage con batterie agli ioni di Litio possono andare incontro ad innalzamenti indesiderati di temperatura, dovuti ad abusi elettrici/termici che ne compromettono il funzionamento ottimale. Per questo motivo è necessario rimuovere il calore prodotto in eccesso in maniera efficace. In tal modo si riesce ad allungare la vita del sistema batteria e ad evitare il fenomeno più temuto, ossia il thermal runaway che può portare all'esplosione di una cella (o di un modulo) con conseguenti danni irreparabili.

Sono state, quindi, criticamente analizzate le diverse modalità di raffreddamento evidenziandone vantaggi, svantaggi e requisiti per la loro applicazione. E' stato, inoltre, realizzato un modello di calcolo per prevedere l'andamento nel tempo della temperatura delle batterie, raffreddate con fluidi dielettrici durante le fasi di carica/scarica. La modellizzazione del comportamento termico delle batterie ha previsto un'attenta analisi preliminare dei fattori che influenzano la produzione di calore. Ciò ha consentito di studiare l'efficacia di rimozione del calore utilizzando oli diatermici a diretto contatto con le batterie.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Batterie per l'Energy Storage

Nel corso dell'ultimo secolo, l'industria degli accumulatori di energia (cosiddetto storage energetico) ha continuato ad evolversi e ad adattarsi ai cambiamenti tecnologici e alle esigenze energetiche.

I diversi approcci tecnologici suddividono i sistemi di storage energetico in 5 categorie principali, come riportato in Figura 1.

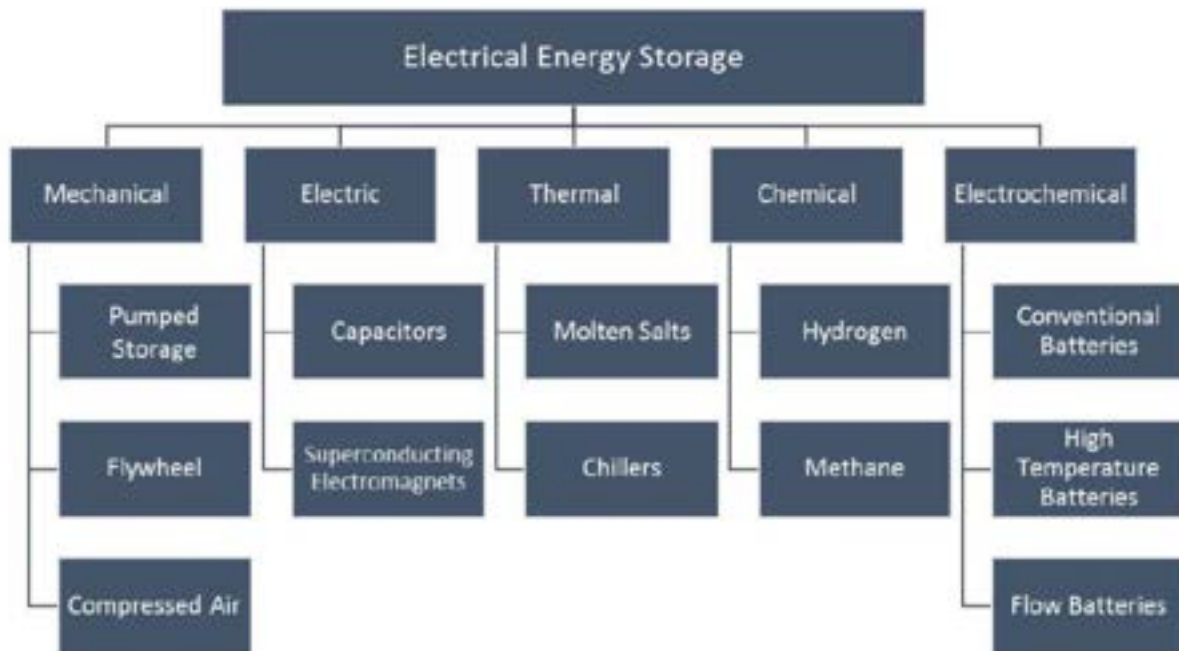


Figura 1 Categorie di Storage Energetico [1]

Oltre il 90% dei nuovi investimenti in sistemi di accumulo a livello globale sono oggi rivolti alle soluzioni elettrochimiche che, per le loro caratteristiche di scalabilità, sono anche quelle maggiormente adatte al paradigma di generazione distribuita di energia, che sempre più va affermandosi.[2]

2.1.1 Vantaggi degli accumulatori al Litio e descrizione delle diverse Tipologie in commercio

Lo sviluppo di batterie ad alta energia specifica richiede l'impiego di materiali elettrodici aventi alta capacità teorica e alto potenziale standard.

I metalli alcalini (soprattutto il litio) hanno non solo un'alta capacità specifica, ma anche un potenziale standard di ossidazione elevato, il che li rende ottimi materiali anodici. Per esempio, il Li metallico possiede una capacità di 3860 mAh/g e un potenziale standard di ossidazione di 3.01 V.

I vantaggi delle batterie al litio sono:

- Alto voltaggio (fino a 4 V), che consente di diminuire il numero di celle in una batteria;
- Alta energia specifica (oltre 200 Wh/kg);
- Funzionamento in un ampio range di temperatura;
- Buona densità di potenza, che permette l'erogazione di energia ad alte correnti;
- Profili di scarica piatti;
- Shelf life superiore.

Nelle batterie al litio secondarie (ricaricabili), l'anodo di litio metallico presenta, però, una serie di inconvenienti:

- Elevata reattività con acqua anche in tracce;
- Il litio reagisce chimicamente con la gran parte degli elettroliti non acquosi, passivandosi. Ciò lo protegge da ulteriori attacchi, ma porta ad un plating non uniforme durante la carica;
- Rischio di cortocircuito dendritico;

- Surriscaldamento.

I problemi legati al litio metallico come anodo hanno indirizzato la ricerca verso composti di inserzione del litio: si tratta di materiali in cui una matrice ospite consente l'inserzione e l'estrazione di ioni Li^+ in modo reversibile e senza modifiche strutturali dell'ospite (processo rocking-chair).

I vantaggi delle batterie agli ioni di Litio sono:

- Alta energia specifica ($\sim 150 \text{ Wh/kg}$) che le rende importanti in applicazioni sensibili al peso o al volume (energy density = $\sim 400 \text{ Wh/l}$);
- Voltaggio compreso fra 2.5 e 4.2 V;
- Periodo di vita lungo (oltre 1000 cicli);
- Rate capability elevata (fino a 5C);
- Shelf life lunga.

Le performance delle batterie agli ioni di Litio dipendono fortemente dalle proprietà degli elettrodi: è fondamentale per incontrare le esigenze del mercato utilizzare materiali innovativi che consentano di ottenere miglioramenti significativi nella stabilità durante il ciclaggio, nei costi, nella densità di energia, ecc....

I nanomateriali consentono di aumentare l'area di contatto tra elettrodo ed elettrolita e di ridurre la distanza di trasporto degli ioni Litio, con un conseguente aumento della potenza ottenibile. I benefici dell'utilizzo di strutture nanometriche sono evidenti principalmente in materiali con elevata conducibilità elettronica e ionica. Ad esempio una struttura nanometrica di ossidi metallici come TiO_2 garantisce l'utilizzo di materiali a basso costo come anodi, con l'ottenimento di buone performances [3].

Tuttavia da quando le batterie agli ioni di Litio sono state introdotte sul mercato, come materiale anodico è stato utilizzato carbonio, in particolare nella forma della grafite, caratterizzata da una grande capacità (372 mAh/g).

Fondamentalmente, quindi, le batterie si differenziano per il tipo di catodo impiegato (vedi Figura 2); i materiali commercialmente utilizzati per la realizzazione di elettrodi positivi sono ossidi di metalli:

- **Litio cobalto ossido:** Questo composto garantisce lunghi cicli di vita (> 500 cicli), una moderata capacità specifica (140 Ah/kg) ed un'elevata densità di energia. E' comunemente utilizzato nelle batterie agli ioni di Litio poiché ormai considerato un prodotto maturo e sicuro per le applicazioni, anche se il Co è talvolta associato a rischi ambientali e tossici e ad una grande oscillazione dei prezzi.
- Le **strutture stratificate LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co},\text{Ni}$)** possono essere **stabilizzate mediante cationi** elettrochimicamente inerti quali per esempio alluminio e titanio. Tra questi composti vi è $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ (NCM) che abbina sicurezza con bassi costi senza compromettere le *performance* della cella. L'intera struttura è stabile grazie al solido legame tra il manganese e l'ossigeno, anche quando la batteria è caricata a potenziali più alti (4.4 V) rispetto ai convenzionali (4.2 V) delle batterie agli ioni di litio.
- **Litio manganese ossido:** La struttura a spinello del LiMn_2O_4 realizza una tensione nella cella di circa 4.0 V, una capacità specifica di 100-120 Ah/kg e una densità di energia inferiore del 10-20% rispetto a quella ottenuta con LiCoO_2 . Tuttavia i canali reticolati della struttura a spinello tridimensionale permettono un più veloce inserimento del litio rispetto alla struttura stratificata bidimensionale, e questo si traduce in una potenza maggiore. Fattori come la stabilità chimica, le performance possibili a più alte temperature e un più basso costo rispetto a LiCoO_2 hanno reso LiMn_2O_4 un prodotto interessante, intrinsecamente sicuro, non tossico e innocuo dal punto di vista

ambientale. Tuttavia le celle che impiegano LiMn_2O_4 come elettrodo positivo soffrono di scarsa stabilità nello stoccaggio a temperature elevate: questo poiché si verificano cambiamenti nella struttura e il manganese si dissolve nell'elettrolita, causando l'avvelenamento dell'elettrodo negativo.

- **Litio ferro fosfato:** possiede una stabilità chimica e termica superiore agli altri ossidi, un basso costo e un lungo ciclo di vita. Inoltre resiste alle alte temperature senza decomporsi ed è piuttosto stabile in condizioni di sovraccarica e cortocircuito. In caso di manomissione non brucia o rilascia ossigeno. Sfortunatamente la densità di energia è del 14% inferiore rispetto a quella del LiCoO_2 . In aggiunta il volume della struttura olivine cambia in seguito all'intercalazione e alla de-intercalazione degli ioni di litio, e l'anione fosfato rende il composto uno scarso conduttore elettrico se paragonato con gli altri materiali con cui è possibile realizzare l'elettrodo.

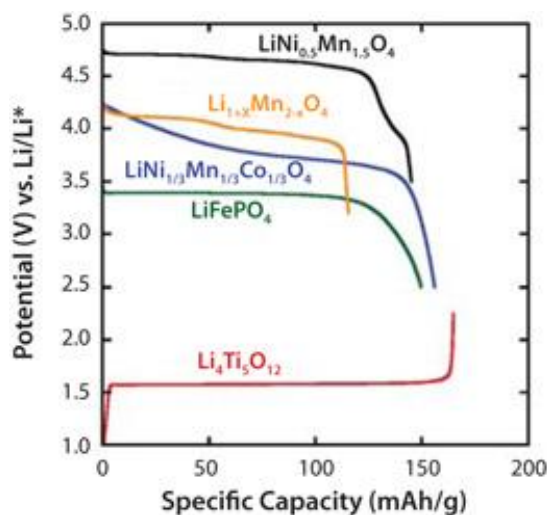


Figura 2 Profili di Voltaggio vs Capacità specifica per diverse chimiche catodiche di celle agli ioni di Litio [4]

2.1.2 Problematiche di sicurezza

La sicurezza è una priorità per tutti i sistemi di stoccaggio dell'energia. In una batteria agli ioni di Litio l'elemento ossidante (catodo) e quello riducente (anodo) sono disposti all'interno di un contenitore sigillato. In condizioni operative normali anodo e catodo non possono venire in contatto tra loro. Tuttavia, se le temperature delle celle raggiungono la soglia del thermal runaway, tipicamente tra 130°C e 200°C , la batteria può andare incontro ad una serie di reazioni chimiche e generare una grande quantità di calore e gas: ciò può causare un restringimento del separatore e portare ad un ulteriore e più intenso processo di rilascio del calore con un forte rialzo della temperatura fino ad un valore di circa 500°C .

L'utilizzo di routine delle batterie agli ioni di Litio generalmente non porta al verificarsi di una thermal runaway, anche ad elevate correnti di scarica. Tuttavia delle cariche/scariche inappropriate e corto circuiti durante le fasi operative possono dare origine a questo fenomeno. Nonostante la bassa probabilità di abusi termici, ciascun sistema di batterie agli ioni di Litio dovrebbe essere ben progettato ed equipaggiato e dovrebbe essere in grado di "superare" il drammatico rilascio di calore nel caso in cui ciò avvenga.

Sono diversi gli stadi coinvolti nello sviluppo del runaway termico per una cella agli ioni di litio: ciascuno di questi provoca danni alla cella progressivamente più gravi.

1. Per le celle realizzate con anodo in carbonio il primo stadio è la rottura dello strato di SEI in seguito ad una perforazione oppure un surriscaldamento della cella (in seguito a sovraccarica o elevata temperatura esterna). La rottura del SEI si verifica a temperature relativamente basse (80°C) e, una volta che lo strato di passivazione è compromesso, l'elettrolita reagisce con l'anodo, esattamente come durante l'iniziale processo di formazione, ma a temperature molto più alte. Questa reazione esotermica comporta un aumento ulteriore della temperatura.
2. L'ulteriore aumento di temperatura causa la decomposizione dell'elettrolita e il rilascio di gas infiammabili (tra cui etano e metano ma non ossigeno): questo si verifica tipicamente a 110°C, anche se con alcuni elettroliti sono sufficienti temperature più basse (70°C). La generazione dei gas dovuta alla decomposizione dell'elettrolita causa un aumento della pressione all'interno della cella. Nonostante la temperatura possa superare quella di *flashpoint* dei gas rilasciati, questi non bruciano in quanto non c'è una quantità di ossigeno all'interno della cella tale da sostenere la combustione. Normalmente le celle sono dotate di uno sfiato necessario per il rilascio dei gas qualora venga superato un certo valore di pressione all'interno della cella, evitandone la rottura catastrofica. Nel caso di celle di tipo pouch (o a bustina) sono previsti dei tratti più sottili e quindi più deboli del coffee bag (multistrato di plastica e Alluminio), che si rompono quando la pressione interna supera un determinato valore. Una volta che i gas caldi sono rilasciati in atmosfera possono bruciare nell'aria. Affinché i gas di sfiato possano innescarsi sono necessarie sia una sufficiente quantità di ossigeno nell'ambiente circostante che un'adeguata sorgente di ignizione. Raramente lo sfiato, nel caso di celle di piccole dimensioni isolate, prende fuoco: questo probabilmente perché il ridotto volume dei gas rilasciati dalla cella ha il tempo di diluirsi nell'aria prima che si verifichi l'ignizione. Al contrario l'accensione dei gas di sfiato è più comune nelle celle di più grandi dimensioni, le quali contengono una maggiore quantità di elettrolita (cioè più combustibile) e si presentano generalmente come pacchi batterie a più celle.
3. A circa 135 °C si ha la fusione del separatore, che causa il cortocircuito tra gli elettrodi.
4. Il calore liberato dalla decomposizione termica dell'elettrolita causa la decomposizione del materiale catodico, che rilascia ossigeno. L'ossigeno liberato provoca la combustione dell'elettrolita e dei gas all'interno della cella. La decomposizione esotermica del catodo comporta un ulteriore aumento della temperatura e della pressione. La decomposizione del catodo inizia a circa 200 °C nel caso di LiCoO_2 ; per gli altri materiali catodici la decomposizione avviene a temperature maggiori.
5. A questo punto la pressione all'interno della cella è estremamente elevata e si ha *runaway* termico.

La gravità del *runaway* termico in una cella dipende da una serie di fattori: la quantità di energia immagazzinata come forma di potenziale chimico (batteria completamente carica o sovraccarica), la temperatura dell'ambiente esterno, la progettazione chimica e meccanica della cella, quindi anche le dimensioni della cella.

Uno dei motivi principali secondo cui le reazioni *runaway*, in una cella agli ioni litio, sono molto energetiche è l'elevata densità di energia rispetto alle celle che presentano una chimica diversa. Una seconda ragione

risiede nella presenza di un elettrolita infiammabile, per cui le celle immagazzinano una quantità apprezzabile di energia chimica anche nella forma di materiali combustibili.

Nel caso di un pacco batteria il *runaway* termico in una cella può propagarsi nelle celle adiacenti attraverso diversi meccanismi di trasferimento del calore (contatto diretto tra le celle o impatto con gas di sfiato caldi o in fiamme). Una corretta progettazione può ridurre la probabilità che il *runaway* termico si propaghi tra le celle, regolando lo spazio e l'orientamento delle celle per minimizzare il trasferimento di calore, incrementando il raffreddamento delle celle o rivolgendo i gas di sfiato in una direzione distante da quella delle celle adiacenti. [5-6-7]

E' da tenere in considerazione, inoltre, che un aumento eccessivo e/o non uniforme della temperatura in un modulo batterie riduce significativamente la sua vita; una distribuzione non omogenea della temperatura nel pacco può causare un deterioramento localizzato. [8]

Le batterie dovrebbero operare in un range di temperatura che è ottimale per le loro performance. Il range di temperatura operativa desiderata varia in base ai differenti tipi di cella (con diversa elettrochimica). Generalmente il range è molto più stretto di quello specificato dai costruttori del veicolo [9].

2.1.3 Quadro normativo

Esistono delle norme per proteggere gli individui dai pericoli associati all'utilizzo delle batterie agli ioni di Litio: i governi, difatti, disciplinano quei settori potenzialmente pericolosi per la vita delle persone.

A Settembre 2006 la nuova direttiva sulle batterie è stata pubblicata nello European Official Journal. La direttiva 2006/66/EC su pile e accumulatori e sui rifiuti di pile e accumulatori, o la "EU Battery Directive" come è più comunemente nota, ha lo scopo di minimizzare l'impatto negativo delle batterie sull'ambiente. La direttiva comporta restrizioni relative all'utilizzo di alcune sostanze nelle batterie (in particolar modo mercurio e cadmio), incoraggia gli Stati Membri nello sviluppo di migliori performance ambientali delle batterie e nell'attuazione di metodologie standard per la raccolta di batterie. Gli Stati Membri devono anche assicurare che lo stoccaggio ed il riciclo di batterie esauste sia adeguato allo scopo della direttiva.

Agli Stati Membri è richiesto, inoltre, di stilare regolarmente dei report sul progresso delle tecniche, nelle aree coperte dalla direttiva. Sotto questa direttiva le batterie SLI (Starting, Lighting, Ignition) sono definite come batterie per auto, mentre batterie per veicoli ibridi ed elettrici sono trattate come batterie industriali. I dettagli della direttiva sono riassunti e divisi in quattro parti (Registrazione e Finanziamenti, Divieto di Utilizzo di Materiali nocivi, Raccolta e Targets per il Riciclo ed Etichettatura).

Registrazione e Finanziamenti

- Gli Enti (definiti come produttori nella 2006/66/EC) che distribuiscono batterie portatili sul mercato devono essere registrati in ciascuno stato membro da organismi riconosciuti (per determinare se vengono o meno rispettati leggi/decreti)
- Gli Enti devono anche unirsi ad un'organizzazione per il riciclo (CRO) e pagare una tassa in base al volume di batterie che distribuiscono sul mercato nello stato membro.
- I costi di raccolta e riciclo non devono essere mostrati separatamente all'utilizzatore finale nel momento del pagamento/acquisto.

Divieto di utilizzo di materiali nocivi

- Le batterie non devono contenere più di 0.0005% in peso (5 parti per milione o ppm) di mercurio (le celle a bottone possono contenere fino al 2% in peso di mercurio).

- Le batterie non devono contenere più dello 0.002% (20 ppm) in peso di Cadmio. Batterie utilizzate nelle seguenti applicazioni sono esenti dalle restrizioni sui quantitativi di Cadmio:
 - Sistemi di allarme
 - Luci di emergenza
 - Attrezzatura medica
 - Strumenti per alimentare potenza senza fili

Raccolta e Targets per il Riciclo

- Tutte le batterie negli stati membri sono sottoposte a raccolta differenziata
- I Targets per la raccolta sono stati stabiliti come segue:
 - il 25% delle batterie vendute dal 2012
 - il 45% delle batterie vendute dal 2016
- L'efficienza nel riciclo delle batterie è del:
 - 65% per batterie Pb acido
 - 75% per batterie Ni-Cd
 - 50% per tutti gli altri tipi di batterie.

Etichettatura

Tutte le batterie immesse sul mercato dopo il 26 Settembre 2008 devono essere etichettate con il simbolo di una pattumiera sbarrata. Inoltre le batterie che contengono una percentuale superiore ai 5 ppm di mercurio, 4 ppm di Pb o 20 ppm di cadmio devono anche essere contrassegnate con il rispettivo simbolo chimico della sostanza contenuta (Hg, Pb, Cd) sotto il simbolo della pattumiera.

Dal Settembre 2009 deve anche essere indicata la capacità della batteria. [10]

Questa normativa, come precedentemente detto, consente di limitare l'impatto negativo degli accumulatori elettrochimici sull'ambiente, tuttavia non fornisce indicazioni relative allo sviluppo ed utilizzo di moduli completi in sicurezza.

Esistono, invece, degli **Standard IEEE** (Institute of Electrical and Electronics Engineers) sulle batterie che fanno riferimento ad ambiti molto diversi tra loro, tra cui anche la gestione e protezione dei sistemi. Questi Standard sono gestiti e proposti dall'IEEE PES (Power & Energy Society), una società composta da vari comitati, ognuno adibito a settori energetici diversi; nel settore delle batterie opera lo Stationary Battery Committee. [11-12]

Di particolare interesse per il nostro studio è lo **Standard IEEE 1375-1998**, ossia la "Guide for the Protection of Stationary Battery Systems"; lo Standard considera le batterie VLA e VRLA con tecnologia al piombo e al Ni-Cd, ma è anche un importante riferimento per le batterie agli ioni di Litio.

Questa guida analizza i dispositivi di protezione di alcune tipologie di batterie applicate ai sistemi stazionari. Lo standard specifica gli strumenti di protezione degli accumulatori da installare nelle applicazioni industriali quali stazioni di alimentazione, impianti di telecomunicazione, sistemi UPS e impianti energetici rinnovabili.

Come descritto nello standard, i due obiettivi principali da tenere in considerazione nella fase di progettazione del sistema di protezione sono:

- Minimizzare il rischio di un possibile danneggiamento della strumentazione durante un'eventuale fase di guasto elettrico.
- Minimizzare il numero e la durata delle interruzioni del sistema batterie al verificarsi di situazioni di guasto elettrico.

Lo standard specifica che tra i sistemi di protezione che devono essere installati i più importanti sono:

- Sistemi di protezione per sovra e sotto tensioni
- Collegamenti verso terra
- Sistemi di compensazione di temperatura
- Sistemi di limitazione di corrente.

Il sistema di protezione contro le sotto tensioni deve intervenire per prevenire la scarica e il deterioramento delle batterie.

I sistemi di collegamento verso terra, come descritto nello standard, devono essere adottati sia per la strumentazione sia per l'intero sistema DC. La messa a terra deve essere adottata soprattutto per porre in sicurezza le persone che lavorano accanto al sistema di stoccaggio energetico.

Il sistema di compensazione di temperatura deve intervenire, come ricordato precedentemente, per evitare fenomeni di sovra tensione o sotto tensione. Il sistema, comunicante soprattutto con il sistema di ricarica dell'accumulatore, deve poter variare la tensione di ricarica della batteria e la tensione di mantenimento (float voltage) in base alle variazioni di temperatura ambiente.

Il capitolo più interessante dello standard è quello che analizza le caratteristiche di alcuni componenti dei sistemi DC quali il carica batterie, il salvavita (circuit breaker), i fusibili e gli interruttori (switch) del sistema batterie.

Per quanto riguarda il dispositivo di ricarica delle batterie, la protezione più importante di cui deve disporre è quella contro i picchi di corrente durante un guasto. Deve, infatti, essere progettato in modo da disporre di un controllo di corrente (limitatore). Come descritto nello standard, prima che il circuito di limitazione intervenga, la corrente fornita dal carica batterie all'accumulatore durante una fase di guasto è limitata solamente dalla resistenza della batteria. La massima corrente che può fluire, secondo lo standard, è pari a 5 fino a 20 volte la corrente massima erogata dal dispositivo di ricarica, è necessario quindi progettare il sistema di ricarica prendendo in considerazione questo vincolo.

Per quanto riguarda gli interruttori differenziali (salva vita), lo standard specifica che il tempo massimo di attivazione dell'interruttore deve essere compreso tra 15 ms e 1 s rispettivamente per elevate e ridotte correnti dovute a guasti nel sistema di stoccaggio.

Lo standard specifica anche la tipologia di fusibili che deve essere utilizzata nei sistemi di protezione. Essi devono essere fusibili di tipo a cartuccia con una tensione massima di utilizzo di 600 V.

Lo standard si conclude con la discussione di schemi elettrici atti a descrivere le varie tipologie di collegamenti possibili tra le batterie e i vari dispositivi di protezione finora analizzati. [13]

L'applicazione delle direttive esistenti non è, però, attualmente esaustiva per poter lavorare in sicurezza: è necessaria, quindi, un'analisi preliminare sul rischio connesso all'utilizzo di un sistema batteria che comprenda anche uno studio di compatibilità dei materiali di contenimento, dei fluidi refrigeranti, ecc...

2.2 Caratterizzazione termica delle batterie agli ioni di Litio

2.2.1 Bilancio generale di energia

Il primo importante studio di analisi termica ed elettrochimica è stato affrontato da Bernardi e al.[14]. In precedenza per determinare il calore prodotto venivano usati dei calorimetri o venivano adottati altri approcci sperimentali: la formulazione di un bilancio generale dell'energia è utile, però, per comprendere più a fondo i processi coinvolti nella produzione di calore all'interno di una cella.

Nel bilancio di energia sviluppato da Bernardi e al. si assume che la temperatura della batteria sia uniforme e cambi con il tempo: quando una cella ha un piccolo spessore (come nel caso delle batterie pouch) l'uniformità di temperatura è un'approssimazione accettabile.

I processi coinvolti nella variazione di temperatura sono:

1. effetti reversibili
2. cambiamenti nella capacità termica del sistema
3. cambiamenti di fase
4. effetti di mescolamento
5. riscaldamento per effetto Joule
6. trasferimento di calore con l'ambiente circostante.

Una batteria può essere pensata come un materiale composito costituito da più fasi discrete: si assume che queste fasi interagiscano per mezzo di reazioni elettrochimiche, cambiamenti di fase e processi di mescolamento che comportano variazioni del contenuto energetico.

Il bilancio termico per una cella può essere scritto come:

$$\frac{\partial H_{tot}}{\partial t} = \dot{Q} - IV \quad (1)$$

Dove H_{tot} è la somma delle entalpie delle diverse fasi. Si ottiene, quindi, dopo diversi passaggi e semplificazioni la seguente equazione di bilancio termico:

$$\dot{Q} = I(V - E_0) - IT \frac{\partial E_0}{\partial T} - \sum_i \Delta H_i^{avg} r_i - \int \sum_j (\bar{H}_j - \bar{H}_j^{avg}) \frac{\partial c_j}{\partial t} du \quad (2)$$

In cui \dot{Q} indica il calore generato per unità di tempo, V rappresenta il voltaggio della cella, E_0 è il valore dell'OCV (Open Circuit Voltage), I è la corrente (>0 in carica e <0 in scarica) e T è la temperatura. Il termine ΔH_i^{avg} descrive la variazione di entalpia per la reazione chimica i -esima, r_i è la velocità della reazione i -esima, \bar{H}_j^{avg} rappresenta l'entalpia parziale molare delle specie j e c_j è la sua concentrazione.

Il termine t è il tempo, u è il volume e il pedice "avg" indica una proprietà considerata alla concentrazione volumetrica media.

Secondo lo studio sviluppato da Thomas e Newman l'equazione precedente può essere semplificata e ricondotta a due soli termini:

$$\dot{Q}_{irr} = I(V - E_0) \quad (3)$$

$$\dot{Q}_{rev} = IT \frac{\partial E_0}{\partial T} = T \Delta S \frac{I}{nF} \quad (4)$$

Il primo termine (Equazione (3)) rappresenta il calore esotermico ed irreversibile prodotto per effetto Joule, che dipende dalla resistenza interna della cella, il secondo termine (Equazione(4)) rappresenta il calore prodotto in seguito alla variazione di entropia connessa a specifiche reazioni: questo termine può essere endotermico o esotermico a seconda della corrente che circola (durante la carica o la scarica) e dello stato di carica.

Nel dettaglio nelle batterie agli ioni di litio il comportamento relativo alla generazione di calore è differente nei diversi componenti di una cella: nei collettori di corrente, nel separatore e negli elettrodi (vedi Figura 3). Nei collettori di corrente il calore è generato dalla resistenza ohmica legata al passaggio di elettroni. Nel separatore, il calore è generato dalla resistenza ohmica dovuta al passaggio degli ioni litio attraverso l'elettrolita. Negli elettrodi il calore è generato dalla resistenza ohmica dovuta al passaggio di elettroni nei materiali elettricamente conduttivi, dalla resistenza ohmica dovuta al passaggio di ioni litio nell'elettrolita e dalle polarizzazioni di attivazione (nel caso in cui lo stadio cineticamente determinante del processo elettrochimico sia rappresentato da una reazione di elettrodo) e concentrazione (nel caso in cui si abbia un gradiente di concentrazione dei reagenti tra il bulk dell'elettrolita e la parte di elettrolita in prossimità della superficie dell'elettrodo) che prendono forma ai siti attivi degli elettrodi, dove hanno luogo le reazioni elettrochimiche. L'insieme di tutte queste diverse forme di generazione del calore costituisce il calore irreversibile complessivo prodotto. Negli elettrodi si genera anche un calore di tipo reversibile, il quale, come detto sopra, tiene conto delle variazioni di entropia nella struttura dei materiali attivi dell'elettrodo durante le reazioni elettrochimiche. [15]

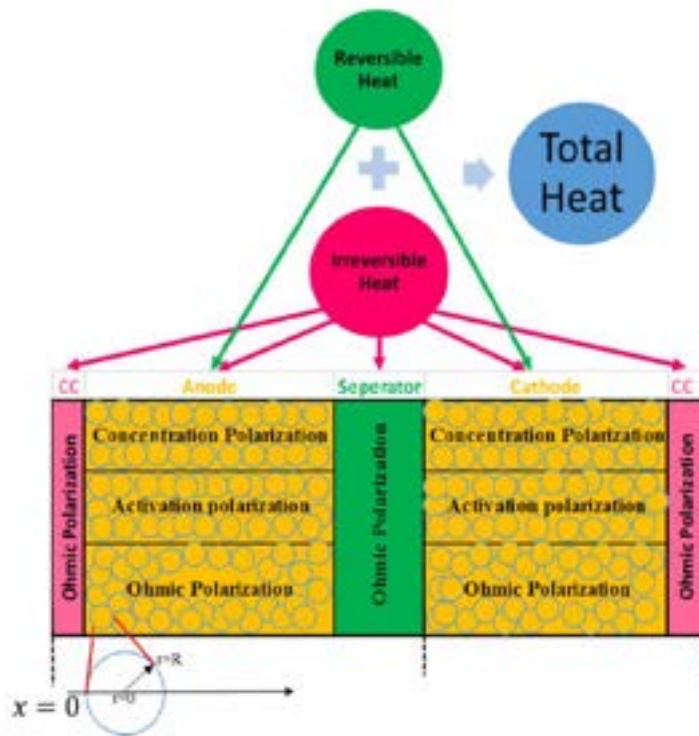


Figura 3 Schematizzazione delle sorgenti di calore in una batteria agli ioni di Litio. La direzione x attraversa lo spessore della cella, mentre la direzione r attraversa il raggio di ciascuna particella sferica.

Gli ultimi due termini dell'Equazione (2) possono essere, invece, trascurati perché uno dipende da reazioni parassite che si presentano con l'invecchiamento della cella e che si considera siano abbastanza lente da poter essere trascurate e l'altro termine è il calore di mescolamento, che si genera in seguito alla formazione di gradienti di concentrazione nella cella. Questo termine può essere considerato praticamente nullo perché i materiali utilizzati hanno delle buone proprietà di trasporto elettrochimico, quindi i gradienti di concentrazione sono limitati e il calore di mescolamento può essere ignorato [16].

Il calore generato per unità di tempo risulta essere, quindi, pari a:

$$\dot{Q} = Q_{irr} + Q_{rev} = I(V - E_0) - IT \frac{\partial E_0}{\partial T} \tag{5}$$

2.2.2 Contributo del calore reversibile

Il contributo relativo del calore reversibile (Q_r) è maggiore a basse correnti di carica/scarica: ad una corrente di scarica pari ad 1C la variazione di entropia ΔS può dare un contributo anche superiore al 50% del calore totale generato (\dot{Q}). La resistenza interna e quindi il calore irreversibile (Q_{irr}) che si genera, può essere minimizzato utilizzando elettrodi adatti o modificando il design della cella: specialmente in questi casi la generazione di calore reversibile può giocare un ruolo di rilievo; per questo motivo è enormemente importante valutare il calore reversibile totale prodotto durante cariche/scariche a specifici valori di SOC %. Per le celle agli ioni di litio il potenziale termodinamico di entrambi gli elettrodi varia, difatti, in funzione della concentrazione del litio: per questo motivo per calcolare il calore prodotto da una cella devono essere misurati U e $\partial U/\partial T$ rispetto ad un elettrodo di riferimento in funzione dello stato di carica per ciascun elettrodo d'inserzione. Un $\partial U/\partial T$ positivo indica che il passaggio di una quantità incrementale di carica comporta un aumento del disordine del sistema. In un reticolo quasi vuoto ci sono poche configurazioni possibili per gli atomi di litio. Quindi la variazione di entropia legata all'inserzione di pochi atomi di litio dovrebbe essere positiva; poiché il litio può essere ospitato in uno dei numerosi siti disponibili, il reticolo parzialmente riempito ha un'entropia totale maggiore del reticolo vuoto.

Quando tutti i siti caratterizzati da un'energia simile sono quasi pieni, l'inserzione di altro Litio genera uno stato più ordinato (un reticolo pieno) e $\partial U/\partial T$ dovrebbe essere negativo. [17]

Viswanathan e al. [18] hanno utilizzato lo strumento ETMS-1000 (electrochemical thermodynamic measurement system) per calcolare la variazione di entropia dovuta al trasferimento di uno ione Litio durante le fasi di carica o scarica della cella, utilizzando l'equazione:

$$\Delta S = \frac{nF\partial E_0}{\partial T} \quad (6)$$

Lo strumento ETMS-1000 consente, difatti, di misurare il potenziale a circuito aperto (OCV), in funzione della temperatura (OCV è la differenza del potenziale chimico tra gli atomi di Litio presenti nel catodo e nell'anodo). Facendo misure a differenti temperature è possibile determinare i valori di entalpia ed entropia in funzione della concentrazione di Litio. [19]

La variazione di entropia generalmente corrisponde ad una reazione di riduzione, che è la reazione che si verifica al catodo in una cella completa; la reazione di ossidazione ha luogo invece all'anodo. Si assume nello studio di Viswanathan et al. [18], per convenzione, che il calore generato da una reazione esotermica sia negativo e che la corrente di scarica abbia segno positivo. Quindi, la variazione totale di entropia di una cella durante la scarica è data da:

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_a \quad (7)$$

Dove ΔS_c corrisponde alla variazione di entropia al catodo per una reazione di riduzione, mentre ΔS_a corrisponde alla variazione di entropia all'anodo dovuta ad una reazione di ossidazione.

Lo strumento ETMS non differenzia anodo da catodo e il SOC misurato dallo strumento aumenta durante l'ossidazione. Poiché uno stato di completa ossidazione per l'anodo corrisponde convenzionalmente ad un SOC dello 0%, nel lavoro di Viswanathan et al. [18] si considera il SOC per l'anodo pari a 100-x%, dove x% è il SOC misurato dallo strumento, per rispettare le convenzioni attualmente diffuse.

La combinazione di catodi ed anodi che determina bassi valori di ΔS della cella può dipendere da bassi valori della variazione di entropia per entrambi gli elettrodi oppure da segni opposti di ΔS per i due elettrodi ai diversi SOC.

Si sono studiate diverse combinazioni di anodi e catodi per minimizzare il calore reversibile prodotto in un range di SOC che va dallo 0 al 100%.

Sono state calcolate le entropie di celle complete per varie combinazioni di elettrodi come mostrato in Figura 4. Le celle con catodica LiCO_2 mostrano un'elevata variazione di entropia mentre le celle con altre combinazioni anodo-catodo, di seguito elencate, sono caratterizzate da un ΔS ridotto:

- $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$
- $\text{LiFePO}_4/\text{Grafite}$
- $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{O}_2/\text{LTO}$
- $\text{Li}_{1.156}\text{Mn}_{1.844}\text{O}_4/\text{LTO}$
- $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{O}_2/\text{Grafite}$
- $\text{Li}_{1.156}\text{Mn}_{1.844}\text{O}_4/\text{Grafite}$

Nella Figura 5 sono invece mostrati i valori medi del ΔS per tutte le combinazioni di elettrodi, con ΔS che è la media dei valori assoluti delle variazioni di entropia in tutto l'intervallo di SOC (0-100%). LiCO_2 presenta elevati valori di ΔS sia con anodo in grafite che con anodo LTO, mentre l'elemento catodico LiFePO_4 è caratterizzato da ridotte variazioni di entropia soprattutto in combinazione con anodi LTO. L'aggiunta di nickel e manganese a catodi con chimica LiCO_2 (ossia $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{O}_2$) è vantaggiosa poiché porta ad una riduzione del ΔS della cella, soprattutto in combinazione con anodi LTO.

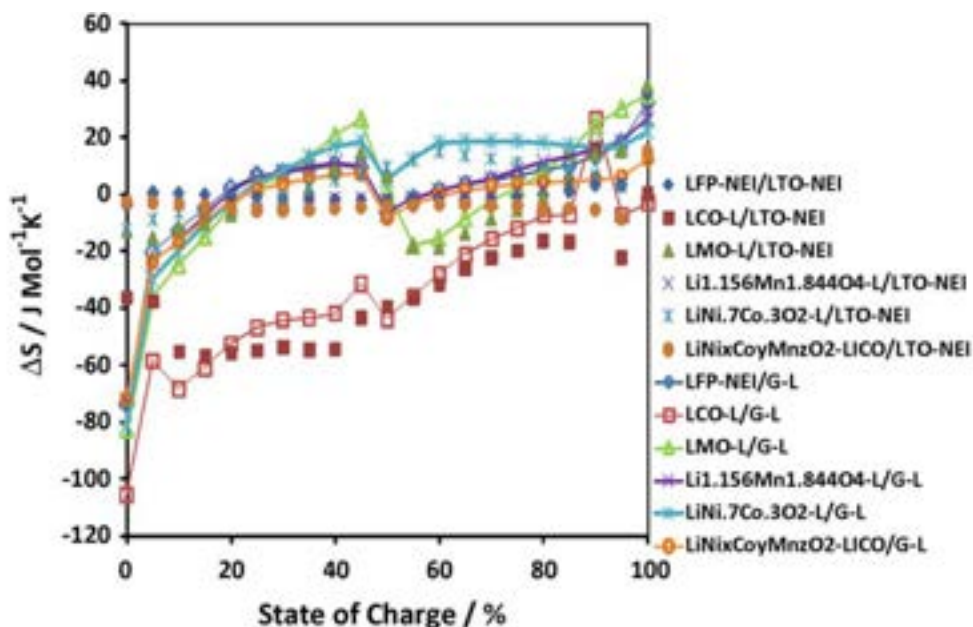


Figura 4 ΔS calcolati per celle complete dai ΔS dei singoli elettrodi.

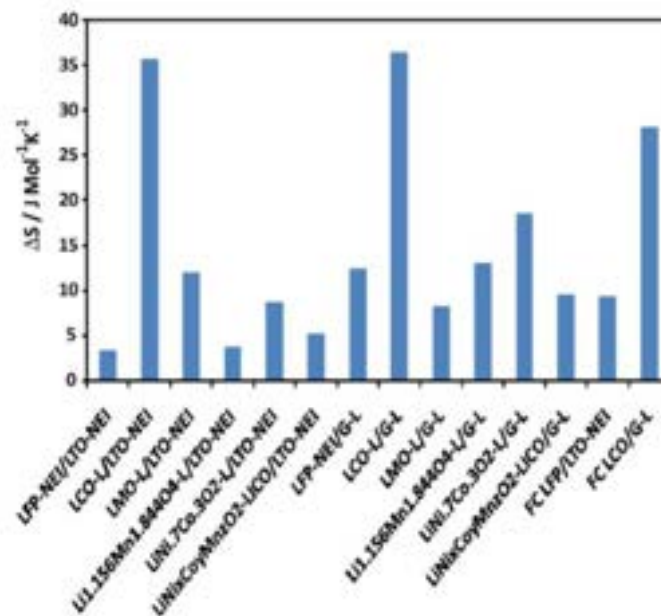


Figura 5 Media dei valori assoluti della variazione di entropia calcolata nell'intero range di SOC (0-100%). Le ultime due colonne corrispondono invece ad una variazione di entropia misurata per celle complete.

La Figura 6 mostra il valore medio, attraverso tutto l'intervallo di SOC, del calore reversibile generato, espresso come percentuale del calore irreversibile. Le celle con combinazione catodo-anodo LiFePO_4 -LTO sono quelle caratterizzate dal più basso contributo di calore reversibile; in generale le celle con anodo LTO presentano una generazione di calore reversibile inferiore rispetto alle celle con anodo in grafite. [18]

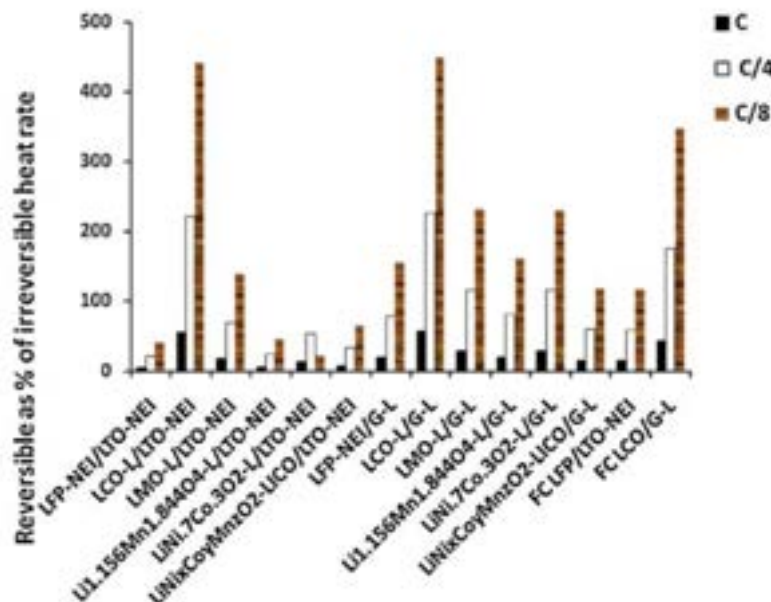


Figura 6 Contributo del calore reversibile rispetto al calore irreversibile generato espresso in % a varie intensità di carica/scarica. I valori sono mediati sull'intero intervallo di SOC.

Il ruolo del calore reversibile risulta essere significativo in un range operativo con intensità di corrente in carica/scarica che vanno da C/8 a 1C. Per intensità maggiori generalmente il calore irreversibile svolge un ruolo preponderante.

Nel lavoro di Schuster e al. [20] sono state testate delle batterie pouch commerciali agli ioni di Litio con chimica catodica $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ e capacità nominale 40 Ah.

Sono stati calcolati il calore irreversibile ed il calore reversibile della cella: nello specifico per il calcolo di Q_{rev} è stato determinato il coefficiente di entropia $\frac{\partial E_0}{\partial T}$ misurando il potenziale a circuito aperto in funzione della temperatura per ciascuno stato di carica (SOC %). In questo modo è stato possibile calcolare le variazioni di entropia per ciascun SOC %.

Nel lavoro di Cicconi e al. [16] il calore totale prodotto da celle NMC risulta essere pari a 170 W per una scarica 5C. Il calore totale è dato dalla somma del calore reversibile ed irreversibile. Considerando che il calore irreversibile è pari a $R \cdot I^2$ con R che è circa 3 mΩ, I che è 100 A, risulta che Q_r è pari a circa 30 W e quindi $Q_r/Q_{irr} = 466 \%$. Sembrerebbe che anche per scariche intense il calore reversibile rivesta un ruolo di primaria importanza, contrariamente a quanto sostenuto da Viswanathan e al. Sono necessarie quindi ulteriori verifiche sperimentali che esulano dall'obiettivo di questo PAR.

Ad ogni modo i risultati ottenuti da Cicconi ed al. non risultano essere particolarmente affidabili perché una dispersione di 170 W, in una batteria che ne produce 300 W ad una corrente di 100 A, non è una dispersione accettabile.

2.2.3 Calore reversibile per celle con chimica catodica NMC

Dai dati relativi alla variazione di entropia con lo stato di carica riportati nell'articolo di Viswanathan e al. [18] e nell'articolo di Schuster e al. [20] (vedi Figura 7) è stato possibile ricavare l'andamento di $\frac{\partial E_0}{\partial T}$ in funzione del SOC % per batterie agli ioni di litio con anodo in grafite e con chimica catodica NMC (vedi Figura 8). Su tale chimica catodica si è, difatti, concentrata la nostra analisi.

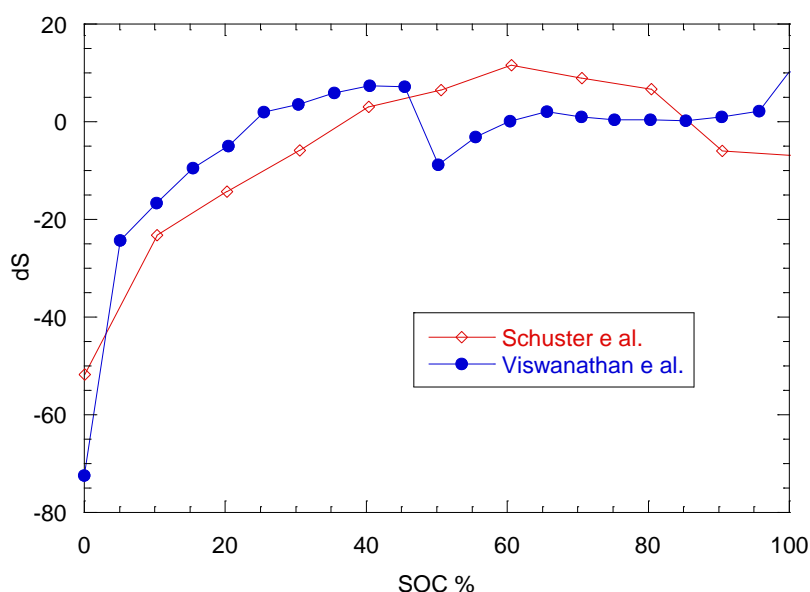


Figura 7 Andamento della variazione di Entropia con lo stato di carica (SOC %) per batterie agli ioni di litio con anodo in grafite e chimica catodica NMC.

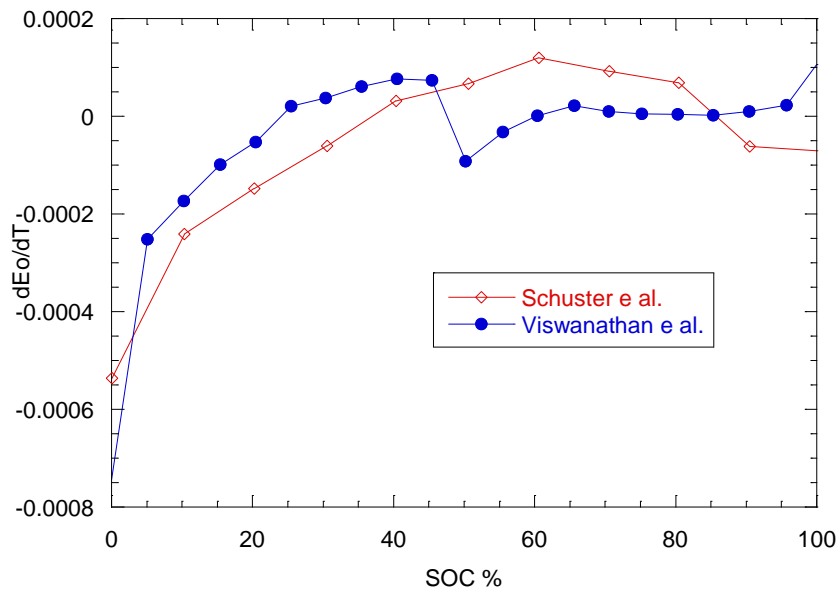


Figura 8 Andamento di dE_o/dT in funzione dello stato di carica per batterie agli ioni di litio con anodo in grafite e chimica catodica NMC.

Si è analizzata l'influenza del calore reversibile rispetto al calore irreversibile:

- al variare della corrente di scarica/carica per un valore fissato di SOC %
- al variare del SOC % per diversi valori fissati di corrente di carica/scarica.

I calcoli sono stati effettuati in riferimento a batterie pouch con catodica NMC prodotte dalla EiG con capacità nominale di 20 Ah e resistenza interna di 3 m Ω (vedi Tabella 1), considerando una temperatura operativa pari a 298.15 °C.

Si è dimostrato che per un SOC del 50 % all'aumentare dell'intensità di corrente durante le fasi di carica/scarica, diminuisce notevolmente l'influenza del calore reversibile, come è possibile dedurre da Figura 9.

Da un'influenza del 350 % circa per bassissime correnti di scarica (C/10) si passa ad un'influenza del 10 % circa per scariche intense (5C).

I (A)	Q _{irr}	Q _{rev} _{Schuster}	Q _{rev} _{Viswanathan}
2	0.012000	0.042099	-0.049075
6	0.10800	0.12630	-0.14723
8	0.19200	0.16840	-0.19630
10	0.30000	0.21049	-0.24538
20	1.2000	0.42099	-0.49075
30	2.7000	0.63148	-0.73613
50	7.5000	1.0525	-1.2269
70	14.700	1.4735	-1.7176
100	30.000	2.1049	-2.4538

Tabella 1 Calore reversibile ed irreversibile al variare dell'intensità di corrente

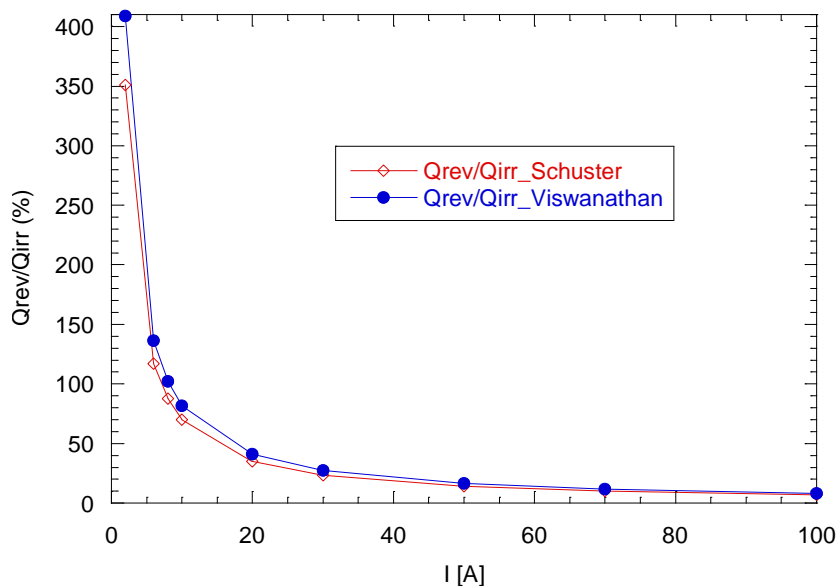


Figura 9 Rapporto tra Qrev/Qirr per SOC 50% al variare dell'intensità di corrente, per celle con chimica catodica NMC e capacità nominale 20 Ah.

Inoltre per correnti di scarica/carica pari a 10 A, 50 A e 100 A si è analizzata l'influenza del calore reversibile rispetto al calore irreversibile al variare dello stato di carica.

L'influenza maggiore del calore reversibile si ha per bassi stati di carica per tutte le intensità di corrente (10, 50 e 100 A), com'è possibile notare in Figura 10. All'aumentare dell'intensità di corrente si riduce, però, notevolmente la variazione del rapporto Qrev/Qirr con lo stato di carica (SOC %).

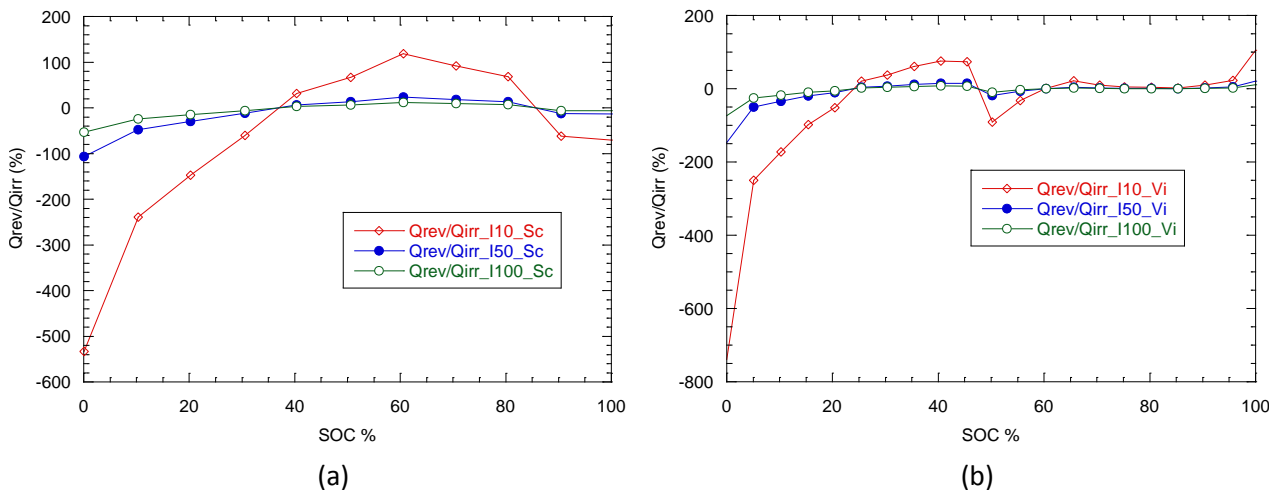


Figura 10 Rapporto tra Qrev/Qirr per I pari a 10 A, 50 A e 100 A al variare del SOC %, per celle con chimica catodica NMC e capacità nominale 20 Ah in base ai dati di (a) Schuster e al (b) Viswanathan e al.

2.3 Sistemi di gestione termica delle batterie agli ioni di Litio

Dall'equazione di conservazione dell'energia si può dedurre che esistono essenzialmente **due metodi** per aumentare la sicurezza delle batterie agli ioni di Litio, evitando un eccessivo aumento della temperatura:

- 1) Interno: riducendo il calore generato

2) Esterno: aumentando la dissipazione di calore dalle celle.

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot (k \nabla T) + \dot{Q} \quad (8)$$

Il primo metodo consente un sostanziale miglioramento delle performances delle batterie e consiste nella riduzione della resistenza interna della cella (resistenza ionica, elettrica e dell'interfaccia). Poiché tutte le reazioni elettrochimiche avvengono agli elettrodi ed è noto che questi hanno una resistenza elettrica e ionica più alta sia dei trasportatori di corrente sia dei separatori, lo studio di nuovi elettrodi riveste un ruolo primario.

Il secondo metodo consiste nell'utilizzo di sistemi di gestione termica (TMS) per dissipare in maniera efficace il calore generato, minimizzando la temperatura massima raggiunta e anche la differenza di temperatura all'interno del pacco.

In questo paragrafo verranno analizzati i diversi sistemi di gestione termica che possono essere suddivisi in attivi (se si utilizza un dispositivo apposito per riscaldare o refrigerare) o passivi (se si utilizza solamente l'ambiente circostante).

2.3.1 Sistemi ad aria

I sistemi di raffreddamento ad aria possono essere classificati in: sistemi a convezione naturale o sistemi a convezione forzata (se si utilizzano ventilatori). La convezione forzata è maggiormente studiata poiché si ha un più elevato coefficiente di scambio termico e quindi una maggiore efficienza di raffreddamento.

Il raffreddamento ad aria è uno dei sistemi più diffusi data la bassa viscosità e il basso peso del fluido, ma anche per la configurazione semplice, il basso costo e la facile manutenzione del sistema di raffreddamento. Difatti, nonostante il calore specifico dell'aria sia molto più basso di quello di altri fluidi di raffreddamento, questo fluido è di frequente utilizzato nel caso di batterie che rilasciano basse quantità di calore. Lo sviluppo dei sistemi di raffreddamento ad aria è prevalentemente basato sui seguenti parametri: flusso d'aria, layout delle celle e percorso del fluido.

Xun e al. [21] hanno studiato diversi sistemi di raffreddamento per un pacco batterie con celle cilindriche. Sono stati fatti test con diversi flussi in ingresso ed i risultati ottenuti sono stati comparati: si è scoperto che flussi maggiori (numeri di Re più alti) portano ad un abbassamento della temperatura, ma la distribuzione non è comunque sufficientemente uniforme. Alla medesima conclusione sono giunti anche Bubbico e al. [22] che hanno analizzato il comportamento termico di un pacco batterie con celle pouch. Choi e Kang [23] hanno, invece, studiato l'influenza della portata e della dimensione del canale sull'efficienza di scambio termico. Un aumento dell'efficacia di scambio termico può essere anche ottenuto intervenendo sul percorso del fluido oppure sulla struttura d'ingresso e uscita del flusso [24-26]. La non uniformità di temperatura nel pacco può essere ridotta invertendo la direzione del flusso dopo un certo intervallo di tempo. Si può ottenere una riduzione della differenza di temperatura nel pacco batteria di circa il 72%, invertendo il flusso ogni 120 s.

2.3.2 Sistemi a liquido

In alcune circostanze l'aria non è in grado di mantenere la temperatura delle celle in un range ottimale, specialmente nel caso di batterie di grandi dimensioni che vengono sottoposte a scariche di notevole entità. I liquidi rispetto all'aria hanno un calore specifico più alto e sono quindi in grado di rimuovere il

calore in eccesso più efficacemente. Generalmente il raffreddamento con liquidi può essere passivo oppure attivo, se il liquido viene fatto circolare durante la fase di raffreddamento. Il raffreddamento attivo è ovviamente più efficace del raffreddamento passivo poiché il fluido è continuamente raffreddato in uno scambiatore di calore, ma questo tipo di sistema è più complesso e sono maggiori i requisiti tecnici richiesti. Il raffreddamento passivo sfrutta, invece, l'elevato calore sensibile e/o l'elevato calore latente del liquido ed il sistema di gestione termica è nettamente più semplice da costruire e da far funzionare.

I **sistemi di raffreddamento attivi** sono stati abbondantemente studiati focalizzando l'attenzione su diversi aspetti [27-35]. Per esempio Karimi e Dehghan [27] hanno comparato le performance di olio silconico e aria ed hanno concluso che l'olio silconico è in grado di ridurre drasticamente la temperatura massima in un pacco batteria. I piatti di raffreddamento hanno, invece, recentemente attirato l'attenzione di diversi studiosi per la loro compattezza. In questi sistemi il fluido (generalmente acqua) viene mantenuto separato dalla batteria: il metodo di raffreddamento prevede infatti la circolazione del liquido in mini canali distribuiti sul piatto; il liquido viene, poi, raffreddato in uno scambiatore di calore in modo tale che il piatto possa assorbire calore in modo continuo dal pacco batteria [29-33]. Sono stati svolti studi per valutare l'influenza della geometria dei canali, concentrando l'attenzione sull'uniformità di temperatura delle celle, la temperatura media delle batterie e la caduta di pressione nei canali [31].

Grande attenzione è stata rivolta anche allo studio di **sistemi di gestione termica passivi**. L'utilizzo di liquidi bassobollenti è uno dei metodi passivi utilizzati che trae vantaggio dall'evaporazione del liquido che ha una bassa temperatura di ebollizione garantendo un notevole assorbimento del calore in eccesso.

E' stato utilizzato, per esempio, idrofluoroetere liquido (Novec 7000), che è una sostanza non nociva, con un'elevata resistenza elettrica. Il Novec 7000 ha una temperatura di fusione di 34°C, che rientra nel range ottimale di funzionamento delle batterie al litio. Hirano e al. [36] hanno testato questo fluido di raffreddamento ed hanno concluso che la temperatura di un pacco batteria rimane intorno ai 35°C anche per scariche intense. E' stato anche proposto come fluido refrigerante un idrogel a base di sodio poliacrilato, che ha bassi costi e delle proprietà fisiche vantaggiose, come bassa mobilità, alto calore sensibile, buona flessibilità, ecc... Questo materiale si è dimostrato enormemente efficace anche per sopprimere la thermal runaway. [37].

2.3.3 Sistemi con PCM (Phase Change Materials)

I materiali a cambiamento di fase (PCM) sono stati inizialmente testati per stoccare energia termica negli edifici. I primi a studiare i materiali a cambiamento di fase per la gestione termica di batterie agli ioni di Litio furono Al- Hallaj e Selman nel 2000: questi utilizzarono una miscela paraffinica di pentacosano ed esacosano per asportare calore da un pacco batterie costituito da celle cilindriche 18650 [38]. Il raffreddamento con materiali a cambiamento di fase è un raffreddamento di tipo passivo e per questo numerosi sono i vantaggi: sistema compatto, bassi costi, assenza di un sistema di circolazione del fluido, ecc.. Tuttavia nel corso degli anni sono emerse numerose problematiche legate all'utilizzo dei PCM come refrigeranti: i materiali a cambiamento di fase sono, infatti, caratterizzati da una bassa conducibilità termica, un'elevata scorrevolezza e cambiamenti di volume non trascurabili. La bassa conducibilità termica (inferiore a 0.5 W/mK) rende la risposta dei PCM molto lenta e per questo motivo sono state studiate diverse soluzioni per incrementare la conducibilità dei materiali, in primis utilizzando delle matrici composite.

L'utilizzo di schiume metalliche può aumentare la conducibilità del PCM di circa un ordine di grandezza (si riesce ad ottenere una conducibilità pari a circa 3-10 W/mK). Khateeb et al. [39] hanno proposto di utilizzare una schiuma di alluminio con una porosità del 90-92%: dal confronto tra i risultati ottenuti con e

senza schiuma si è notato che le performance del Thermal Management System (TMS) sono aumentate notevolmente utilizzando la schiuma di Alluminio in termini sia di diminuzione della temperatura massima raggiunta che di distribuzione di temperatura nel pacco batteria. Nella tesi di Menale C. è stato dimostrato sperimentalmente, che utilizzando una schiuma di SiC è possibile assorbire il doppio del calore di quello che si riesce ad asportare con solo il PCM; tuttavia la conducibilità termica effettiva del materiale composito è molto più bassa (1 W/mK) di quella teoricamente ottenibile (8.2 W/mK). Con l'incremento di conducibilità termica raggiunto, utilizzando un materiale composito (SiC+PCM), non è possibile rimuovere efficacemente il calore prodotto in eccesso. Si è dimostrato, con il supporto di simulazioni CFD, che sarebbe vantaggioso utilizzare i materiali a cambiamento di fase se si riuscisse ad ottenere un aumento della conducibilità effettiva degli stessi pari a 40 volte quella del materiale puro, ossia se si riuscisse ad ottenere una conducibilità termica complessiva del materiale composito pari a 10 W/mK.

Ci sono diversi materiali a cambiamento di fase disponibili in commercio, classificabili come Organici, Inorganici ed Eutettici. I materiali più studiati per il raffreddamento di batterie al litio sono gli organici, in particolar modo le paraffine. Questi materiali sono, difatti, sicuri, economici, non corrosivi, chimicamente inerti e stabili al di sotto dei 500°C, però presentano anche alcune proprietà indesiderate: una bassa conducibilità termica, l'incompatibilità con contenitori di plastica e sono, inoltre, anche moderatamente infiammabili.

Uno dei principali obiettivi è quello di eliminare i rischi legati all'utilizzo delle batterie al litio: alcune proprietà dei PCM come l'instabilità, la tossicità, l'infiammabilità, ecc.. sono critiche per l'utilizzo degli stessi come refrigeranti. Alrashdan et al. [40] hanno messo a punto un'analisi sperimentale sistematica per studiare gli effetti del comportamento termo-meccanico di un materiale composito costituito da paraffina e grafite espansa: è difatti necessario trovare un PCM più stabile durante i cicli di carica/scarica.

2.3.4 Sistemi con Heat Pipe

Gli heat pipes sono sistemi ampiamente utilizzati per raffreddare dispositivi elettronici: recentemente sono stati condotti studi per testare l'efficacia degli heat pipes nella rimozione del calore dalle batterie. I due punti focali per migliorare il sistema di raffreddamento con heat pipes sono: l'ottimizzazione del contatto tra la tubazione e la sorgente di calore e l'ottimizzazione del sistema di condensazione del fluido.

A causa della geometria del tubo il contatto con la sorgente di calore può essere limitato: gli heat pipes sono, quindi, sempre saldati o attaccati ad un piatto di rame o alluminio o realizzati con una sezione di evaporazione piatta, così da aumentare l'area di contatto [41].

Burban e al. [42] hanno testato sperimentalmente le performance di heat pipes pulsanti con quattro diversi fluidi: acqua, acetone, metanolo e n-pentano. Sono stati testati i quattro fluidi con potenze alimentate differenti e diversi orientamenti dell'angolo; l'acetone e l'n-pentano sono sfruttabili per basse potenze e basse temperature dell'aria (100 W e 30°C circa), mentre acqua e metanolo funzionano in maniera più efficace con alte potenze e alte temperature dell'aria.

Wu e al. [43] hanno suggerito di usare gli heat-pipes con alette di alluminio per raffreddare batterie al litio di grandi dimensioni, ma durante i test hanno avuto problemi di dissipazione del calore al centro delle batterie.

Sembra che gli heat pipes siano in grado di asportare calore più efficacemente dei sistemi convenzionali, ma c'è bisogno di ulteriori studi per poter verificare la possibile applicazione degli stessi come sistemi di raffreddamento per batterie, soprattutto per impieghi veicolari. Ci sono dei fattori che devono essere tenuti in conto, quali: costo, peso, produzione di massa, compatibilità dei materiali, comportamento transitorio per alta frequenza, input di potenza variabile e degradazione delle performance termiche; questi

fattori possono, difatti, essere influenzati da vibrazioni e shock dei veicoli in cui il sistema di raffreddamento è locato.

2.3.5 Selezione dei refrigeranti: compatibilità nel sistema ed utilizzo in sicurezza

Esistono, dunque, diversi refrigeranti che possono essere utilizzati per asportare calore dalle batterie:

- ***l'aria*** è un fluido sicuro, dielettrico, ma non è efficace per le alte correnti di carica/scarica; inoltre non è possibile con l'aria mantenere l'uniformità tra celle in un pacco batteria;
- ***l'acqua*** ha un calore specifico elevato; è, quindi, più efficace dell'aria, ma è un fluido elettricamente conduttivo ed eventuali rotture accidentali dei canali in cui circola, possono portare ad un cortocircuito tra le celle;
- ***i materiali a cambiamento di fase*** hanno alcune proprietà come l'instabilità, la tossicità, l'infiammabilità, ecc.. che sono critiche per l'utilizzo degli stessi come refrigeranti.
- ***I tubi di calore*** hanno attualmente costi elevati e sono inoltre, elementi delicati e fortemente sensibili a vibrazioni e shock.

Ci si è, quindi, concentrati sullo studio di fluidi dielettrici monofase: nello specifico sono stati selezionati gli oli dielettrici come potenziali refrigeranti per un pacco batteria. Gli oli dielettrici sono fluidi economici, sicuri, di facile reperibilità. Una prima fase ha previsto, quindi, un'analisi delle proprietà dei diversi oli presenti in commercio.

Sono stati messi a confronto 18 diversi oli dielettrici commerciali al fine di selezionare il più adatto per i nostri scopi.

Un olio deve essere selezionato tenendo conto di:

- Temperatura di Flash Point: temperatura minima alla quale si formano vapori in quantità tale che in presenza d'innesco o ossigeno abbia luogo la combustione; deve essere la più alta possibile.
- Temperatura di Fire Point: temperatura minima alla quale il vapore di uno specifico combustibile continua a bruciare per almeno 5 secondi dopo l'ignizione a fiamma aperta. Generalmente la temperatura di Fire Point non è nota, ma si può assumere che sia circa 10°C più alta della temperatura di flash point.
- Temperatura di ebollizione; deve essere la più alta possibile per evitare:
 - la formazione di vapori e quindi l'aumento volumetrico del fluido nel sistema, con possibili conseguenti danni meccanici;
 - la riduzione dell'efficienza di scambio termico;
 - la cavitazione della pompa.
- Temperatura di degradazione: deve essere la più alta possibile, per evitare che il fluido si degradi nel campo di funzionamento del sistema.
- Temperatura di Pour point: temperatura minima a cui l'olio è fluido; deve essere la più bassa possibile, per garantire la fluidità dell'olio anche in condizioni ambientali rigide (basse temperature).
- Coefficiente di espansione termica: deve essere il più basso possibile per evitare che ci siano eccessive variazioni volumetriche del sistema con conseguenti danni meccanici.
- Efficienza termica: deve essere valutata la capacità di ciascun olio di asportare in maniera efficace il calore in condizioni di convezione naturale e convezione forzata.

E' di seguito riportato un elenco di alcuni oli dielettrici presenti sul mercato, le cui proprietà sono state messe a confronto in Tabella 2 al fine di rendere più chiara al lettore la modalità con la quale è stata effettuata la procedura di selezione dell'olio.

	Midel 7131	Midel ICE	Bluesil FLD 47V3	Bluesil FLD 47V5	Bluesil FLD 47V20	Bluesil FLD 550HT
Max T_{bulk} (°C)						
Max T_{film} (°C)						
ν (CSt)	29	7.7 (a 40°C)	3	5	20	125
μ (Pa.s)	0.0281	0.007	0.0027	0.0046	0.019	0.133
ρ (Kg/m ³)	970	915	890	910	950	1061
T_{PP} (°C)	-60	-75				
k (W/mK)	0.15	0.13	0.11	0.12	0.14	
c_p (kJ/kg)	1.8	1.947			1.63	
ϵ			2.5	2.6	2.7	
T_{ebol} (°C)	>300					
T_{FP} (°C)	260	190	75	120	240	316
α	0.00075		0.0000116	0.0000116	0.0000107	

	Bluesil 47V50	Bluesil 47V100	Bluesil 47V300	Bluesil 47V350	Bluesil 47V500	Bluesil 47V1000
Max T_{bulk} (°C)						
Max T_{film} (°C)						
ν (CSt)	50	100	300	350	500	1000
μ (Pa.s)	0.0479	0.0965	0.291	0.34	0.485	0.97
ρ (Kg/m ³)	959	965	970	970	970	970
T_{PP} (°C)						
k (W/mK)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
c_p (kJ/kg)	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
ϵ	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
T_{ebol} (°C)						
T_{FP} (°C)	280	>300	>300	>300	>300	>300
α	0.00105	0.000945	0.000945	0.000945	0.000945	0.000945

	Poweroil TO16	Enilte600	Clearco STO50	Clearco PM-125	Therminol 66	Therminol VP1
Max T _{bulk} (°C)					345	400
Max T _{film} (°C)					375	430
v (CSt)	6 - 16	≤ 12	50	125	29.64	2.48
μ (Pa.s)	0.005 - 0.014	0.011	0.048	0.134	0.03	0.0026
ρ (Kg/m ³)	880	≤ 895	960	1070	1011	1068
T _{PP} (°C)	-18	≤ 40		-51	-32	12
k (W/mK)			0.15	0.14	0.1	0.13
c _p (kJ/kg)			1.5	1.498	1.5	1.7
ε					2.61	3.35
T _{ebol} (°C)		≥ 250			359	257
T _{FP} (°C)	265	≥ 135	>300	315	170	110
α					0.0009	

Tabella 2 Proprietà degli olii dielettrici commerciali. Nella Tabella sono evidenziati in azzurro i valori che non rendono utilizzabili gli olii come fluidi di raffreddamento per batterie.

	Olio Scartato
	Olio Selezionato

v = viscosità dinamica
 K = conducibilità termica
 ε = costante dielettrica
 α = coefficiente di espansione termica
 μ = viscosità cinematica

Pedici

bulk = massa
 ebol = ebollizione
 FP = Flash Point
 PP = Pour Point

Il Therminol VP1 non può essere utilizzato ai fini della nostra attività di ricerca poiché ha:

- Pour Point troppo alto
- Temperatura di ebollizione e Temperatura di flash point troppo basse.

Il Bluesil FLD 47V3 e il Bluesil FLD 47V5 devono essere scartati perché presentano una temperatura di flash point troppo bassa. Il Therminol 66 è una miscela di terfenil idrogenato: è quindi un olio che può rappresentare un pericolo per la salute dell'utilizzatore data la presenza di aromatici; è, inoltre, caratterizzato da una temperatura di flash point medio-bassa e non raccomandabile per utilizzi ad alte temperature.

L'olio Eni ITE 600 è classificato secondo le indicazioni di pericolo CLP come: "H304 - Può essere letale in caso d'ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie", è stato, quindi, escluso dalla selezione dei liquidi di raffreddamento per ragioni di sicurezza; inoltre è caratterizzato da un basso flash point.

Importante è anche valutare l'efficienza di scambio termico dei diversi oli dielettrici. Le proprietà dell'olio che influenzano lo scambio termico sono: la densità (ρ), la conducibilità termica (k), il calore specifico (c_p) e la viscosità cinematica (μ).

I range in cui variano le grandezze in gioco sono:

- densità: 880-1070 kg/m³
- conducibilità termica: 0.1 – 0.16 W/mK
- calore specifico: 1.46 – 1.947 kJ/kg
- viscosità dinamica: 2.48 – 1000 CSt

L'unica grandezza che tra un olio e l'altro varia in modo significativo è la viscosità. Il valore della stessa può fortemente influenzare l'efficacia di rimozione del calore.

Dai dati riportati in Tabella 2 è possibile ricavare la viscosità cinematica minima e massima degli oli commerciali analizzati che sono rispettivamente:

- 0.00265 per il Therminol VP1
- 0.97 per il Bluesil 47V1000

Si è valutata, quindi, l'**efficienza di scambio termico** in un range di viscosità che va da 0.00265 a 0.97 Pa.s, nei diversi regimi di convezione (naturale e forzata). A tal fine si sono fissati: diametro e lunghezza del canale in cui passa il fluido di raffreddamento, velocità del fluido, densità del fluido, ecc. (tali grandezze sono riportate in Tabella 3) e a parità di condizioni operative è stato calcolato il numero di Nusselt, il quale ci consente di quantificare l'efficacia del fluido nella rimozione del calore al variare della viscosità.

L (m)	4
D (m)	0.05
ΔT (°C)	10
v (m/s)	0.5
ρ (kg/m ³)	1011

Tabella 3 Dimensioni del canale di passaggio e condizioni operative del fluido refrigerante

L è la lunghezza del canale

D è il diametro del canale

ΔT è la differenza di temperatura tra la superficie calda e il fluido refrigerante lontano dalla parete

v è la velocità del fluido in caso di convezione forzata.

ρ è la densità dell'olio.

Nella Tabella 4 sono riportati i valori dei numeri di Reynolds (Re), Prandtl (Pr), Grashof (Gr) e Rayleigh (Ra) calcolati al variare della viscosità e a parità di tutte le altre condizioni operative (vedi Tabella 3).

μ (Pa.s)	0.002649	0.005298	0.010596	0.021192	0.042384	0.084768	0.169536	0.339072	0.678144	0.97
Re	8965.6474	4482.8237	2241.412	1120.706	560.353	280.1765	140.0882	70.04412	35.02206	24.48454
Pr	0.039735	0.07947	0.15894	0.31788	0.63576	1.27152	2.54304	5.08608	10.17216	14.55
Gr	1.5727425	0.393186	0.098296	0.024574	0.006144	0.001536	0.000384	9.599E-05	2.4E-05	1.17E-05
Ra	0.0624929	0.031246	0.015623	0.007812	0.003906	0.001953	0.000976	0.0004882	0.000244	0.000171

Tabella 4 Numeri di Re, Pr, Gr e Ra al variare della viscosità dell'olio.

Nelle condizioni operative fissate in convezione forzata si ha passaggio da moto turbolento a moto laminare in corrispondenza ad un valore di viscosità di circa 0.01 Pa.s. Come noto, in moto laminare la viscosità non influenza l'efficacia di scambio termico, tuttavia utilizzando basse viscosità si può lavorare in moto turbolento ed ottimizzare l'asportazione di calore.

In convezione naturale l'influenza della viscosità è notevole e passando da una viscosità di circa 0.00265 Pa.s ad una viscosità di 0.97 Pa.s si ha una riduzione dell'efficacia di rimozione del calore di circa il 77%.

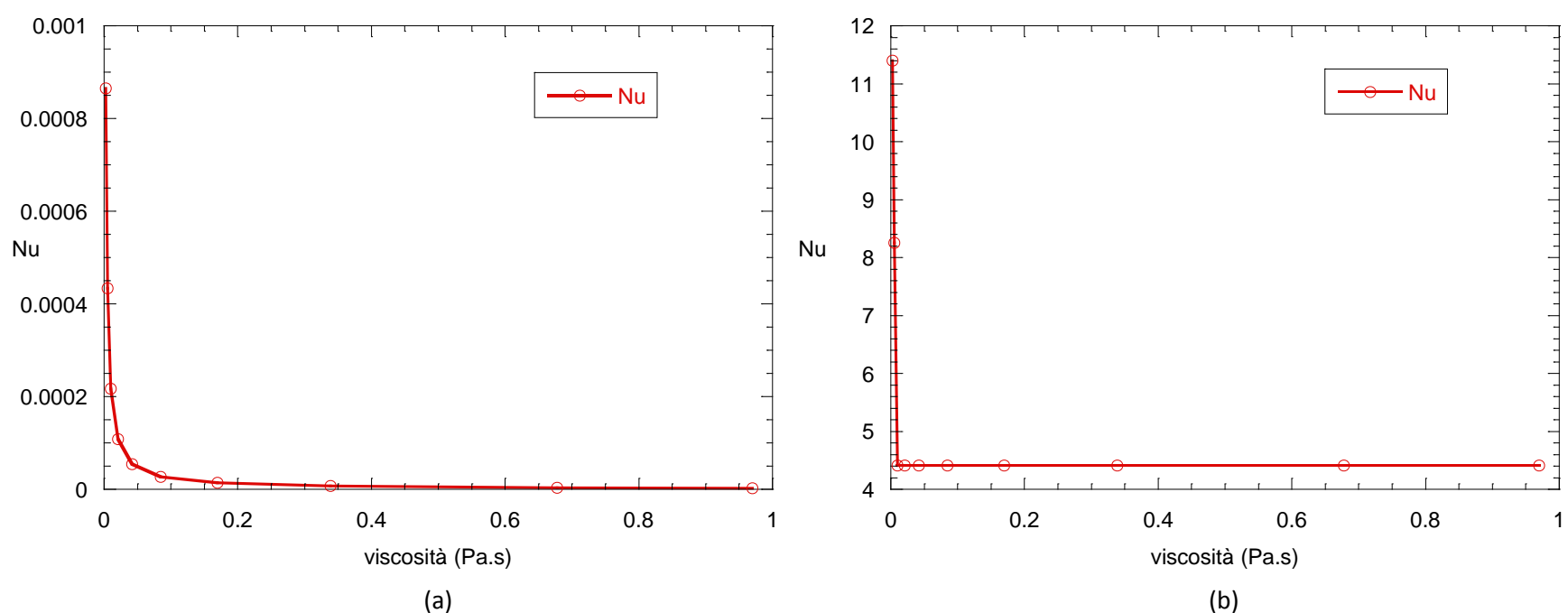


Figura 11 Variazione del numero di Nusselt con la viscosità in convezione naturale (a) e convezione forzata (b)

E' inoltre importante valutare qual è l'incremento della potenza di pompaggio richiesta all'aumentare della viscosità. L'incremento della potenza di pompaggio comporta, difatti, un innalzamento dei costi operativi dell'impianto.

Il Bluesil 47V300, il Bluesil 47V350, il Bluesil 47V500 e il Bluesil 47V1000 non sono stati selezionati perché hanno viscosità troppo alte per garantire un efficace scambio termico sia in regime di convezione naturale che forzata (con il Bluesil 47V300 sono necessari oltre 7 W di potenza per pompare il fluido a temperatura ambiente).

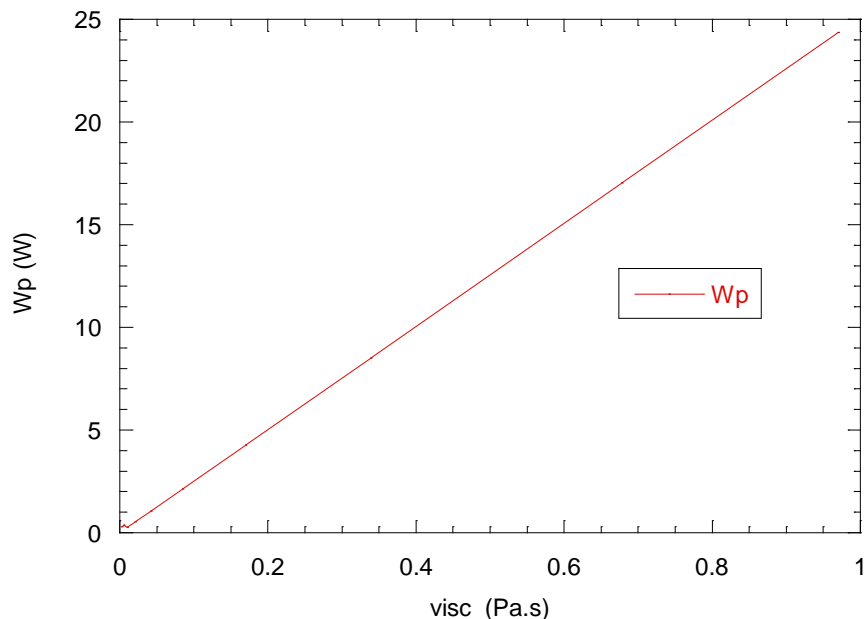


Figura 12 Variazione della Potenza di Pompaggio in funzione della Viscosità del fluido

In base alle considerazioni precedenti per garantire un'ottimizzazione dello scambio termico e lavorare in sicurezza sono stati selezionati 4 oli:

- Midel 7131
- Midel ICE
- Clearco STO50
- Clearco PM-125

I primi due (Midel 7131 e Midel ICE) sono oli di origine naturale: nello specifico sono costituiti da acidi grassi ed esteri.

Gli ultimi due (Clearco STO50 e Clearco PM-125) sono, invece, oli siliconici.

Il Midel 7131, il Midel ICE ed il Clearco STO50 hanno una viscosità cinematica inferiore a 0.05 Pa.s: quindi, come è possibile vedere dal grafico di Figura 11, si rimane nel range di viscosità in cui lo scambio termico in convezione naturale risulta più efficace. Il Clearco PM-125 è stato, invece, selezionato perché presenta un valore di Flash Point particolarmente alto e quindi è in grado di resistere a condizioni termiche gravose.

Dovranno, poi, essere analizzate più nel dettaglio le proprietà termiche degli oli selezionati con test sperimentali preliminari all'inserimento nell'impianto di prova realizzato da ENEA nell'ambito del Progetto "Sistema sperimentale per la caratterizzazione delle prestazioni del sistema di gestione termica di moduli di batterie, finalizzato alla diminuzione dei rischi di "thermal runaway"." del PAR 2016.

2.4 Modello termico unidimensionale

In questa prima fase del lavoro è stato realizzato un modello per valutare l'efficacia di asportazione del calore prodotto in eccesso, con fluidi dielettrici monofase. Nello specifico il modello è stato realizzato per studiare batterie con geometria pouch (o a bustina). Sarà in futuro utile implementare delle modifiche del modello per:

- estendere l'analisi ad altre geometrie delle celle (cilindriche, o altro..);
- analizzare l'efficacia nell'asportazione del calore con materiali a cambiamento di fase.

Il modello unidimensionale è stato sviluppato in Labview (un ambiente di progettazione e sviluppo dalla National Instruments con un linguaggio di programmazione visivo) per predire l'andamento della temperatura durante la fase di scarica/carica di un pacco batteria raffreddato con fluidi dielettrici che scorrono in uno spazio tra le celle.

E' stato utilizzato un approccio semplificato considerando che la temperatura di una batteria varia con il tempo, ma è uniforme sulla cella in ciascun istante di tempo.

Il bilancio di energia per una batteria raffreddata con fluidi dielettrici è mostrato nell'equazione di seguito riportata (Equazione (9)):

$$MC_p \frac{dT}{dt} + hS(T - T_a) + \varepsilon S\sigma(T^4 - T_a^4) - \dot{Q} = 0 \quad (9)$$

Il primo termine $MC_p \frac{dT}{dt}$ è il calore stoccato nella batteria, il secondo $hS(T - T_a)$ è il calore rimosso con il fluido refrigerante, il terzo termine $\varepsilon S\sigma(T^4 - T_a^4)$ è il calore radiante e l'ultimo termine è il calore disperso verso l'esterno ed è dato dall'Equazione (10):

$$\dot{Q} = Q_{irr} + Q_r \quad (10)$$

Il calore radiante può essere trascurato. L'andamento della temperatura con il tempo si ottiene risolvendo l'equazione differenziale ed è dato da:

$$T(t) = \left[T_i - \frac{\beta}{\alpha} \right] e^{-\alpha t} + \frac{\beta}{\alpha} \quad (11)$$

Dove:

$$\alpha = \frac{2hS\Gamma_a c_{pa}}{(2\Gamma_a c_{pa} + hS)MC_p} \quad (12)$$

$$\beta = \frac{\dot{Q}}{MC_p} + \frac{2hS\Gamma_a c_{pa}}{(2\Gamma_a c_{pa} + hS)MC_p} T_{ai} \quad (13)$$

Con:

- T_i = temperatura iniziale
- T_{ai} = temperatura iniziale del fluido

- T_a = temperatura ambiente
- $T(t)$ = temperatura ad un tempo specifico
- C_p = calore specifico della batteria
- C_{pa} = calore specifico del fluido
- Γ_a = portata del fluido in massa
- h = coefficiente di scambio termico
- q_{gen} = calore disperso
- R = resistenza interna della batteria
- I = corrente di scarica
- M = massa della batteria
- S = superficie di scambio termico che è pari al doppio della superficie della batteria
- σ = costante di Stefan – Boltzmann
- ε = emissività superficiale

Nel modello sono state utilizzate diverse correlazioni (riportate nei paragrafi 2.4.1 e 2.4.2) per calcolare il numero di Nusselt a seconda dei regimi di convezione. Noto il numero di Nusselt il coefficiente di scambio termico si ottiene da: $h = \frac{Nu \cdot K}{D}$.

In Figura 13 è riportata un'immagine del front panel del Programma Labview in cui sono mostrati i dati da inserire in ingresso ed i grafici che è possibile visualizzare durante il "run" del Programma.

Con un menu a tendina è possibile selezionare il fluido da utilizzare come refrigerante. Vanno inoltre definiti:

- I parametri caratteristici della batteria: capacità, massa (M), calore specifico (c_p), resistenza interna (R), altezza (H) e larghezza (L).
- Le proprietà del fluido refrigerante: pressione (P), temperatura iniziale (T_{if}), velocità (v).
- La temperatura ambiente (T_a)
- L'intensità di corrente (I) della fase di carica o scarica.
- La distanza tra celle disposte in un pacco batteria.
- La durata della fase di carica/scarica. Se la fase è completa il tempo viene calcolato automaticamente dal programma (rapporto tra Capacità e Intensità di corrente).

Si ottiene, quindi, in uscita l'andamento della temperatura della batteria nel tempo in diverse condizioni di utilizzo.

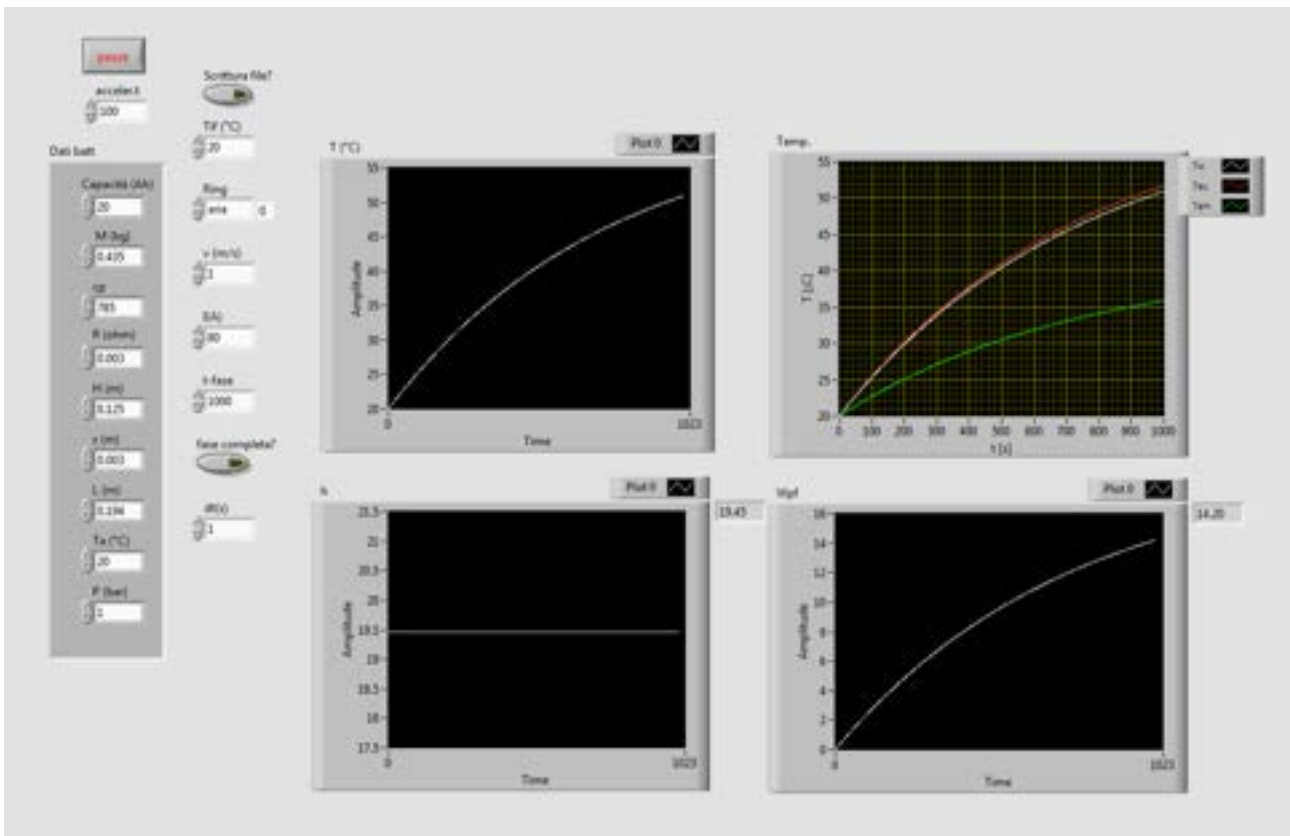


Figura 13 Front Panel del Programma Labview

2.4.1 Convezione naturale

Nel caso di convezione naturale il coefficiente di scambio termico è calcolato con la correlazione di Churchill.

Riscaldando le pareti di un canale verticale aperto si induce un flusso convettivo. La correlazione di Churchill consente il calcolo del numero di Nusselt nel caso di pareti riscaldate uniformemente in tubi cilindrici e piatti paralleli:

$$Nu = \frac{A Ra}{\{1 + (4A/3)^{3/2} [1 + (C/Pr)^{9/16}]^{2/3} (Ra)^{9/8}\}^{2/3}} \quad (14)$$

Questa equazione si basa sulla teoria dello strato limite in entrata (con un coefficiente modificato per tener conto degli effetti d'ingresso), mentre si considera un flusso pienamente sviluppato in uscita.

Le batterie pouch possono essere considerate come piatti paralleli; in caso di piatti paralleli le due costanti A e B nell'equazione sono pari a:

- $A = 1/24$
- $C = 0.492$

Il numero di Rayleigh è definito come:

$$Ra = \frac{g\rho^2 c_{pa} \zeta (T_w - T_\infty) z^4}{LK\mu} \quad (15)$$

Dove:

z è la lunghezza caratteristica: per i piatti paralleli è la distanza tra i piatti

L è la lunghezza del canale

ζ è il coefficiente di espansione termica

K è la conducibilità termica

μ è la viscosità dinamica

ρ è la densità

g è l'accelerazione gravitazionale

T_w è la temperature di parete

T_∞ è la temperature quiescente (temperature del fluido lontano dalla superficie dell'oggetto)

c_{pa} è il calore specifico

2.4.2 Convezione Forzata

Quando un fluido scorre in un canale chiuso come una tubazione o tra due piatti paralleli, possono generarsi due tipi di flussi a seconda della velocità del fluido: flusso laminare o turbolento.

Il flusso laminare si ha quando il fluido scorre tra due piani paralleli, senza interferenze tra gli strati. Sono state utilizzate quattro differenti correlazioni per calcolare il numero di Nusselt in condizioni di moto laminare:

- Shah [44]:

$$Nu = \begin{cases} 1.302Gz^{(-\frac{1}{3})} - 1 \text{ for } |Gz| \leq 0.00005 \\ 1.302Gz^{(-\frac{1}{3})} - 0.5 \text{ for } |0.00005 < Gz \leq 0.0015 \\ 4.364 + 8.68 (10^3 Gz)^{-0.506} e^{-41/Gz} \text{ for } |Gz| > 0.0015 \end{cases} \quad (16)$$

- Baehr-Stephan (St) [45]:

$$Nu = \frac{3.657}{\tanh\left(2.264Gz^{(\frac{1}{3})} + 1.7Gz^{(\frac{2}{3})}\right)} + \frac{0.0499}{Gz} \tanh Gz \quad (17)$$

- Stephan-Preuber (Ste) [46]:

$$Nu = 4.364 + \frac{0.086Gz^{(-1.33)}}{1 + 0.1Pr(ReD/L)^{0.83}} \quad (18)$$

- Hausen (Haus) [47]:

$$Nu = 4.36 + \frac{0.023 Gz}{1 + 0.0012 Gz} \quad (19)$$

Gz number is $(D_h Re Pr)/L$

Il flusso turbolento/di transizione è un regime di flusso caratterizzato da variazioni caotiche delle proprietà. Sono state utilizzate due differenti correlazioni per calcolare il numero Nusselt in condizioni di moto turbolento:

- Colburn (DB) [48]:

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{1/3} \quad (20)$$

Valid for $0.5 \leq Pr \leq 3$

- Gnielinski (Gn2) [48]:

$$Nu = \frac{f}{2} \frac{Pr (Re - 1000)}{1 + 12.7 \sqrt{f/2} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (21)$$

$$f = (1.58 \ln Re - 3.28)^{-2}$$

2.4.3 Validazione del modello

Il modello è stato validato con delle prove sperimentali realizzate presso ENEA durante attività di ricerca precedenti [23]. Le prove di raffreddamento ad aria sono state eseguite con un loop sperimentale in cui l'aria viene fatta passare tra le celle di un pacco batteria. Il pacco batteria è costituito da quattro celle pouch da 20 Ah prodotte dalla EiG, distanziate 3 mm l'una dall'altra e monitorate con 14 termocoppie.

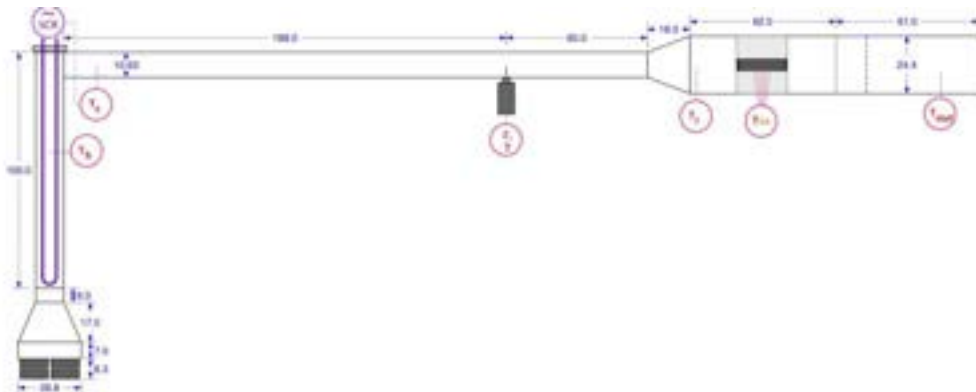
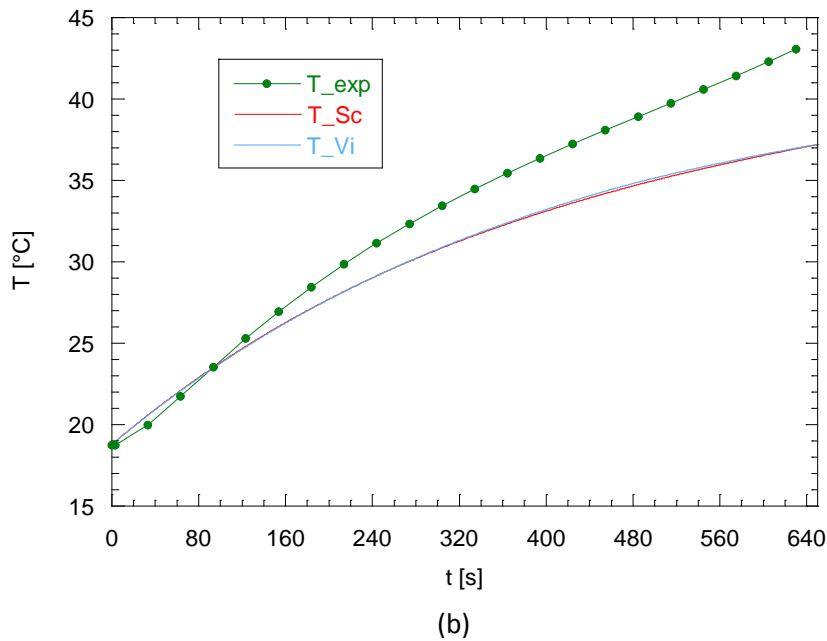
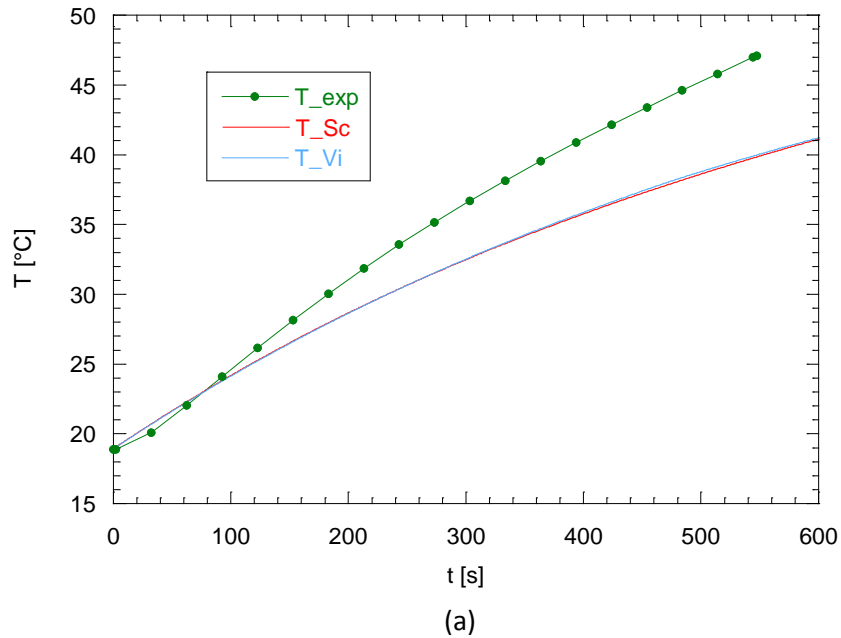
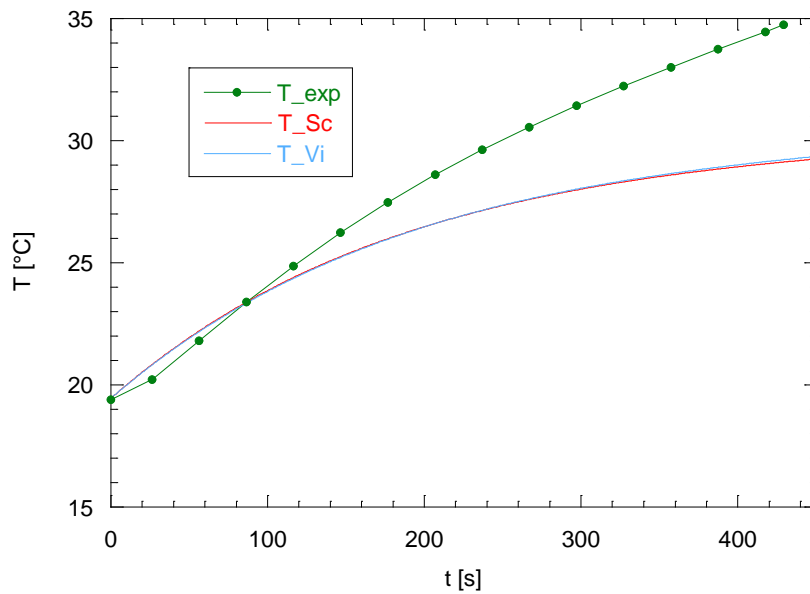


Figura 14 Diagramma del loop sperimentale per i test di raffreddamento con aria [22]

Le celle EiG testate durante la campagna sperimentale sono celle già precedentemente usate e sottoposte, quindi, ad un parziale invecchiamento (possibile incremento della resistenza interna della cella o del calore reversibile prodotto underload, rispetto a celle nuove). I test di raffreddamento sono stati eseguiti durante scariche intense (4 C), valutando l'efficacia di asportazione del calore con diverse portate dell'aria.

Per il calcolo del calore reversibile sono stati utilizzati gli andamenti di $\frac{\partial E_0}{\partial T}$ in funzione dello stato di carica (SOC %) estrapolati dai dati sperimentali degli articoli di Schuster e al. e Viswanathan e al. (vedi paragrafo 2.2.3). Il calore totale prodotto dalle celle è stato, quindi, calcolato come: $Q_{rev} = IT \frac{\partial E_0}{\partial T}$.





(c)

Figura 15 Validazione del modello con prove sperimentali, Scarica 4C e velocità dell'aria a) 1,2 m/s, b) 4 m/s, c) 7 m/s

Alla fine della fase di scarica c'è una differenza di temperatura tra dati sperimentali e simulati di circa 5-6°C, in tutti i casi studiati (velocità dell'aria pari a 1,2-4 e 7 m/s). Questa differenza tra dati sperimentali e simulati potrebbe dipendere da un'usura della cella reale che non è stata tenuta in considerazione nel modello. E' stata, difatti, utilizzata la resistenza interna nominale della cella (fornita dal produttore) per il calcolo del calore irreversibile e sono stati utilizzati, come precedentemente detto, i dati di letteratura per il calcolo del calore reversibile. Per ottimizzare il modello è necessario avere a disposizione dati più accurati. Si rende, di conseguenza, necessario fare misure di resistenza interna delle celle e valutare sperimentalmente la variazione di entropia con il SOC %.

Nonostante ciò, il modello è uno strumento utile per un preliminare confronto tra fluidi dielettrici.

2.4.4 Comparazione tra aria e olio a parità di potenza di pompaggio

Una comparazione tra l'efficacia di asportazione del calore di aria ed olio può essere fatta a parità di potenza di pompaggio, ossia a parità di dispendio energetico in fase operativa.

La potenza di pompaggio è data da:

$$W_p = \Delta P * A * v \tag{ 22 }$$

Dove:

ΔP sono le perdite di carico -> $\Delta P = f \frac{L \rho v^2}{D 2}$, in cui f è il fattore di Darcy

A è l'area di passaggio del fluido

v è la velocità del fluido.

Le potenze di pompaggio dei due fluidi devono, quindi, essere equiparate:

$$W_{p_aria} = W_{p_olio}$$

$$\Delta P_{aria} * A_{aria} * v_{aria} = \Delta P_{olio} * A_{olio} * v_{olio}$$

Considerando la medesima area di passaggio per olio ed aria, ossia nel caso in cui $A_{aria} = A_{olio}$ si ottiene:

$$\Delta P_{aria} * v_{aria} = \Delta P_{olio} * v_{olio}$$

Nelle condizioni in cui **entrambi i fluidi sono in moto laminare** il numero di Darcy è dato da $f_{aria/olio} = 64/Re$; si ottiene, quindi:

$$f_{aria} * \rho_{aria} * v_{aria}^3 = f_{olio} * \rho_{olio} * v_{olio}^3$$

$$\frac{64 \mu_{aria}}{\rho_{aria} v_{aria} D} \rho_{aria} v_{aria}^3 = \frac{64 \mu_{olio}}{\rho_{olio} v_{olio} D} \rho_{olio} v_{olio}^3$$

$$v_{olio} = v_{aria} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{aria}}{\mu_{olio}}} \quad (23)$$

Nelle condizioni, invece, in cui **l'olio è in moto laminare e l'aria in moto turbolento** il numero di Darcy è: $f_{olio} = 64/Re$ e $f_{aria} = 0.079 * 4/Re^{0.25}$; si ottiene quindi:

$$\frac{64 \mu_{olio}}{\rho_{olio} v_{olio} D} \rho_{olio} v_{olio}^3 = \frac{0.079 * 4}{\rho_{aria}^{1/4} v_{aria}^{1/4} D^{1/4}} \mu_{aria}^{1/4} \rho_{aria} v_{aria}^3$$

$$v_{olio} = \sqrt{\frac{0.079 * 4}{64} * \frac{\mu_{aria}^{1/4} \cdot \rho_{aria}^{3/4} \cdot v_{aria}^{11/4}}{\mu_{olio}} D^{3/4}} \quad (24)$$

Non viene considerato il caso in cui entrambi i fluidi sono in moto turbolento perché lavorare in moto turbolento con gli oli richiederebbe durante le fasi operative un dispendio energetico non sostenibile. Sono di seguito riportati gli andamenti delle temperature delle batterie raffreddate con l'aria e con i quattro oli selezionati per diverse potenze di pompaggio (da Figura 16 a Figura 20) durante una scarica 2C. In Tabella 5 sono riportate le velocità dell'aria e dei 4 oli dielettrici corrispondenti alle diverse potenze di pompaggio considerate.

Wp	V aria	Re aria	V olio Midel 7131	Re olio Midel 7131	V olio Midel ICE	Re olio Midel ICE
~ 0	0.1	39.23077	0.002545	0.527108	0.005099	3.999088
0.001	1	392.3077	0.02545	5.271075	0.05099	39.99088
0.019	4	1569.231	0.101799	21.0843	0.203961	159.9635
0.116	7	2746.154	0.243812	50.49782	0.488495	383.1196
0.3	10	3923.077	0.398149	82.4637	0.79772	625.6401
0.607	13	5100	0.571108	118.2864	1.144254	897.422
1.062	16	6276.923	0.759821	157.3721	1.522353	1193.959
1.69	19	7453.846	0.962348	199.3191	1.928131	1512.205
2.515	22	8630.769	1.177273	243.8339	2.358748	1849.932

Wp	V olio Clearco STO50	Re olio Clearco STO50	V olio Clearco PM125	Re olio Clearco PM125
~ 0	0.001947	0.233666	0.001165	0.055836
0.001	0.019472	2.336664	0.011654	0.558359
0.019	0.077889	9.346657	0.046617	2.233436
0.116	0.136305	16.35665	0.08158	3.908513
0.3	0.194722	23.36664	0.116542	5.58359
0.607	0.253139	30.37664	0.151505	7.258667
1.062	0.311555	37.38663	0.186468	8.933744
1.69	0.369972	44.39662	0.22143	10.60882
2.515	0.428388	51.40661	0.256393	12.2839

Tabella 5 Velocità dell'aria e degli oli dielettrici (Midel e Clearco) corrispondenti a diverse potenze di pompaggio

- Aria e Olio in moto laminare
- Aria in moto turbolento e Olio in moto laminare

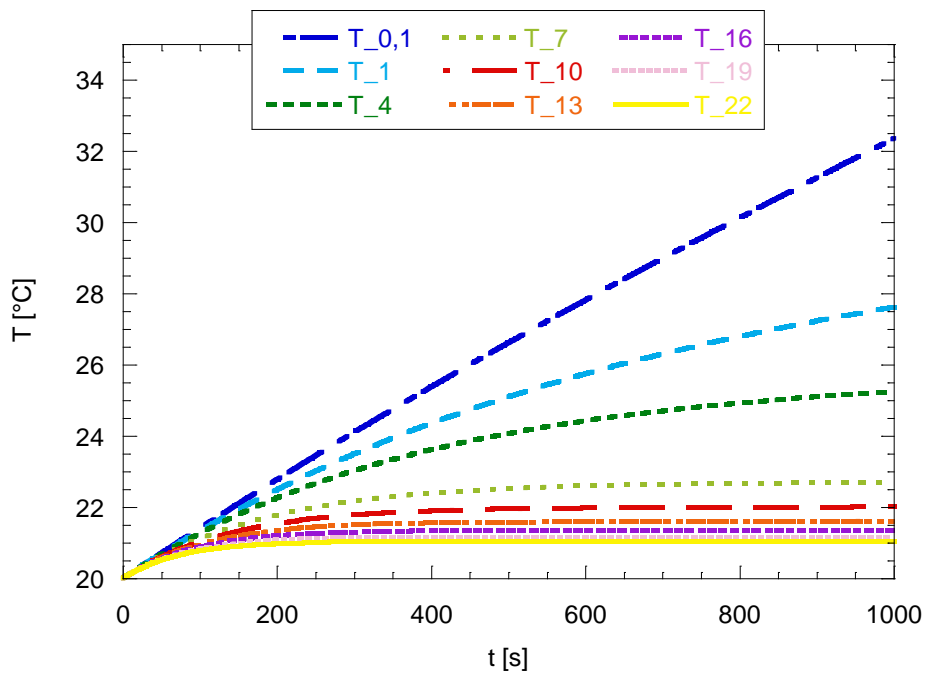


Figura 16 Temperatura di una cella EiG raffreddata con aria a diverse velocità durante una scarica 2C

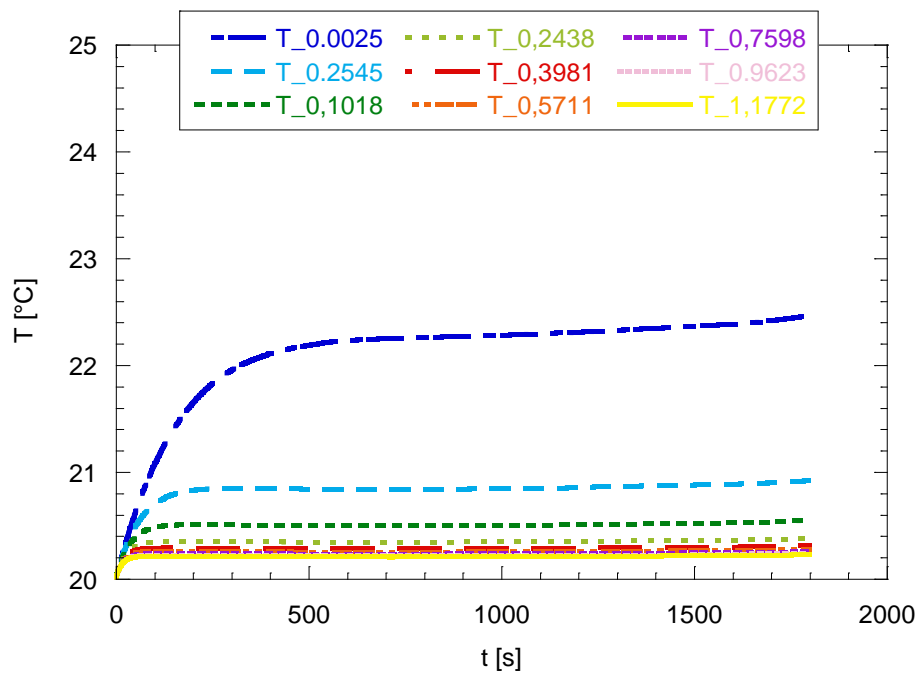


Figura 17 Temperatura di una cella EiG raffreddata con olio Midel 7131 a diverse velocità durante una scarica 2C

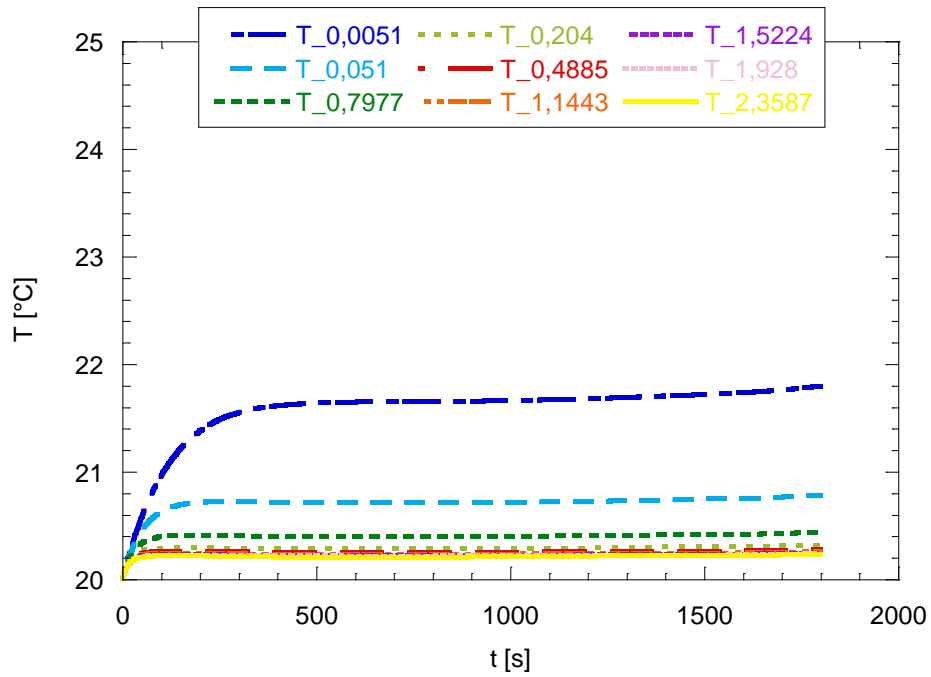


Figura 18 Temperatura di una cella EiG raffreddata con olio Midel ICE a diverse velocità durante una scarica 2C

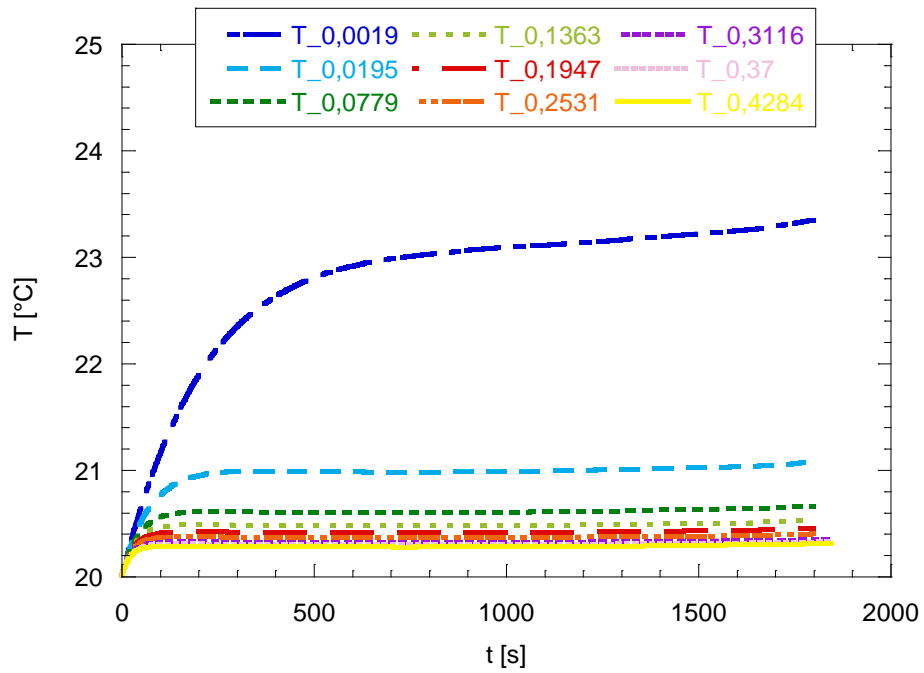


Figura 19 Temperatura di una cella EiG raffreddata con olio Clearco STO50 a diverse velocità durante una scarica 2C

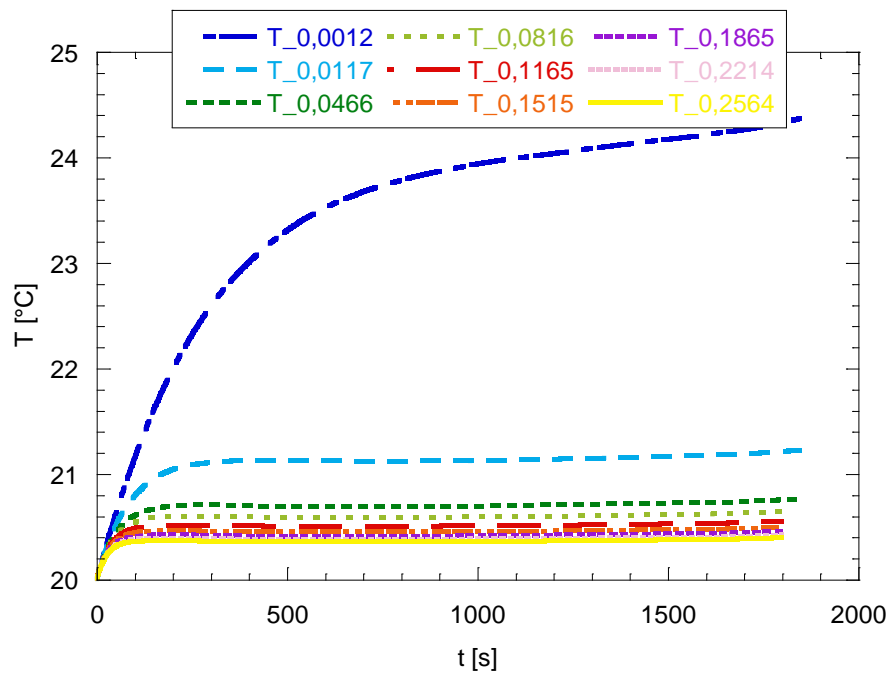


Figura 20 Temperatura di una cella EiG raffreddata con olio Clearco PM125 a diverse velocità durante una scarica 2C

Dal punto di vista delle prestazioni termiche il Midel ICE è senza dubbio l'olio più performante a parità di potenza di pompaggio. Per una scarica 2C utilizzando gli oli si riesce a ridurre la temperatura massima raggiunta anche di più di 10°C.

Sono stati, inoltre, messi a confronto i 4 oli selezionati a parità di potenza di pompaggio in condizioni di lavoro particolarmente gravose: i risultati ottenuti per una potenza di pompaggio di 0.02 W e una corrente di scarica 5 C sono mostrati in Figura 21. La temperatura rimane al di sotto dei 25°C utilizzando anche l'olio meno performante, ossia il Clearco PM125. Il Clearco PM125, nonostante sia l'olio meno performante, è il fluido, in base alle informazioni date dal fornitore, più resistente alle alte temperature: ha, difatti, un flash point di 315°C.

L'effetto dell'olio è ancora più evidente in condizioni di utilizzo gravose: utilizzando gli oli si ottiene, difatti, una riduzione della temperatura massima di più di 25°C a fine scarica. Ciò è messo in evidenza in Figura 22, dove si nota che la batteria raffreddata con aria raggiunge una temperatura di circa 50°C a fine scarica, mentre la batteria raffreddata con gli oli dielettrici non supera i 25°C. Anche con l'olio meno performante, il Clearco PM125 non vengono superati i 25°C (Figura 21): l'olio dalle migliori performances termiche anche in condizioni di utilizzo gravose si è confermato il Midel ICE.

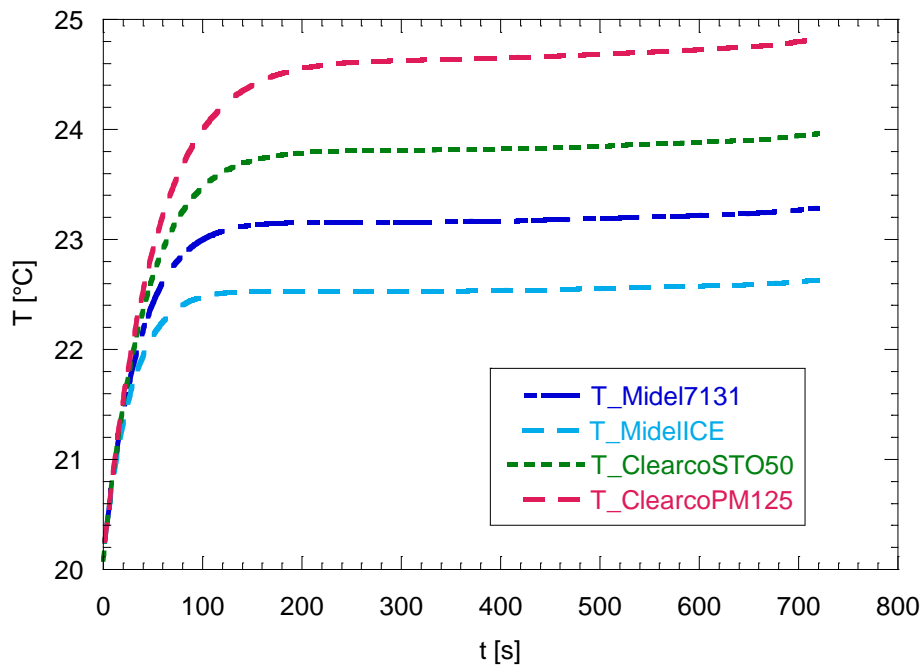


Figura 21 Comparazione tra le temperature delle batterie raffreddate con i 4 oli selezionati durante una scarica 5C

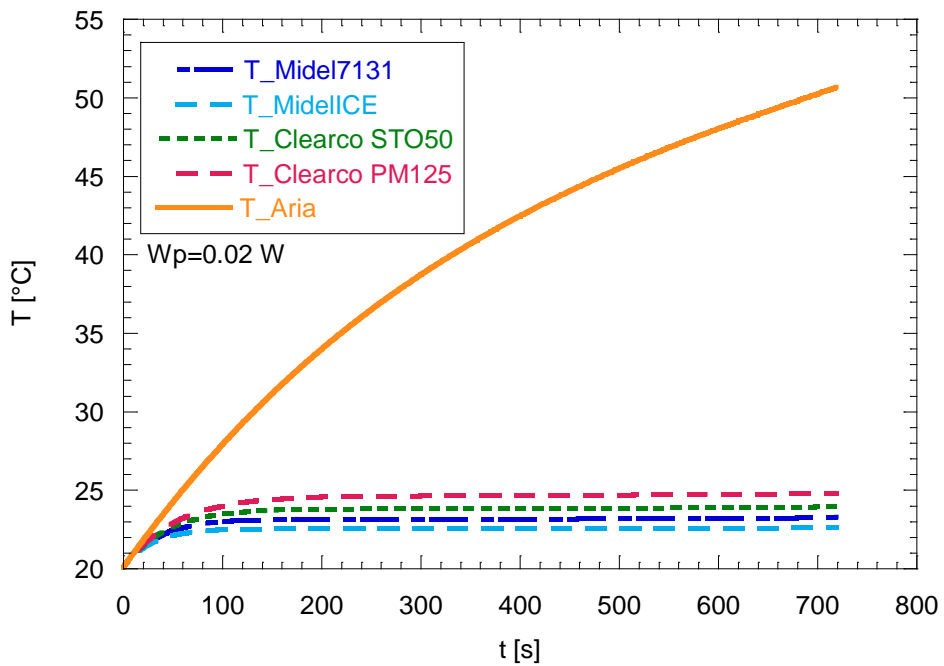


Figura 22 Comparazione tra le temperature delle batterie raffreddate con aria e con oli dielettrici durante una scarica 5C

3 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata studiata l'ottimizzazione dello scambio termico di un pacco batterie al fine d'individuare la metodologia più adatta a rimuovere efficacemente il calore ed evitare il fenomeno del Thermal Runaway.

E' stato analizzato il quadro normativo attualmente in vigore per proteggere gli individui dai pericoli associati all'utilizzo delle batterie agli ioni di Litio. L'applicazione delle direttive esistenti non è, però, esaustiva per poter lavorare in sicurezza: è necessaria, quindi, un'analisi preliminare sul rischio connesso all'utilizzo di un sistema batteria che comprenda anche uno studio di compatibilità dei materiali di contenimento, dei fluidi refrigeranti, ecc...

A tal fine sono state criticamente analizzate le diverse metodologie di raffreddamento evidenziandone vantaggi e svantaggi: questo studio preliminare ha consentito d'individuare gli oli dielettrici come potenziali liquidi di raffreddamento per un sistema batteria. Sono stati individuati i parametri critici per la selezione dell'olio da utilizzare come refrigerante e sono stati scelti, facendo riferimento a tali parametri, quattro fluidi dielettrici (due di origine naturale e due oli siliconici).

L'efficacia di asportazione del calore da parte degli stessi è stata studiata utilizzando un modello unidimensionale. Tale modello è stato realizzato con il linguaggio di programmazione Labview, nell'ambito di quest'attività, al fine di prevedere l'andamento della temperatura di celle pouch disposte all'interno di un pacco batteria e raffreddate con fluidi dielettrici. Con questo strumento è stato, quindi, possibile studiare preliminarmente l'andamento di temperatura delle batterie durante scariche più o meno intense utilizzando gli oli selezionati come refrigeranti. Mettendo a confronto l'efficacia di raffreddamento dell'aria e degli oli dielettrici è risultato che, a parità di potenza di pompaggio, con gli oli è possibile ridurre la temperatura massima delle batterie anche di più di 25°C.

4 Riferimenti bibliografici

1. Andrea Colombo, "Energy Storage Systems-le batterie" , Sector Analysis-Giugno 2016.
2. <http://www.qualenergia.it/articoli/20161116-storage-elettrochimico-quali-tecnologie-vinceranno-la-gara>
3. Terrence Xu, Wei Wang, Mikhail L. Gordin, Donghai Wang, and Daiwon Choi , "Lithium-ion Batteries for Stationary Energy Storage", Vol. 62 N°.9 JOM, September 2010.
4. Kinson C. Kam and Marca M. Doeff, "Electrode Materials for Lithium Ion Batteries", Material Matters v7, n4, 2012.
5. Roberto Bubbico, Viviana Greco, Carla Menale, "Applicazione di metodologie standardizzate di analisi di rischio a sistemi di accumulo elettrochimico al fine di identificare le principali condizioni di pericolo, e definizione della procedura di applicazione a sistemi di accumulo realizzati con tecnologie litio-ione." Report RdS/PAR2015/ Progetto C.5.
6. Viviana Greco, "Analisi di sicurezza preliminare delle batterie agli ioni di litio". Tesi di laurea magistrale , AA 2016/2017.
7. Rui Zhao, Sijie Zhang, Jie Liu, Junjie Gu. "A review of thermal performance improving methods of lithium ion battery: Electrode modification and thermal management system", Journal of Power Sources 299, 557-577, 2015.
8. Sabbah R, Kizilel R, Selman JR, Al-Hallaj S. "Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution." Journal of Power Sources; 182(2):630–8, 2008.
9. Pesaran A., "Battery Thermal Management in EVs and HEVs: Issues and Solutions", Proc. Advanced Automotive Battery Conference Las Vegas, Nevada February 6-8, 2001.
10. Energizer (EU battery directive (2006/66/EC))
11. IEEE PES, <http://ieeepes.org/>,
12. Standard (StaBatt) IEEE, <http://www.ewh.ieee.org/cmte/PES-SBC/>
13. Nicola Caon, "Tecnologia e Innovazione dell'Immagazzinamento Elettrochimico dell'Energia", AA 2011/2012.
14. Dawn Bernardi, Ellen Pawlikowski, and John Newman, "A General Energy Balance for Battery Systems", Materials and Molecular Research Division Lawrence Berkeley Laboratory, and Department of Chemical Engineering University of California Berkeley, California 94720, April 16, 1984.
15. Ashkan Nazari, Siamak Farhad. "Heat generation in lithium-ion batteries with different nominal capacities and chemistries." Applied Thermal Engineering 125 (1501–1517), 2017.
16. Paolo Cicconi, Daniele Landi, Michele Germani , "Thermal analysis and simulation of a Li-ion battery pack for a lightweight commercial EV.", Applied Energy 192 (159–177), 2017.
17. Karen E. Thomas, John Newman, "Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes.", Journal of Power Sources 119–12, 844–849, 2003.
18. Vilayanur V. Viswanathan, Daiwon Choi, Donghai Wang, Wu Xu, Silas Towne, Ralph E. Williford, Ji-Guang Zhang, Jun Liu, Zhenguo Yang, "Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management", Journal of Power Sources 195, 3720–3729, 2010.
19. <http://www.wonatech.com/ckseo/maker/Viaspace/BA-1000.pdf>

20. Elke Schuster, Carlos Ziebert, Andreas Melcher, Magnus Rohde, Hans Jürgen Seifert, "Thermal behavior and electrochemical heat generation in a commercial 40 Ah lithium ion pouch cell." *Journal of Power Sources* 286, 580-589, 2015.
21. J. Xun, R. Liu, K. Jiao, "Numerical and analytical modeling of lithium ion battery thermal behaviors with different cooling designs". *J. Power Sources* 233, 47-61, 2013.
22. Roberto Bubbico, Francesco D'Annibale, Barbara Mazzarotta, Carla Menale, "Air cooling of li-ion batteries: an experimental analysis", *Chemical Engineering Transactions*, 57, 379-384 DOI: 10.3303/CET1757064, 2017.
23. "Prediction of thermal behaviors of an air-cooled lithium-ion battery system for hybrid electric vehicles" Y.S. Choi, D.M. Kang, *J. Power Sources*, 270, pp. 273-280, 2014.
24. K. Yu, X. Yang, Y. Cheng, C. Li, "Thermal analysis and two-directional air flow thermal management for lithium-ion battery pack", *J. Power Sources*, 270, pp. 193-200, 2014.
25. H. Sun, R. Dixon, "Development of cooling strategy for an air cooled lithium-ion battery pack", *J. Power Sources*, 272, pp. 404-414, 2014.
26. "Shortcut computation for the thermal management of a large air-cooled battery pack" Z. Liu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Liu, *Appl. Therm. Eng.*, 66, pp. 445-452, 2014.
27. G. Karimi, A.R. Dehghan, "Thermal Management Analysis of a Lithium-Ion Battery Pack using Flow Network Approach", *Int. J. Mech. Eng. Mechatron.*, 1, pp. 88-94, 2012.
28. T. Zhang, C. Gao, Q. Gao, G. Wang, M. Liu, Y. Guo, C. Xiao, Y.Y. Yan, "Status and development of electric vehicle integrated thermal management from BTM to HVAC" *Appl. Therm. Eng.*, 2015.
29. L.W. Jin, P.S. Lee, X.X. Kong, Y. Fan, S.K. Chou, "Ultra-thin minichannel LCP for EV battery thermal management", *Appl. Energy*, 113, pp. 1786-1794, 2014.
30. Y. Huo, Z. Rao, X. Liu, J. Zhao. *Energ*, "Investigation of power battery thermal management by using mini-channel cold plate", *Convers. Manage*, 89, pp. 387-395, 2015.
31. A. Jarrett, I.Y. Kim, "Design optimization of electric vehicle battery cooling plates for thermal performance", *J. Power Sources*, 196, pp. 10359-10368, 2011.
32. T.M. Bandhauer, S. Garimella, "Passive, internal thermal management system for batteries using microscale liquid vapor phase change", *Appl. Therm. Eng.*, 61 (2013), pp. 756-769
33. A. Jarrett, I.Y. Kim, "Influence of operating conditions on the optimum design of electric vehicle battery cooling plates". *J. Power Sources*, 245, pp. 644-655, 2014.
34. W. Tong, K. Somasundaram, E. Birgersson, A.S. Mujumdar, C. Yap, "Numerical investigation of water cooling for a lithium-ion bipolar battery pack", *Int. J. Therm. Sci.*, 94, pp. 259-269, 2015
35. N. Nieto, L. Diaz, J. Gastelurrutia, F. Blanco, J.C. Ramos, A. Rivas, "Novel thermal management system design methodology for power lithium-ion battery"., *J. Power Sources*, 272, pp. 291-302, 2014.
36. H. Hirano, T. Tajima, T. Hasegawa, T. Hasegawa, T. Sekiguchi, M. Uchino, "Boiling Liquid Battery Cooling for Electric Vehicle", *ITEC Asia-Pacific, IEE Conference* 2014.
37. R. Zhao, S. Zhang, J. Gu, J. Liu, S. Carkner, E. Lanoue, "An experimental study of lithium ion battery thermal management using flexible hydrogel films.", *J. Power Sources*, 255, pp. 29-36, 2014.
38. S. Al-Hallaj and J. R. Selman. J., "A novel thermal management system for electric vehicle batteries using phase change material", *Electrochem. Soc.*, 147 (9): 3231-3236, 2000.
39. S.A. Khateeb, S. Amiruddin, M.M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, "Thermal management of Li-ion battery with phase change material for electric scooters: experimental validation"., *J. Power Sources*, 142, pp. 345-353, 2005.

40. Alrashdan A, Mayyas AT, Al-Hallaj S., "Thermo-mechanical behaviors of the expanded graphite-phase change material matrix used for thermal management of Li-ion battery packs", *J Mater Process Technol* 2010;210:6.
41. Q. Wang, B. Jiang, Q.F. Xue, H.L. Sun, B. Li, H.M. Zou, Y.Y. Yan, "Experimental investigation on EV battery cooling and heating by heat pipes"., *Appl. Therm. Eng.* ,2014.
42. G. Burban, V. Ayel, A. Alexandre, P. Lagonotte, Y. Bertin, C. Romestant, "Experimental investigation of a pulsating heat pipe for hybrid vehicle applications"., *Appl. Therm. Eng.*, 50, pp. 94-103, 2013
43. Wu MS, Liu KH, Wang YY., Wan CC., "Heat dissipation design for lithium-ion batteries. ", *J.PowerSources*2002; 109:160–6
44. Shah, R. K., and London, A. L., "Laminar Flow Forced Convection in Ducts.", *Advances in Heat Transfer*. Academic, New York, Suppl. 1, 1978.
45. Stephan, P, "Fundamentals of heat transfer", In *VDI Heat Atlas*, 2nd ed., Springer, 2010.
46. Liu, D. and Yu, L. J., "Single-phase thermal transport of nanofluids in a minichannel.", *Heat Transf.*, vol.133, pp. 031009, 2011.
47. Thirumaleswar M., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer.", Pearson Education, p. 453, 2006.
48. Kakac, S., Shah, R. K., and Aung, W., *Handbook of Single-Phase Convective Heat Transfer*, New York: Wiley, 1987.

5 Abbreviazioni ed acronimi

A = area di passaggio [m^2]

c = concentrazione [$1/m^3$]

c_p = calore specifico [J/kgK]

D = diametro [m]

E_0 = Potenziale a circuito aperto (OCV)[V]

F = Costante di Faraday [$Cmol^{-1}$]

g = accelerazione gravitazionale [m/s^2]

H = Entalpia [J]

h = coefficiente di scambio termico [W/m^2K]

I = Intensità di corrente [A]

k = conducibilità termica [W/mK]

L = lunghezza [m]

LFP = Lithium Iron Phosphate

LTO = Lithium Titanate

M = massa [kg]

n = numero di elettroni

NMC = Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide

ΔP = perdite di carico [Pa]

\dot{Q} = Calore generato per unità di tempo [W]

r = velocità della reazione [s^{-1}]

ΔS = entropia [J]

S = superficie [W/Km^2]

SOC % = Stato di Carica

T = temperatura [K]

t = tempo [s]

$u = \text{volume } [m^3]$

$V = \text{Voltaggio della cella } [V]$

$W_p = \text{potenza di pompaggio } [W]$

Simboli Greci

$\alpha = \text{coefficiente di espansione termica}$

$\varepsilon = \text{costante dielettrica}$

$\mu = \text{viscosità cinematica } [Pa \cdot s]$

$\rho = \text{densità } [kg/m^3]$

$\sigma = \text{costante di Stefan – Boltzmann}$

$\nu = \text{viscosità dinamica } [CSt]$

Pedici

$a = \text{anodo}$

$bulk = \text{massa}$

$c = \text{catodo}$

$ebol = \text{ebollizione}$

$FP = \text{pour point}$

$i = \text{specie chimica } i - \text{esima}$

$irr = \text{irreversibile}$

$j = \text{specie molare } j - \text{esima}$

$PP = \text{pour point}$

$rev = \text{reversibile}$

$tot = \text{totale}$

Indici

$avg = \text{medio}$