

Modellazione elettro-termica di celle al litio

Michele Barbieri, Massimo Ceraolo, Giovanni Lutzemberger, Claudio Scarpelli *Università di Pisa*
Monica Giovannucci, Tommaso Pesso *Toyota Material Handling Manufacturing Italy*

In questo studio si propone un modello del comportamento di celle elettrochimiche al litio che associa a un modello elettrico consolidato un modello termico di una cella isolata dalle altre. Esso costituisce una buona base di partenza per l'individuazione di modelli di pacchi-batteria completi

Le batterie al litio sono accumulatori di energia oggi ampiamente usati sia in applicazioni stazionarie che a bordo di veicoli. La combinazione favorevole di importanti parametri quali la potenza specifica e l'energia specifica (entrambe sia per unità di massa che di volume), il numero di cicli nel corso della vita utile, e il costo che in anni recenti si è fortemente ridotto, le rende estremamente competitive rispetto ad altre chimiche, che sono state relegate negli anni ad un ruolo molto marginale [1]. Esse condividono però con altre chimiche la caratteristica di un comportamento estremamente non lineare e fortemente dipendente dalla temperatura; di conseguenza per esse come per le altre batterie chimiche, è molto complesso predirne il funzionamento, e per questo nel corso degli ultimi decenni sono stati presentati molti modelli elettrici e termici [2-3], anche da parte di qualcuno degli autori del presente articolo.

Le batterie elettrochimiche, usualmente denominate "pacchi batterie" per applicazioni industriali sono costituite da combinazioni serie-parallelo di

molte celle, per raggiungere un adeguato livello di potenza attraverso ragionevoli valori di tensione e corrente massime.

Pertanto, ogni pacco batteria è per molti versi modulare, in quanto il modello della singola cella è replicabile per tutte le celle che compongono il pacco.

Ciononostante, il passaggio dalla singola cella a un pacco batteria comporta molto di più che una semplice replicazione del modello di cella, in quanto possono svilupparsi differenze in stato di carica delle varie celle, e soprattutto in quanto le condizioni di dissipazione termica delle varie celle sono fra loro differenti in funzione della posizione della cella all'interno del pacco, anche se la sollecitazione in corrente per ognuna di esse fosse perfettamente identica.

Gli autori del presente studio, in parte provenienti dall'Università, in parte dall'industria, si sono posti il problema di determinare un modello combinato elettrico-termico di celle, da usare poi come base di partenza per lo sviluppo di modelli completi di pacchi batterie, proposto per la prima volta in [4]. Particolare attenzione è stata posta alla necessità di sviluppare modelli sufficientemente semplici, proprio perché da replicare poi molte volte all'interno di pacchi batterie, ma, ovviamente, anche sufficientemente accurati.

Un modello elettrico sufficientemente semplice

Il modello elettrico di partenza è un modello ormai molto consolidato in letteratura. Probabilmente la sua prima formulazione risale al 2000 [5], e proposta da uno degli autori del presente articolo per le celle al piombo, ma adatta ad altre celle elettrochimiche [6-7].

La derivazione di molti modelli dall'articolo citato è confermata anche dall'uso della terminologia per i parametri elettrici: R_0 , R_1 , C_1 , ecc. proposta per la prima volta in [5].

Una rappresentazione circuitale del modello proposto è mostrata nella parte sinistra della figura 1.

Nei casi pratici ci si limita ad un numero massimo di blocchi pari a R - C pari a 2; un loro numero maggiore di blocchi consentirebbe un'accuratezza migliore, ma renderebbe il modello di utilizzazione estremamente complessa.

La tensione rappresentata in figura come V_{OC} è la cosiddetta "tensione di circuito aperto" (o *Open-*

costante essa è pari al prodotto corrente di scarica per tempo; nel caso di corrente variabile all'integrale durante l'intervallo di scarica della corrente nel tempo.

La "temperatura" da cui dipendono i parametri del circuito di figura 1 è un'unica temperatura immaginata rappresentativa della mappa termica presente all'interno della cella. La accettabilità di questa ipotesi è discussa nel prossimo paragrafo.

Il fine principale di questo articolo consiste nell'abbinare al modello elettrico mostrato in figura 1 un modello termico, nel quale la generazione termica tenga conto anche delle dissipazioni presenti negli elementi resistivi rappresentati in detta fi-

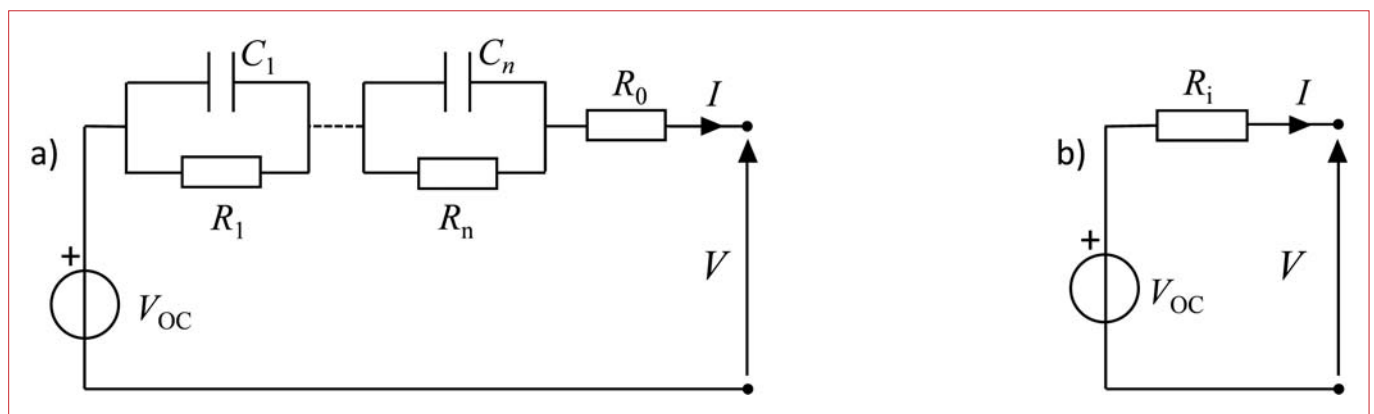


Figura 1
Circuiti equivalenti di cella elettrochimica

Circuit-Voltage in inglese), e questo spiega la scelta del pedice "oc" (*open circuit*). Essa è la tensione che si può misurare ai morsetti della cella quando la batteria è sconnessa da qualsiasi circuito esterno, e i transistori all'interno dei blocchi R - C si sono tutti esauriti. Si nota che per leggere questa tensione può essere in taluni casi necessario attendere addirittura alcune ore.

Occorre chiarire che il circuito in figura 1 è tempo-variante, in quanto tutti gli elementi presenti, forza elettromotrice, resistenze, capacità, sono in generale funzioni sia della temperatura della cella che dello *stato di carica* della cella o, equivalentemente, della carica internamente accumulata.

Lo stato di carica è definito in letteratura in tanti modi. Nel presente articolo si usa la seguente semplice definizione:

$$SOC(t) = 1 - \frac{Q_e}{C_n}$$

Essendo Q_e la carica estratta a partire da batteria completamente piena. Per scariche a corrente

figura. Tenendo conto della complessità dei modelli in figura 1 di ordine superiore a 0, considerando la dipendenza dei parametri sia dalla temperatura che dallo stato di carica, per il presente studio si è scelto di rinunciare alla dinamica elettrica, di usare quindi un numero di blocchi R - C pari a 0, come mostrato nella parte destra della figura 1. Ovviamente in tal caso sarà $R_i = R_0 + \dots + R_n$.

Un modello termico

La cella considerata per il presente studio è una cella con chimica NCA (*Nickel-Cobalto-Alluminio*) e geometria 18650¹.

Le piccole dimensioni della cella fanno presumere che sia adeguato caratterizzarla termicamente con un modello *del primo ordine*, dotato di un'unica temperatura interna, una capacità termica, una superficie di scambio termico con l'ambiente circostante.

¹ Il numero indica che la cella ha diametro 18 mm e lunghezza 65 mm. Non è chiara la ragione dello 0 finale, che pertanto viene omissso da alcuni autori.

Con maggior rigore possiamo valutare che l'applicabilità è solitamente accettata quanto il componente in studio abbia un numero di Biot B largamente inferiore a 1, ad esempio inferiore a 0,1:

$$B = 1 - \frac{h L_c}{\lambda} < 0,1$$

In questa formula:

- h è il coefficiente di convezione al confine fra le pareti dell'oggetto e l'aria circostante supposto uniforme;
- L_c , lunghezza caratteristica, pari al rapporto fra volume e superficie esterna (4 mm per le celle 18650);
- λ è la conducibilità termica della cella supposta uniforme.

La *ratio* del numero di Biot è che se il calore tende a muoversi all'interno del corpo molto più rapidamente di quanto la superficie sia in grado di smaltirlo. Se la condizione è verificata la temperatura può essere considerata uniforme nel corpo; quindi, questa ipotesi è tanto più valida quanto più è grande la conducibilità termica della cella e piccolo il suo coefficiente di convezione.

Per quanto riguarda la convezione, il modello realizzato fa riferimento all'oggetto in posizione orizzontale, con ampia superficie di scambio termico con l'aria circostante. Il setup sperimentale usato per effettuare le sperimentazioni si avvicina sufficientemente a questa condizione ideale.

In queste condizioni, precedenti studi di letteratura hanno mostrato che si può attribuire alla cella un valore $h = 20 \text{ W/m}^2\text{K}$. Anche per il coefficiente λ si può attribuire un valore sulla base di preesistenti studi, pari a $1 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ [8-9]. Con questi valori la condizione di Biot è soddisfatta e si può pertanto ritenere che un modello ad unica temperatura sia accettabile.

Una volta che si sia accettato il modello del primo ordine, le relative equazioni sono quelle classiche di un corpo dotato di una capacità termica all'interno del quale si produce calore (positivo o negativo) e che trasferisce questo calore all'esterno secondo la convezione applicata alla superficie del corpo stesso:

$$C_p \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \Delta Q = Q_{gen} - Q_{out}$$

In cui il ΔT è la variazione della temperatura della cella che si ha nell'intervallo di tempo Δt , Q_{gen} è la potenza termica generata dalla cella, Q_{out} quella trasmessa all'esterno dalle pareti della cella, C_p è la capacità termica della cella.

Le potenze termiche sono il calore generato rapportato al tempo e si misurano in watt. Se ad es. io produco con una piccola stufa in modo regolare una quantità di calore pari a 1.000 joule in 2 s, avrò una potenza termica $Q = 1.000/2 = 500 \text{ W}$.

Sia Q_{gen} che Q_{out} sono usualmente positive, il che significa che la cella produce del calore e ne trasmette una parte all'esterno; in taluni casi può succedere che del calore venga assorbito dalla cella attraverso le pareti (Q_{out} negativo) o addirittura che la reazione chimica nella cella assorba calore (tendendo quindi a raffreddarla, Q_{gen} negativo).

L'equazione qui sopra ci mostra come la potenza termica prodotta diminuita di quella che viene trasmessa all'ambiente esterno produce, se tale differenza è positiva, un incremento della temperatura della cella (altrimenti un decremento).

A sua volta la potenza termica Q_{out} trasmessa all'esterno è soggetta alla legge della convezione:

$$Q_{out} = h \cdot A \cdot (T - T_{amb})$$

In cui A è la superficie laterale della cella, T la sua temperatura e T_{amb} la temperatura dell'ambiente in cui essa è posta, quindi dell'aria a una certa distanza in modo che essa non sia condizionata dai moti convettivi in prossimità della cella, dovuti al transito di calore.

Resta da valutare quanto calore viene generato dalla cella durante il funzionamento, e la relazione che esiste fra esso e il modello circuitale di figura 1. In questo ci viene in aiuto la *legge di Bernardi*, ampiamente usata in letteratura [10], rappresentata dalle seguenti relazioni:

$$Q_{gen} = Q_{irr} + Q_{rev} \quad Q_{irr} = I \cdot (V_{oc} - V)$$

$$Q_{rev} = - I \cdot T \cdot \frac{dV_{oc}}{dT}$$

Il calore generato è quindi la somma di una quota dovuta alla parte irreversibile della relazione Q_{irr} e una parte reversibile Q_{rev} . La parte irreversibile coincide con la potenza termica dissipata nella resistenza R_i nella parte b) della figura 1, ed è quindi sempre positiva. Infatti:

$$I \cdot (V_{oc} - V) = I \cdot RI = RI^2$$

Il termine Q_{rev} contiene il fattore $\frac{dV_{oc}}{dT}$:

derivata della tensione di circuito aperto rispetto alla temperatura, che può essere calcolato semplice-

mente misurando la V_{oc} a due diverse temperature T_1 e T_2 , ad es. 20 °C e 40 °C e ponendo:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} \cong \frac{V_{oc}(T_2) - V_{oc}(T_1)}{T_2 - T_1}$$

Esso è quasi sempre positivo, e quindi durante la scarica (dove la corrente è positiva) Q_{rev} tende a raffreddare la cella. In questi casi, per scariche a correnti modeste, Q_{rev} può risultare prevalente rispetto a Q_{irr} e la batteria essere effettivamente soggetta a un (usualmente moderato) raffreddamento. Per particolari valori di SOC e di temperatura, però, $\frac{dV_{oc}}{dT}$ può essere negativo.

Prove sperimentali

Per verificare la validità del modello proposto sono state svolte prove sperimentali elettro-termiche in condizioni controllate, nel laboratorio batterie del DESTEC, di cui si mostra un'immagine in figura 2.

In pratica una cella è stata posta all'interno di una camera termostata, e soggetta a correnti di carica/scarica controllata, secondo lo schema di figura 3.

Come si vede, la temperatura della cella è misurata con una sonda incollata alla sua superficie (metallica, quindi termicamente conduttiva), mentre la temperatura ambiente T_{room} è posta in alto, molto distante dalla cella, per evitare di catturare lo strato limite di aria intorno alla cella.

Non è risultato possibile sospendere la cella con fili sottili, il che avrebbe realizzato condizioni di scambio termico meno dipendenti dal setup sperimentale, in quanto risulta necessario per la tipologia della cella pressare fortemente i reofori alle due superfici di base del cilindro che costituisce la cella.

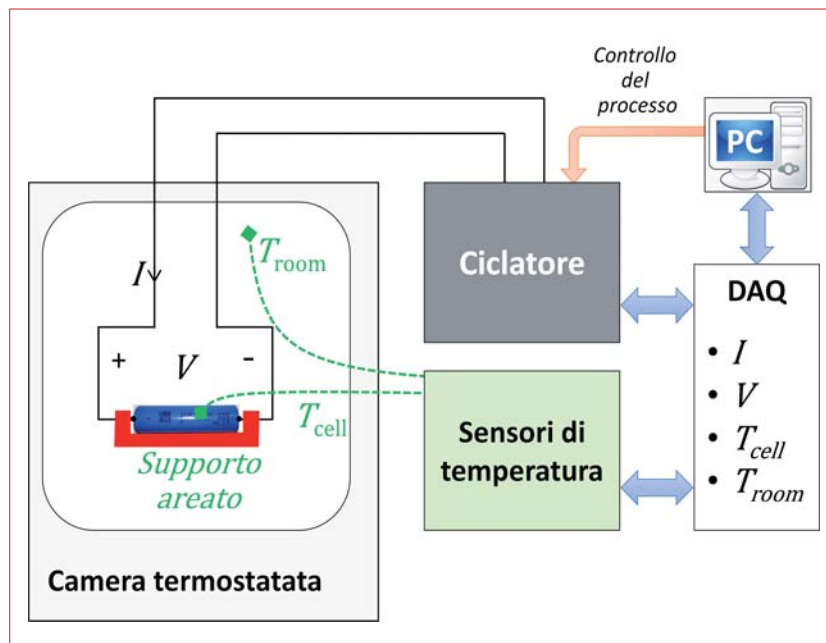


Figura 3

Setup sperimentale per prove termoelettriche della cella



Figura 2

Laboratorio batterie del DESTEC, Università di Pisa

Essa è alloggiata quindi all'interno di un apposito supporto (colorato di rosso in figura 3). Il supporto stesso è stato però forato nella sua base, per ridurre, per quanto possibile, l'impedimento ai moti convettivi dell'aria attorno alla cella che esso può portare. In figura 4 è possibile vedere la cella in questione (a) e il supporto utilizzato (b).

Utilizzando questo tipo di setup sono state effettuate delle prove sperimentali per verificare l'efficacia dei modelli proposti.

Un test particolarmente efficace per individuare tutti i parametri del modello della figura 1a, e quindi, a maggior ragione del circuito della figura 1b è quello che gli autori in molti precedenti studi hanno denominato *Multiple Step Test (MST)*: partendo da batteria completamente carica, si fanno delle scariche parziali a corrente costante, con un'intensità e durata scelte in modo da scaricare per ogni scarica parziale il 10% della carica disponibile; a ognuna delle scariche parziali si fa seguire un periodo di pausa, che consente di valutare il transitorio successivo alla scarica. Dallo studio di questo transitorio, per comparazione con analogo transitorio simulato nel circuito di figura 1a, si possono ottenere i valori dei parametri del circuito (per es., R_0 , R_1 , R_2 , C_1 , C_2) che minimizzano lo scarto fra il transitorio simulato e misurato (misurato come differenza fra le aree o con altri criteri), come mostrato anche in [7]. La situazione è illustrata in maniera qualitativa nella figura 5.

Qualora si voglia utilizzare per la cella il semplice modello della figura 1b, lo *step test* fornisce immediatamente sia la V_{oc} che la R_i , come illustrato nella medesima figura 5. In alternativa, il MST può essere uti-

lizzato per individuare solo la V_{oc} al variare del SOC, e ricavare poi R_i in funzione del SOC dal modello di figura 1, scrivendo:

$$R_i = \frac{V_{oc}(SOC) - V(SOC)}{I}$$

A tal fine si può procedere con una scarica della cella a corrente costante, con una corrente non troppo intensa in modo che i fenomeni dinamici, descritti dai blocchi R - C nella parte sinistra della figura 1 abbiano effetti trascurabili, il che è necessario per poter usare la formula appena riportata per il calcolo della R_i .

I risultati sperimentali dell'applicazione dell'MST alla cella in esame sono mostrati nelle figura 6 e figura 7. A sinistra sono riportati gli andamenti nel tempo relativi alla temperatura ambiente di 20 °C, a destra i valori relativi al modello di figura 1b valutati sui risultati sperimentali alle due temperature considerate (20 °C e 40 °C).

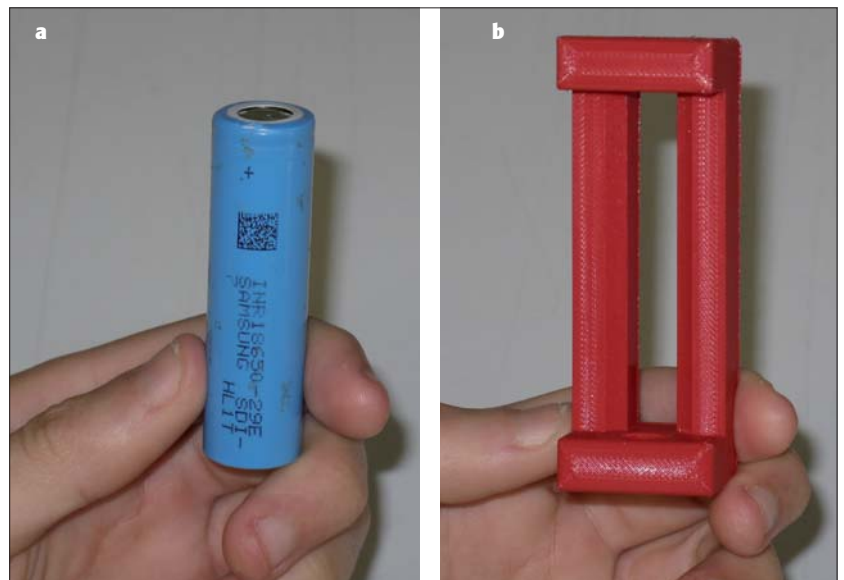


Figura 4
Fotografia della cella utilizzata **a** e del supporto **b**

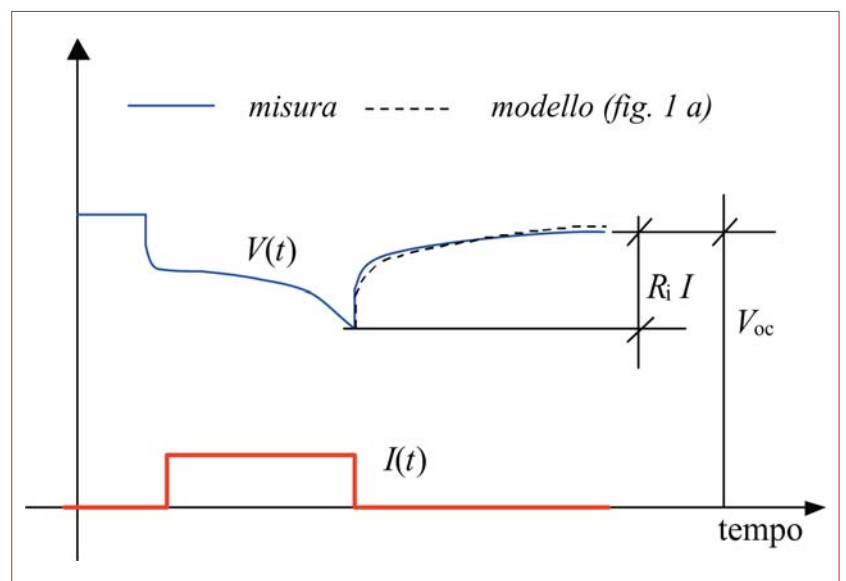


Figura 5 ▶

Andamento qualitativo di tensione e corrente per singolo step, ed esempio di comparazione con risultato del modello della figura 1

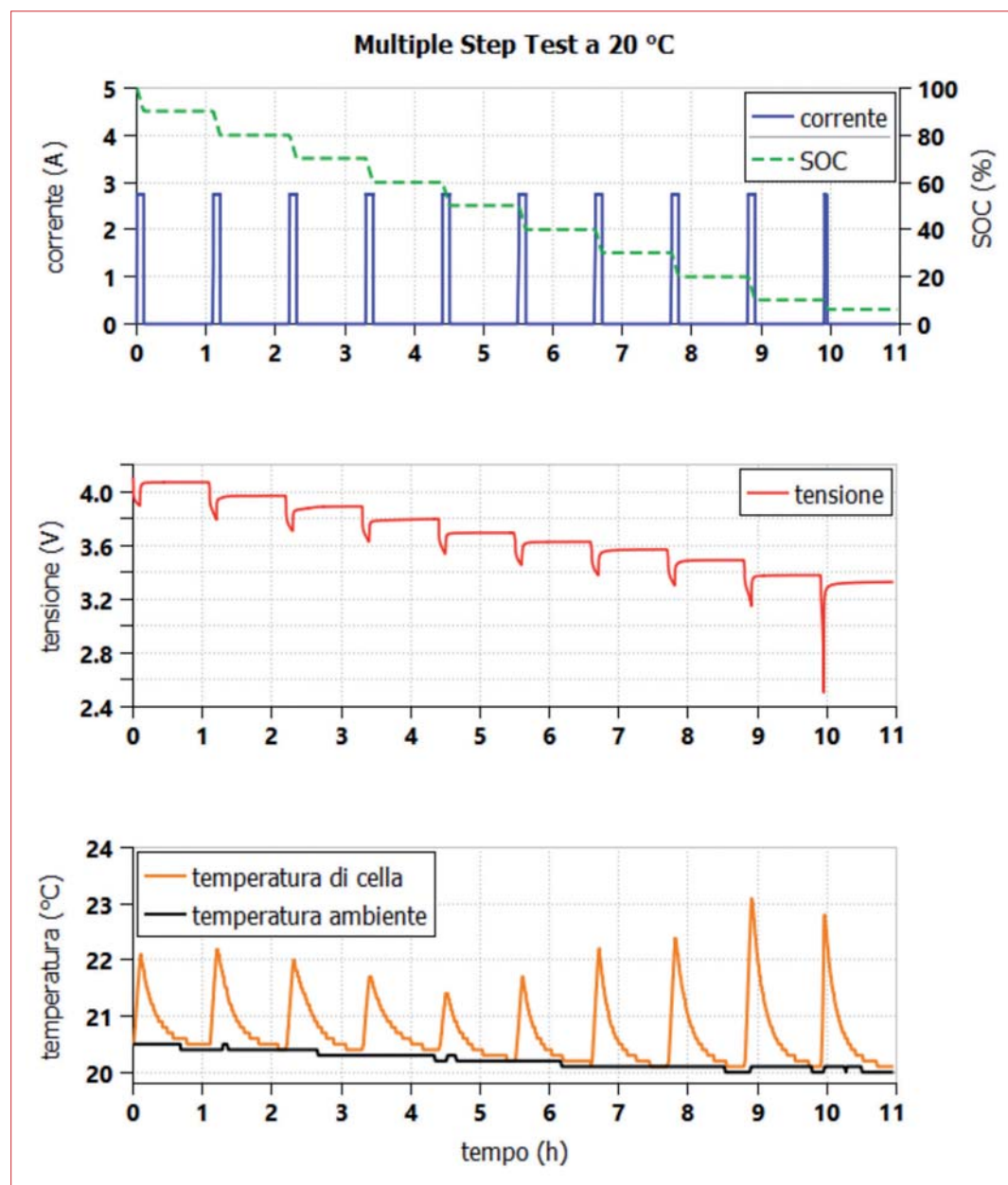
Come si vede, la durata della pausa alla fine di ogni gradino di scarica, pari a 1 h, è sufficiente a una piena stabilizzazione della tensione, e pertanto alla fine di ogni pausa si può leggere effettivamente V_{OC} , e stimare R_i secondo quanto specificato nella figura 5.

La resistenza interna R_i è evidentemente pari alla differenza fra la tensione misurata immediatamente prima dell'inizio della fine e all'inizio della pausa e dividendo tale differenza per la corrente di scarica prima della pausa.

Si osserva inoltre come la dipendenza della tensione di circuito aperto dalla temperatura non sia molto marcata, ed è stato pertanto necessario zoomare una parte delle curve per visualizzare le differenze. Ciononostante, questa diffe-

renza è importante in quanto il rapporto fra essa e la differenza di temperatura è importante per determinare la produzione (o assorbimento) di calore durante il funzionamento della cella, secondo la formula di Bernardi, discussa nel precedente paragrafo.

Una volta trovati così i parametri, si può valutare la rispondenza degli andamenti ottenibili simulando il modello di figura 1b con quelli sperimentali. Non ci si può attendere una grandissima precisione in quanto come più volte rammentato, tale modello è una versione molto semplificata del modello più realistico di figura 1a; tuttavia è possibile che la precisione ottenuta sia coerente con gli scopi della modellazione, che sono di avere un andamento rispondente della tensione (salvo i transitori du-



◀ **Figura 6**

Profili risultanti dal Multiple Step Test eseguito alla temperatura ambiente di 20 °C

rante le pause che per forza di cose sono assenti), e della temperatura di cella.

I confronti fra gli andamenti del modello e quelli sperimentali sono mostrati nella figura 8, con

riferimento alla temperatura di 20 °C. La parte a sinistra è relativa al medesimo MST usato per la calibrazione, la parte a destra ad un'altra prova, consistente in una scarica a corrente costante.

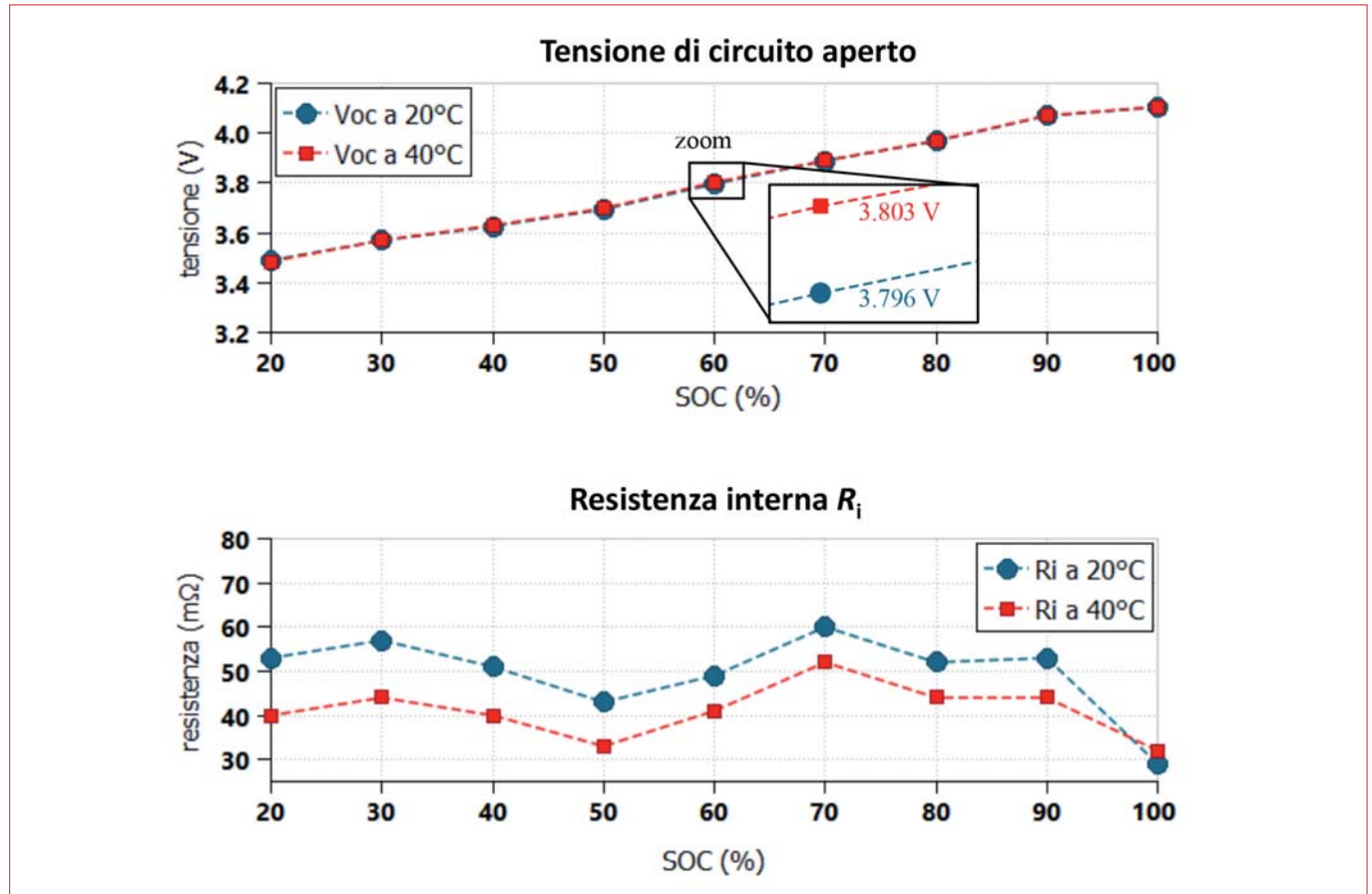


Figura 7

Risultati dell'applicazione del Multiple Step Test alla cella in esame: tensione di circuito aperto e resistenza interna in funzione del SOC e delle temperature

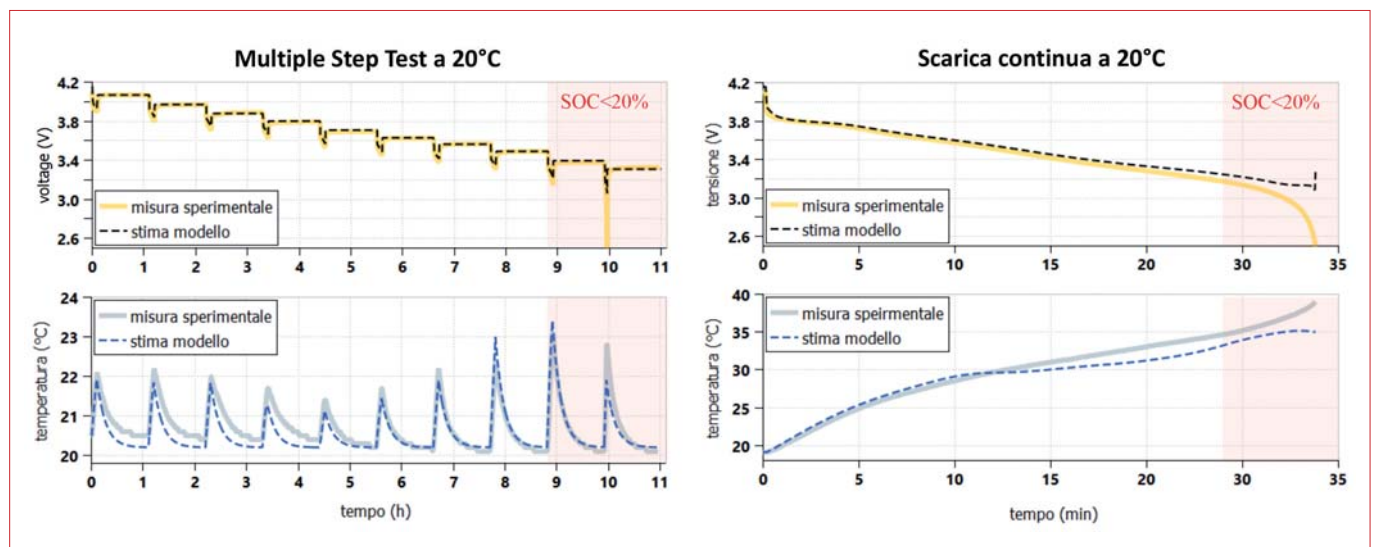


Figura 8

Confronto fra i risultati dei test e delle simulazioni

Il raffronto fra modellazione e risultati sperimentali è ampiamente soddisfacente, tenuto conto della notevole semplificazione fatta sulla struttura del modello. Si riporta che, considerando l'intervallo di lavoro tipico delle batterie al litio contenuto nel range di SOC che va dal 100 al 20%, l'errore massimo che il modello compie sulla tensione di cella è pari a 80 mV, mentre l'errore massimo compiuto sulla sua temperatura è pari a 2 °C.

Ovviamente questo è solo un primo passo in quanto le motivazioni che portano alla definizione di modelli combinati elettro-termici di celle elettrochimiche consistono nell'arrivare a definire il comportamento termico di interi pacchi batterie, che possono essere composti anche da centinaia o migliaia di celle, ad esempio all'interno dei veicoli elettrici.

Il modello proposto è pertanto un "mattoncino", da combinare all'interno di altri mattoncini simili per definire il comportamento dei "moduli", che contengono singole celle in un unico involucro meccanico, e dei pacchi batterie, che sono realizzati collegando fra di loro (elettricamente e termicamente) più moduli.

La conoscenza di un buon modello che consenta di individuare la generazione termica all'interno delle singole celle, integrata con tutte le connessioni elettriche e termiche per realizzare il pacco batteria, può consentire un efficace dimensionamento termico del pacco bat-

teria, che è di fondamentale importanza in particolare nella progettazione dei veicoli elettrici.

Conclusioni

Questo studio si proponeva la valutazione di un modello sia termico sia elettrico di celle elettrochimiche al litio, il più possibile semplice, in modo che esso possa poi essere integrato in un modello complessivo di un intero pacco batterie.

Uno degli obiettivi era valutare se fosse possibile utilizzare un modello che trascurasse la dinamica elettrica della cella, senza eccessiva riduzione della qualità dei risultati. Questo obiettivo è stato raggiunto, in quanto il modello, dotato di sue sole costanti di tempo (la carica accumulata e la temperatura supposta uniforme), risponde in maniera accettabile e fornisce risultati sufficientemente prossimi a quelli sperimentali.

Lo studio è stato svolto su celle di tipo 18650 con chimica NCA (Nickel-Cobalto-Alluminio). Si ritiene che esso possa essere efficacemente utilizzato anche per altre chimiche su celle con medesima geometria. È da verificare la precisione che il medesimo approccio può comportare con celle di maggiori dimensioni: infatti per esse può essere eccessivamente semplificativo considerare la cella come caratterizzata da un'unica temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Liu, Z. Wei, W. He, J. Zhao: Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review, *Energy Conversion and Management*, vol. 150, 2017, pp. 304-330.
- [2] M. Ceraolo, G. Lutzemberger, D. Poli, C. Scarpelli: Luenberger-based State-Of-Charge evaluation and experimental validation with lithium cells, *Journal of Energy Storage*, vol. 30, 2020, 101534.
- [3] S. Basu, K.S. Hariharan, S.M. Kolake, T. Song, D. Kee Sohn, T. Yeo: Coupled electrochemical thermal modelling of a novel Li-ion battery pack thermal management system, *Applied Energy*, vol. 181, 2016, pp. 1-13.
- [4] M. Barbieri, M. Ceraolo, G. Lutzemberger, C. Scarpelli, T. Pessa, M. Giovannucci: Simplified Electro-Thermal Model For Lithium Cells Based On Experimental Tests, *AEIT International Conference of Electrical and Electronic Technologies for Automotive*, 2020, pp. 1-6.
- [5] M. Ceraolo: New Dynamical Models of Lead-Acid Batteries, *IEEE Transactions on Power Systems*, vol. 15, n. 4, novembre 2000, pp. 1184-1190, ISSN 0885-8950.
- [6] M. Ceraolo, C. Miulli: A Dynamic Model of Nickel-Zinc Batteries, *Electric Vehicle Symposium (EVS.19)*, Busan (Korea), 19-23 ottobre 2002, paper P7D01_182.pdf.
- [7] M. Ceraolo, H. Gazzarri, T. Huria, R. Jackey: High Fidelity Electrical Model with Thermal Dependence for Characterization and Simulation of High Power Lithium Battery Cells, *IEEE International Electric Vehicle Conference*, Greenville, South Carolina USA, 4-8 marzo 2012.
- [8] L. Guangming & Ouyang, Minggao & Lu, Languang & Jianqiu, Li & Han, Xuebing: Analysis of the heat generation of lithium-ion battery during charging and discharging considering different influencing factors, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 116.
- [9] W. Wu, X. Xiao, X. Huang: The effect of battery design parameters on heat generation and utilization in a Li-ion cell, *Electrochimica Acta*, vol. 83, 2012, pp. 227-240.
- [10] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman: A General Energy Balance for Battery Systems, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, n. 1, 1985.