

# I segreti delle batterie al litio e le nuove soluzioni Panasonic

di Simone Saile, Product Manager, Panasonic Industry Europe GmbH

Rispetto ad altre batterie usate frequentemente, le batterie agli ioni di litio sono note per avere un'alta densità di energia e potenza, una lunga durata ed una composizione di materiali che inquinano poco. Il litio è il metallo più leggero nella tavola periodica degli elementi (massa atomica di 6,941 g/mol, densità di 0,53 g/cm<sup>3</sup>) e ha il più grande potenziale elettrochimico di tutti i metalli (3,0 V rispetto all'elettrodo di idrogeno standard). L'elevata capacità elettrica risultante e le alte tensioni delle celle che possono essere raggiunte in combinazione con diversi materiali catodici lo rendono il materiale ideale per elettrodi per i dispositivi ad accumulo di energia chimica. Come tali, le batterie al litio sono sempre più utilizzate in tutti gli ambiti della vita quotidiana. Esse vengono principalmente utilizzate come un alimentatore autonomo indipendente dalla rete e come batterie tampone per i dispositivi elettronici. In particolare, il boom dei piccoli dispositivi elettronici mobili (smartphone, notebook, fotocamere e strumenti, ecc.) ha portato alla loro diffusione su larga scala. Tuttavia, le batterie al litio vengono sempre più utilizzate nel segmento dei veicoli di dimensioni ridotte. Attualmente la crescita nell'uso di batterie al litio nell'industria automobilistica (ad esempio drivetrain ibridi e trasmissioni elettriche ad alta tensione, ecc.) è a dir poco fenomenale. Ad esempio, il governo tedesco ha annunciato il suo obiettivo di aumentare il numero di veicoli elettrici portandolo a 6 milioni entro il 2025, un'azione che deve andare di pari passo con un ulteriore sviluppo del sistema di batterie al litio. Nella fattispecie, l'idoneità di un dispositivo elettromeccanico di accumulo di energia per l'uso all'interno di veicoli elettrici dipende da una serie di aspetti tecnici, economici ed ecologici. A tal proposito, l'Advanced Battery Consortium degli Stati Uniti (USABC) ha identificato la sicurezza e la durata di servizio, oltre alla densità energetica, come indicatori chiave per stabilire gli obiettivi di sviluppo della batteria e misurare i progressi compiuti. Inoltre, nell'industria automobilistica sono state stabilite delle specifiche relative ai sistemi di batterie: si richiedono soluzioni economiche con alta potenza e densità di energia, il che limita notevolmente il sovraccarico volumetrico e gravimetrico utilizzabile, disponibile per la progettazione della batteria e la gestione termica.

L'uso di batterie al litio nell'industria automobilistica è condizionato dai problemi legati alla sicurezza termica a causa della loro alta capacità, in particolare nell'elevato collegamento in serie. Il motivo è che le batterie al litio possono essere utilizzate solo entro un intervallo operativo chiaramente definito da temperatura e tensione. Al di fuori di tale intervallo, l'uso delle batterie al litio può portare rapidamente a una riduzione delle prestazioni, oltre a rischi per la sicurezza (basti pensare agli incendi della batteria Dreamliner nel 2013 o quando HP ha dovuto nuovamente richiamare oltre 100.000 notebook a causa di gravi rischi di incendio all'inizio del 2017). In considerazione delle istruzioni fornite dalla maggior parte dei produttori di batterie, gli intervalli di temperatura sicuri per le attuali batterie al litio per autoveicoli (grafene/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o abbreviato a C/LMO, C/LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> oppure C/NCM, C/LiFePO<sub>4</sub> o C/LFP, C/LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> oppure C/NCA) sono i seguenti: scarica a -20 °C a +55 °C e carica a 0 °C a +45 °C. Per batterie agli ioni di litio con K<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> o elettrodo negativo LTO, il valore di bassa temperatura è -30 °C. La tensione operativa delle batterie agli ioni di litio è normalmente compresa tra 1,5 V e 4,2 V, (C/LCO, C/NCA, C/NCM e C/LMO tra 2,5 V e 4,2 V, per LTO/LMO a 1,5 V a 2,7 V e per C/LFP tra 2,0 V e 3,7 V). All'aumentare della temperatura, le batterie al litio reagiscono aumentando la pressione nella cella, emettendo gas infiammabili e incendiando la

cella, culminando in un circolo vizioso e auto-rinforzante secondo il quale la batteria si brucia con modalità esplosiva (fuga termica). Di conseguenza, l'uso di alte temperature diviene problematico e comporta danni e guasti.

- *+70 °C: Auto-riscaldamento dell'anodo di grafite e degli elettroliti. I componenti a basso punto di ebollizione negli elettroliti iniziano a vaporizzare a 80 °C e portano a un accumulo di pressione che può causare lo scoppio della cella.*
- *+130 °C: Il separatore in PE, PP o PE/PP usura i pori (spegnimento). Il separatore si scioglie, si genera un ulteriore riscaldamento a causa del cortocircuito, con un aumento automatico della temperatura*
- *+250 °C: I materiali catodici reagiscono esotermicamente con gli elettroliti (decomposizione). Aumento della pressione nella cella a causa della vaporizzazione e dei gas di decomposizione. Rigonfiamento della sede della cella e potenziale apertura (i gas di decomposizione che fuoriescono sono infiammabili). Alcuni materiali catodici si decompongono spontaneamente già a temperature inferiori a + 200 °C ed emettono calore e ossigeno in una reazione esotermica, che può portare a fenomeni di instabilità termica.*
- *+600 °C: I materiali catodici si decompongono e la loro struttura cristallina viene alterata. Rilascio di ossigeno. La cella si incendia in un breve periodo di tempo. Fuga termica.*
- *+660 °C: Fusione del collettore di corrente in alluminio (catodo). Rilascio di grafite con potenziale pericolo dovuto all'esplosione di polveri. Ulteriore aumento delle temperature alle quali il foglio di alluminio dell'elettrodo positivo inizia a bruciare (bruciatura del metallo).*

Per quanto riguarda la gestione termica, le batterie di trazione sono soggette a un'ampia gamma di condizioni operative. Pertanto, la variazione delle temperature esterne rappresenta una grande sfida per la gestione termica e non può essere paragonata alle condizioni in cui le batterie al litio vengono utilizzate nell'elettronica di consumo. Ad esempio, la capacità utilizzabile viene ridotta nelle giornate fredde, in quanto la tensione limite viene raggiunta prima e ciò riduce il raggio d'azione del veicolo. Un'altra sfida è la durata di vita garantita, che deve essere definita da otto a dieci anni per l'industria automobilistica. Ciò è strettamente connesso alla gestione termica del sistema di batterie. La velocità di invecchiamento della cella dipende dalla temperatura e si manifesta sotto forma di declino della capacità e di aumento della resistenza interna. In quanto tale, la condizione di fine vita viene definita in modo specifico a seconda dell'applicazione e si configura quando si raggiunge l'80% della capacità originale e/o quando la resistenza interna viene raddoppiata. La velocità di invecchiamento a temperature superiori all'intervallo ottimale può essere calcolata approssimativamente utilizzando l'equazione di Arrhenius: per ogni aumento di temperatura di 10K, la durata della cella si dimezza. Va quindi sottolineato che non solo la temperatura media delle cellule, ma anche il gradiente di temperatura all'interno di una cella e tra le celle è fondamentale. È stato dimostrato che la distribuzione non uniforme del calore contribuisce all'invecchiamento precoce e alla riduzione della capacità creando "hotspot" locali. Le differenze di temperatura tra le celle fanno sì che le cellule invecchino a velocità diverse: in una catena di celle collegate in una serie, la cella più debole riduce la durata del sistema. Pertanto, si devono prendere in considerazione sia la temperatura media che le differenze di temperatura nel sistema di gestione termica della batteria (BTMS). Sostanzialmente, la situazione ideale consiste nell'aver una distribuzione della temperatura uniforme e coerente nel sistema di batterie.

Lo studio "Omogeneizzazione spaziale e temporale della batteria in un modulo di batteria a celle a carica di ioni di litio per autoveicoli" [Gepp, Lorentz, März, Geffray & Guyon, 2017] pubblicato di recente dall'Istituto Fraunhofer per i sistemi integrati e la tecnologia dei dispositivi IISB (Erlangen) ha affrontato questo problema. "Esiste una tendenza chiaramente identificabile: la densità energetica delle celle agli ioni di litio aumenterà continuamente, per cui la gamma di veicoli elettrici a batteria verrà migliorata nel prossimo futuro. Tuttavia, all'aumentare la quantità di energia, aumentano anche i rischi. Di conseguenza, ciò significa che gli aspetti relativi alla sicurezza diventeranno sempre più importanti e se ne dovrà tenere sempre più conto nel processo di progettazione. Ed è qui che, per noi, i materiali termici sono diventati particolarmente interessanti al fine di fornire un'alternativa economicamente fattibile alle costose soluzioni di gestione del raffreddamento", spiega Markus Gepp, che ha guidato lo studio e le cui scoperte verranno esaminate in maggiore dettaglio qui di seguito.

L'aspetto interessante del suo approccio è l'ottimizzazione della gestione termica, attraverso l'integrazione di nuovi materiali e, quindi, anche la notevole riduzione delle dimensioni e del volume. La struttura del modulo di progettazione BTM presentato viene descritta nella Fig. 1, che riflette una vista in sezione dall'alto:

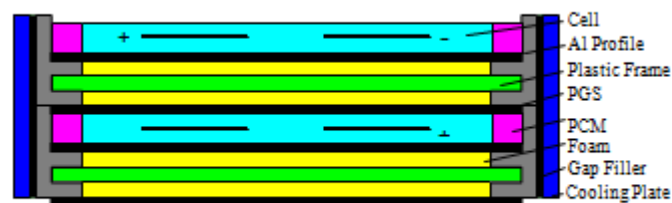


Fig. 1: Concept of the module in cross section view

Inoltre, come distributore di calore è stato utilizzato un foglio di grafite pirolitica (PGS), ovvero un nuovo foglio di grafite ultraleggero sviluppato da **Panasonic**, la cui conducibilità termica è cinque volte superiore a quella del rame. I fogli di grafite pirolitica sono incollati direttamente su e completamente a filo con le superfici della cella e legati con PCM e profili metallici utilizzando adesivi flessibili e termicamente conduttivi. Il materiale a cambiamento di fase a base di elastomero è impostato in modo tale che, a causa del suo ulteriore assorbimento di calore latente, esso agisca da tampone nell'intervallo di temperatura operativa superiore delle celle. Come tale, esso è collegato termicamente in parallelo al percorso di calore tra celle e piastre di raffreddamento, per cui il percorso non viene interrotto. I profili in alluminio sono progettati come inserti sagomati per il quadro in plastica colata ed offrono stabilità meccanica e un'interfaccia termica con le piastre di raffreddamento. Le piastre commerciali di raffreddamento dei fluidi sono legate con riempitivi comprimibili al fine di compensare le tolleranze geometriche e produttive, per cui è possibile eliminare i vuoti d'aria. Tutte le celle sono collegate in serie mediante saldatura ad ultrasuoni. Il vantaggio di questo tipo di progettazione è che il processo di produzione diviene economicamente conveniente anche per piccole quantità. La Fig. 2 mostra il prototipo assemblato.



Fig. 2: Battery module prototype

La progettazione termica del modulo della batteria è stata sviluppata in stretta collaborazione con diversi partner industriali ed essa si basa sull'integrazione e l'interazione di soluzioni di materiali termici. Nella Fig. 3 sono visibili i quadri con i componenti integrati.



Fig. 3: Frame including PGS foil and PCM inlays

Quando si è arrivati all'implementazione, è stata presa rapidamente la decisione di incorporare il **PGS di Panasonic**, che Gepp spiega come segue: "Inizialmente abbiamo lavorato con un modulo di celle a sacchetto con piastre di raffreddamento fisse in grafite. Tuttavia, PGS ha poi attirato la nostra attenzione a causa della sua bassa densità di materiale di  $70\mu\text{m}$ , flessibilità/stabilità del ciclo di flessione e alta conducibilità di  $1.000\text{ W/m.K}$ . Inoltre, il foglio potrebbe essere collegato direttamente alla cella a sacchetto senza ulteriori procedure, garantendo così una bassa resistenza termica di contatto. Inoltre, il problema dell'aumento del volume delle celle, che si verifica sia all'interno di un ciclo di carica che durante la vita operativa, potrebbe essere compensato dai fogli flessibili attraverso le pieghe di rilievo corrispondenti in combinazione con le schiume". I risultati della progettazione parlano da soli e possono essere elencati utilizzando i seguenti tre criteri:

- Il grado di omogeneizzazione spaziale, che può essere definito in base alla differenza di temperatura massima misurata tra le celle.

- Il grado di omogeneizzazione temporale, che è determinato attraverso la massima resistenza termica e quindi è in riferimento al rapporto di aumento di potenza/dissipazione di potenza massima.
- Il sovraccarico, misurato e dichiarato in termini di peso e volume, rende quindi la progettazione meccanica quantificabile e comparabile indipendentemente dalle celle.

Omogeneizzazione della temperatura spaziale:

Come ciclo di collaudo viene creata una corrente di carica di 50 A (2C) con una caduta di corrente di 10 A a 48 V e una corrente di scarica di 130 A (5C) con una caduta di corrente a 35 V (Fig. 4). La temperatura iniziale, la temperatura ambiente e la temperatura del liquido di raffreddamento sono impostate su 20 °C.

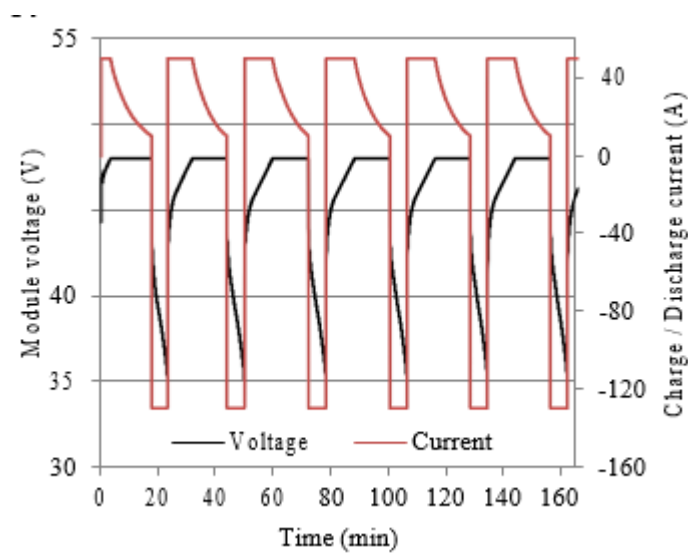


Fig. 4: Ciclo di carico elettrico

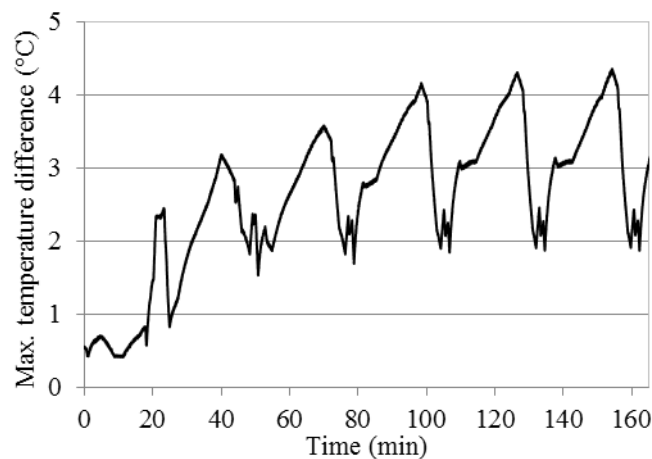


Figura 5: la differenza di temperatura massima tra la cella più calda e quella più fredda

La Fig. 5 mostra la differenza di temperatura massima tra la cella più calda e quella più fredda con un picco di 4,3 °C. Questo valore relativamente basso si ottiene perché le celle hanno una buona connessione termica grazie ai fogli di grafite ma allo stesso tempo sono isolate termicamente l'una dall'altra dai quadri. Di conseguenza, il gradiente massimo tra le celle calde centrali e quelle fredde esterne potrebbe quindi essere ridotto.

### Massima resistenza termica

Per calcolare la massima resistenza termica è necessario conoscere l'aumento massimo della temperatura e la perdita di potenza dissipata quando il sistema si trova in uno stato stazionario. A tal fine, il modulo raffreddato a liquido viene continuamente fatto circolare all'interno di una camera di temperatura isolata in modo da ottenere una dissipazione del calore quasi costante fino al raggiungimento dello stato stazionario. Vengono misurate le temperature delle celle e delle piastre di raffreddamento. L'uscita termica estrapolata può essere determinata dalla portata e dall'aumento di temperatura del liquido di raffreddamento. Una portata ridotta comporta un maggiore aumento della temperatura del liquido di raffreddamento e migliora quindi la precisione della misurazione. Il risultato registrato è una massima resistenza termica di 0,12 K / W tra le celle e il refrigerante, il che significa un aumento di temperatura di 0,12 °C per watt di perdita di potenza che si verifica nelle celle.

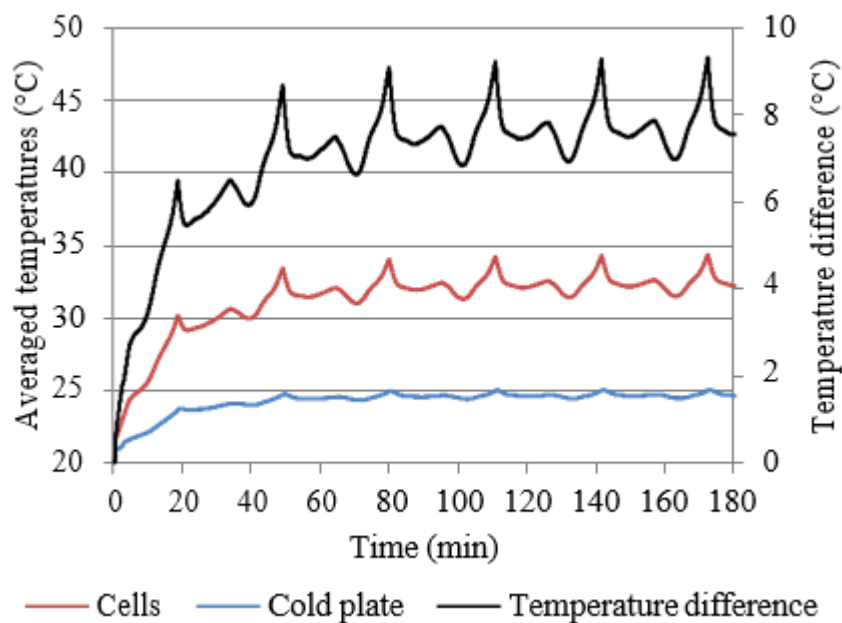


Fig. 6: Temperature medie delle celle e delle piastre di raffreddamento

## Valutazione del sovraccarico e specifiche

I sovraccarichi gravimetrici e volumetrici si riferiscono al peso e al volume della cella come elencato nella Tabella 1.

<b>Mechanical specifications</b>	
Max. dimensions LxWxH (mm <sup>3</sup> )	174.3 x 185.5 x 243.7
Module weight (kg)	11.15
Module volume (L)	7.88
Gravimetric overhead	40% (25% less than state of the art*)
Volumetric overhead	65% (10% less than state of the art*)
<b>Electrical specifications</b>	
Configuration	12s1p
Nominal capacity (Ah)	25.9
Nominal voltage (V)	44.4
Max continuous current rate	6C
<b>Thermal specifications</b>	
Temperature range (°C)	-30 ... +45
Conductivity PGS (W/m.K)	1000
Conductivity gap filler (W/m.K)	4 (through-plane)
Conductivity glue (W/m.K)	2 ± 0.2
Conductivity PCM (W/m.K)	1.5 (ASTM D5930-9)
Sensitive heat of incl. PCM (kJ/K)	1.85
Sensitive heat of incl. cells (kJ/K)	5.65
Latent heat of incl. PCM (kJ)	70
Melting range PCM (°C)	40 (35 ... 55)
* compared to Opel Ampera battery module, LG Chem pouch cells, liquid cooled, market launch 2012	
Tab. 1: Mechanical, electrical and thermal specifications	

Il modulo batteria Vauxhall Ampera con celle a sacchetto comparabili di LG Chem viene utilizzato come riferimento. Grazie al design del quadro con fogli di grafite sottili e leggeri di Panasonic come distributori di calore, nonostante l'integrazione di materiale aggiuntivo di cambiamento di fase, il sovraccarico potrebbe essere ridotto in termini di peso del 25% e in termini di volume del 10%.

### Riepilogo

Grazie alla misurazione di un prototipo, questo studio è stato in grado di dimostrare come, combinando e adattando diversi materiali, la gestione termica possa essere ottimizzata con un impatto sulla durata e sulla sicurezza del modulo batteria. Il modulo batteria presentato è stato costruito, assemblato e testato al fine di dimostrare le misure per l'omogeneizzazione della temperatura spaziale e temporale. Come tali, le convenzionali piastre di raffreddamento in alluminio sono state sostituite con i fogli di grafite (PGS) sottili e leggeri di **Panasonic**. I nuovi tamponi riempitivi a base di elastomero e gli inserti in PCM a base di elastomero comprimibili pressofusi sono stati sviluppati e integrati nel sistema e collegati con adesivo flessibile e termoconduttivo. Le misure registrate hanno mostrato una differenza di temperatura massima tra le celle di 4,3 °C in un ciclo continuo con corrente di scarica massima consentita, una resistenza termica massima di 0,12 K / W a livello di modulo e un ridotto sovraccarico gravimetrico e volumetrico.