

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MODENA E REGGIO EMILIA

Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari"

---

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria del Veicolo

**Analisi e simulazione del *Thermal Runaway*  
nelle batterie agli ioni di litio:  
Modelli multi-scala e strategie di mitigazione**

**Relatore:**

Prof. Stefano Fontanesi

**Laureando:**

Lorenzo Valeriani

**Correlatori:**

Ing. Giuseppe Cicalese

Ing. Luca Reina

**Anno Accademico 2024/2025**



---

# Abstract

Questa tesi si focalizza sul fenomeno del *Thermal Runaway*, un evento critico ed estremamente pericoloso che può verificarsi nelle batterie agli ioni di litio, caratterizzato da una fuga incontrollata di calore generato all'interno della cella, che può condurre a eventi di natura esplosiva.

Il lavoro si basa sullo studio dei meccanismi fisici e chimici alla base della generazione del *Thermal Runaway*, con particolare attenzione ai processi di accumulo e propagazione del calore all'interno della batteria. In questo contesto, il fenomeno viene dapprima analizzato dal punto di vista teorico e successivamente modellato mediante approcci di diversa complessità.

In particolare, è stato sviluppato inizialmente un modello zero-dimensionale utilizzando il linguaggio *Python*, al fine di descrivere l'evoluzione globale del bilancio energetico della cella. Sulla base dei risultati ottenuti dallo 0D è stato successivamente sviluppato un modello tridimensionale, con l'ausilio del *software* commerciale *Simcenter Star-CCM+*, in modo da poter rappresentare in maniera più accurata la distribuzione spaziale della temperatura.

L'obiettivo del presente lavoro consiste nella ricerca e nella successiva implementazione di una strategia di raffreddamento che permetta di mitigare o evitare il fenomeno del *Thermal Runaway*. Una volta implementata la strategia, la curva di temperatura che ne risulta viene messa a confronto con il test sperimentale utilizzato come riferimento.

I risultati evidenziano una buona concordanza con i dati sperimentali, confermando l'efficacia del modello nel riprodurre il comportamento termico della batteria, con e senza la strategia di raffreddamento.



# Indice

Abstract	iii
Elenco delle figure	ix
Elenco delle tabelle	xi
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2 Celle agli ioni di litio</b>	<b>7</b>
2.1 Vantaggi e svantaggi . . . . .	9
2.2 Componenti . . . . .	11
2.2.1 Elettrodo negativo . . . . .	11
2.2.2 Elettrodo positivo . . . . .	12
2.2.3 Elettrolita . . . . .	13
2.2.4 Separatore . . . . .	14
2.3 Funzionamento . . . . .	15
2.3.1 Formazione . . . . .	16
2.4 Tipologie di celle . . . . .	17
2.5 Modalità di guasto . . . . .	18
2.5.1 Invecchiamento . . . . .	19
2.5.2 Condizioni operative incontrollate e abusi . . . . .	21
2.5.3 <i>Thermal Runaway</i> . . . . .	22
<b>3 Modello 0D del <i>Thermal Runaway</i></b>	<b>25</b>
3.1 Modellazione della cinetica chimica . . . . .	26
3.2 Strategia di raffreddamento . . . . .	36
<b>4 Modello 3D del <i>Thermal Runaway</i></b>	<b>51</b>
4.1 Geometria . . . . .	52
4.2 <i>Mesh</i> . . . . .	52

---

4.3	Modelli fisici e condizioni al contorno . . . . .	54
4.4	Solutore . . . . .	56
4.5	<i>Thermal Runaway Heat Release Model</i> . . . . .	60
4.6	Risultati . . . . .	61
4.6.1	Confronto con i dati sperimentali . . . . .	62
4.6.2	Confronto tra diverse geometrie . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>71</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>75</b>





# Elenco delle figure

1.1	Confronto energetico tra le varie tipologie di celle [5] . . . . .	2
1.2	Disponibilità dei vari elementi sulla Terra [5] . . . . .	3
2.1	Sezione schematica delle componenti di una batteria [5] . . . . .	7
2.2	Potenziali di alcune tipiche semi-reazioni [5] . . . . .	9
2.3	Intercalazione del litio tra gli strati di grafene [5] . . . . .	11
2.4	Strutture atomiche 2D, 3D e 1D rispettivamente [5] . . . . .	13
2.5	Struttura micro-porosa del separatore [5] . . . . .	14
2.6	Rappresentazione schematica del processo di intercalazione [6] . . . . .	15
2.7	Batterie cilindriche, prismatiche e <i>pouch</i> [5] . . . . .	17
2.8	Strutture di tipo <i>wound</i> e <i>stacked</i> [5] . . . . .	18
2.9	Formazione delle strutture dendritiche sull'elettrodo [7] . . . . .	20
2.10	Grafico delle reazioni che avvengono durante il TR [10] . . . . .	24
3.1	<i>Reaction rate</i> in funzione della temperatura [11] . . . . .	27
3.2	Confronto tra il modello e l' <i>oven150</i> . . . . .	34
3.3	Andamento delle concentrazioni . . . . .	35
3.4	Schema del <i>set-up</i> dell'esperimento [16] . . . . .	37
3.5	Risultati del test senza raffreddamento [16] . . . . .	39
3.6	Risultati del test con raffreddamento applicato [16] . . . . .	40
3.7	Andamento ad "S" del coefficiente $h_c$ . . . . .	43
3.8	Profili di temperatura . . . . .	44
3.9	Andamento delle concentrazioni . . . . .	45

3.10	Profili di temperatura in caso di TR . . . . .	46
3.11	Profili di temperatura con raffreddamento applicato . . . . .	47
3.12	Andamento delle concentrazioni in caso di TR nel modello . . . . .	48
3.13	Andamento delle concentrazioni con raffreddamento applicato . . . . .	49
4.1	Geometria di riferimento nel modello 3D . . . . .	52
4.2	<i>Mesh</i> utilizzata nel modello 3D . . . . .	53
4.3	Modelli fisici utilizzati nel modello 3D . . . . .	54
4.4	Conducibilità termica . . . . .	55
4.5	Curva di TR con <i>time-step</i> di 1 [s] . . . . .	57
4.6	Curva di TR con <i>time-step</i> di 0.1 [s] . . . . .	57
4.7	Curva di TR con <i>time-step</i> di 0.01 [s] . . . . .	58
4.8	Curva di TR con <i>time-step</i> di 0.001 [s] . . . . .	58
4.9	<i>Heat Rate</i> in funzione della temperatura . . . . .	60
4.10	Confronto tra modello ed esperimento in caso di <i>TR</i> . . . . .	62
4.11	Distribuzione spaziale della temperatura in caso di <i>TR</i> . . . . .	63
4.12	Confronto tra modello ed esperimento con il <i>cooling</i> . . . . .	64
4.13	Distribuzione spaziale della temperatura quando viene applicato il <i>cooling</i> . . . . .	65
4.14	<i>Heat Rates</i> delle tre geometrie considerate . . . . .	66
4.15	Curve di <i>Thermal Runaway</i> delle tre geometrie considerate . . . . .	68

# Elenco delle tabelle

3.1	Parametri caratteristici della batteria . . . . .	31
3.2	Parametri chimici utilizzati nel modello . . . . .	32
3.3	Equazioni di bilancio della massa per i vari reagenti [13] . . . . .	32
3.4	Caratteristiche della batteria utilizzata nel test [16] . . . . .	36
3.5	<i>Set-up</i> del modello con raffreddamento . . . . .	42
3.6	Parametri utilizzati per l'elettrolita [14] . . . . .	46
4.1	Impostazioni della <i>mesh</i> . . . . .	53



---

# 1. Introduzione

Negli ultimi decenni, il tema del cambiamento climatico ha assunto un ruolo centrale nel dibattito scientifico, politico ed economico a livello globale. L'aumento delle emissioni di gas serra, in particolare di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), è riconosciuto come una delle principali cause del riscaldamento globale e dei fenomeni climatici estremi ad esso associati [1]. In questo contesto, il settore dei trasporti riveste un ruolo di grande importanza, essendo responsabile di una quota significativa delle emissioni globali di gas serra [2].

La necessità di ridurre l'impatto ambientale della mobilità ha portato, negli ultimi anni, a una progressiva elettrificazione del settore *automotive*. I veicoli elettrici rappresentano ad oggi una delle soluzioni più promettenti per la decarbonizzazione dei trasporti, grazie alla possibilità di abbinare sistemi di propulsione ad alta efficienza energetica a fonti di energia rinnovabile [3]. Tuttavia, la diffusione su larga scala di questa tecnologia è strettamente legata alle prestazioni, all'affidabilità e, soprattutto, alla sicurezza dei sistemi di accumulo di energia impiegati a bordo veicolo.

Attualmente, le batterie agli ioni di litio costituiscono lo standard tecnologico dominante per l'accumulo di energia nei veicoli elettrici, così come in numerose altre applicazioni, che spaziano dall'elettronica di consumo ai sistemi di accumulo stazionari. La ragione per cui la scelta comune ricade proprio su questa tipologia di celle può essere dimostrata vedendo la Figura 1.1.

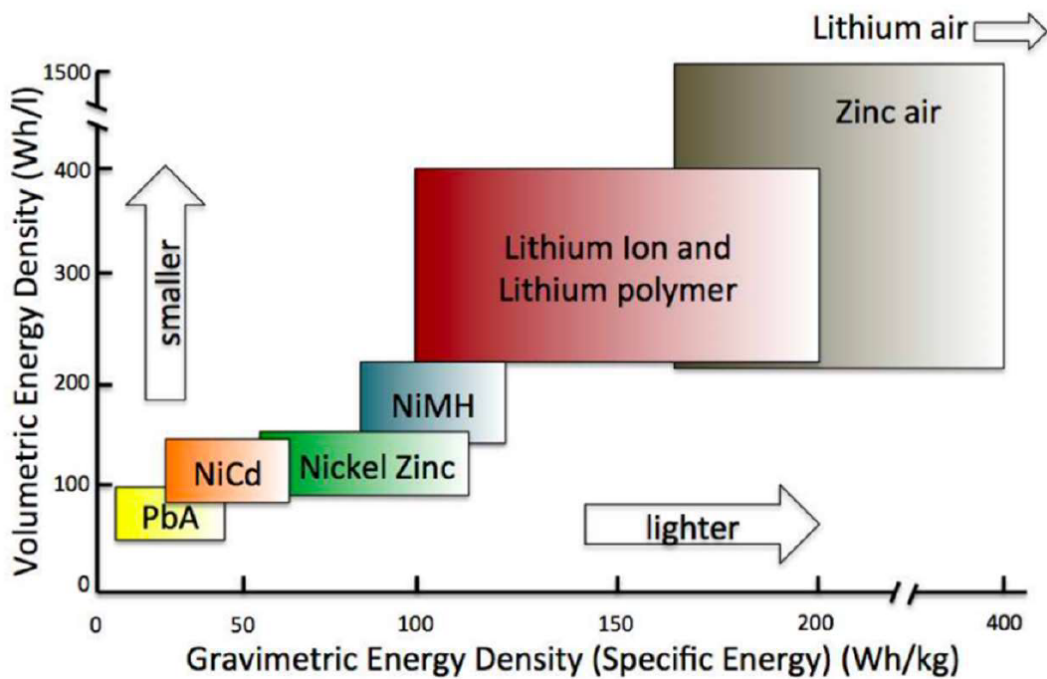
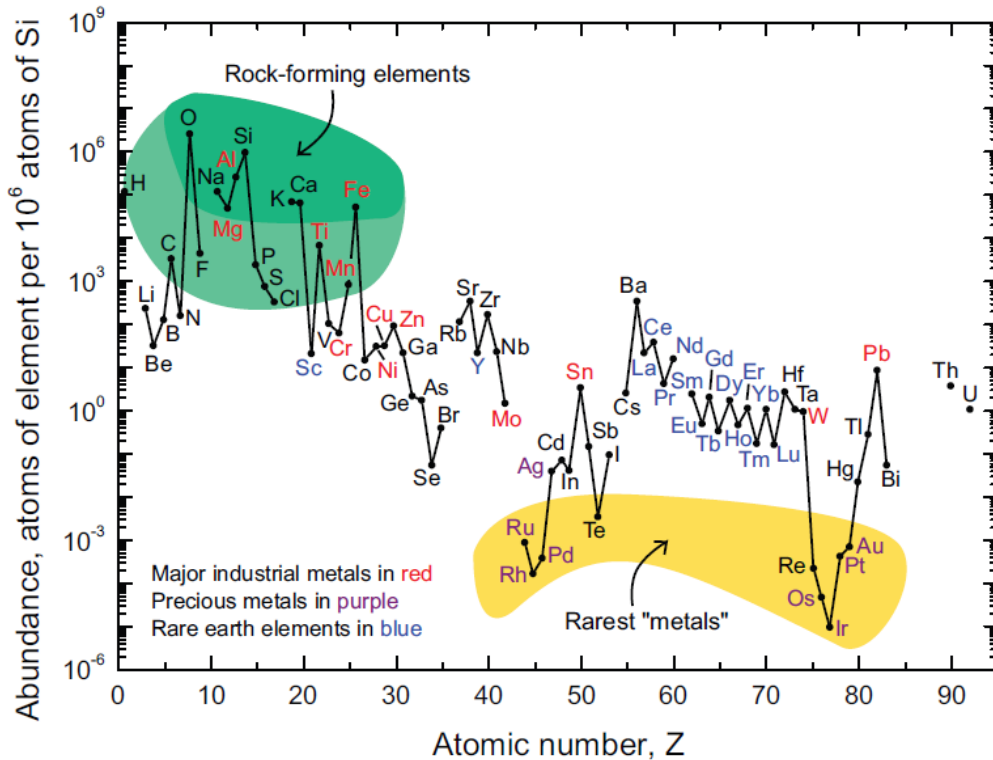


Figura 1.1: Confronto energetico tra le varie tipologie di celle [5]

Questo grafico mostra dove si collocano le varie tipologie di celle in relazione alle loro energie specifiche (o gravimetriche) e di volume. Tale comparazione risulta essere la più significativa poiché mette a confronto le massime quantità di energia accumulabile per unità di massa o di volume delle varie celle.

Come si evince dal grafico, le celle agli ioni di litio sono molto più efficienti (almeno dal punto di vista energetico) rispetto alle altre tecnologie rappresentate, ad eccezione delle celle zinco-aria e litio-aria. Tuttavia, quest'ultime sono ancora in fase di ricerca e risultano essere ancora molto costose e poco robuste strutturalmente.

Altro tema molto importante per l'utilizzo di questo tipo di celle riguarda la disponibilità di litio sul nostro pianeta. Il seguente grafico riporta l'abbondanza di vari elementi sulla Terra, in funzione del loro numero atomico:



**Figura 1.2:** Disponibilità dei vari elementi sulla Terra [5]

Come si evince dal grafico, il litio è decisamente più abbondante (come numero di atomi) rispetto ad altri elementi tipicamente utilizzati per le batterie, come il piombo e il nickel. Va sottolineato però che, essendo un elemento molto reattivo, il litio non viene spesso trovato nel suo *free state*<sup>1</sup>, bensì combinato con altri elementi. Tuttavia, il contenuto di litio all'interno di una batteria risulta essere piuttosto ridotto: in una cella per applicazioni ad alta energia il contenuto di litio è pari a meno del 3% in massa [5]. Con questo dato si può fare una stima della quantità di litio necessaria per la produzione delle batterie, per metterla a confronto con la totale disponibilità di litio sulla terra: considerando che le tipiche batterie agli ioni di litio in un veicolo elettrico (EV) hanno un peso specifico di  $7 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kWh}} \right]$ , il contenuto specifico di litio sarà di circa  $0.2 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kWh}} \right]$ .

<sup>1</sup>Condizione in cui un elemento chimico o una sostanza si trova in natura non combinata chimicamente con altri elementi, mantenendo la sua forma elementare o pura.

---

Un tipico EV utilizza batterie con delle capacità che variano tra i 30 e i 50 kWh, quindi il contenuto di litio sarà tra i 6 e i 10 kg per ogni veicolo. Ciò significa che per la produzione di un milione di EV sono necessarie circa 10000 tonnellate di litio (senza considerare il riciclaggio). Visto che la totale fornitura di litio sulla Terra ammonta a più di 200 milioni di tonnellate, c'è più che abbastanza disponibilità per soddisfare la necessità mondiale di litio per le batterie dei veicoli a propulsione elettrica.

Nonostante questi vantaggi, le batterie agli ioni di litio presentano anche una serie di criticità che ne limitano l'impiego e richiedono un'attenta progettazione dei sistemi in cui sono integrate. Tra queste, assumono particolare rilevanza le problematiche legate alla sicurezza operativa. Le reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno della cella, pur essendo alla base del funzionamento della batteria, possono diventare potenzialmente pericolose qualora il sistema venga sottoposto a condizioni di esercizio anomale, come sovraccarichi elettrici, cortocircuiti, danni meccanici o abusi di alcun tipo.

Dal punto di vista termico, infatti, le batterie agli ioni di litio devono operare in un intervallo di temperatura relativamente ristretto, al di fuori del quale possono manifestarsi fenomeni di degradazione accelerata delle prestazioni. L'aumento della temperatura può innescare una serie incontrollata di reazioni esotermiche il cui calore, se non adeguatamente dissipato, genera un istantaneo incremento della temperatura a valori ampiamente al di fuori da quelli di corretto funzionamento.

Questo fenomeno, noto come *Thermal Runaway*, rappresenta una delle principali sfide ingegneristiche e scientifiche legate all'utilizzo delle batterie agli ioni di litio, in particolare in applicazioni ad alta densità energetica come quelle *automotive*. Le conseguenze del *Thermal Runaway* possono essere estremamente gravi, includendo la perdita irreversibile della funzionalità della cella, il rilascio di gas estremamente reattivi e, nei casi più estremi, incendi o esplosioni [4] [10]. Per questo motivo, la comprensione dei meccanismi che governano l'insorgenza e la propagazione del fenomeno è di fondamentale importanza per lo sviluppo di sistemi di accumulo energetico più sicuri e affidabili.

---

La gestione termica delle batterie assume quindi un ruolo cruciale nella progettazione. Strategie efficaci di raffreddamento, unite a una corretta progettazione strutturale e a sistemi di controllo avanzati, possono contribuire in modo significativo a mantenere la batteria entro limiti di temperatura sicuri, riducendo il rischio di eventi critici.

In questo contesto, la modellazione rappresenta un ottimo strumento per lo studio del *Thermal Runaway*: questo perché i test sperimentali risultano essere molto costosi, vista la necessità di campioni sperimentali e strutture apposite, e visto che con l'utilizzo della simulazione si riescono comunque ad ottenere tutti i dati necessari. Difatti, i vari modelli consentono di analizzare il bilancio energetico della batteria, individuare le condizioni che favoriscono l'innescò dell'instabilità termica e valutare l'efficacia di possibili strategie di mitigazione. L'integrazione di modelli semplificati (utili per avere una comprensione globale del fenomeno), con modelli più dettagliati (capaci di descrivere la distribuzione spaziale della temperatura), permette di ottenere una visione sufficientemente completa del problema.

Alla luce di queste considerazioni, lo studio del *Thermal Runaway* nelle batterie agli ioni di litio si colloca all'intersezione tra esigenze ambientali, sviluppo tecnologico e sicurezza. Comprendere e mitigare tale fenomeno non solo contribuisce a migliorare l'affidabilità dei veicoli elettrici, ma rappresenta anche un passo fondamentale verso una mobilità più sostenibile e sicura. La presente tesi si inserisce in questo quadro, affrontando il problema dal punto di vista teorico e modellistico, con l'obiettivo di analizzare i meccanismi di generazione del calore e di individuare possibili strategie di raffreddamento in grado di ridurre il rischio di una possibile instabilità termica.

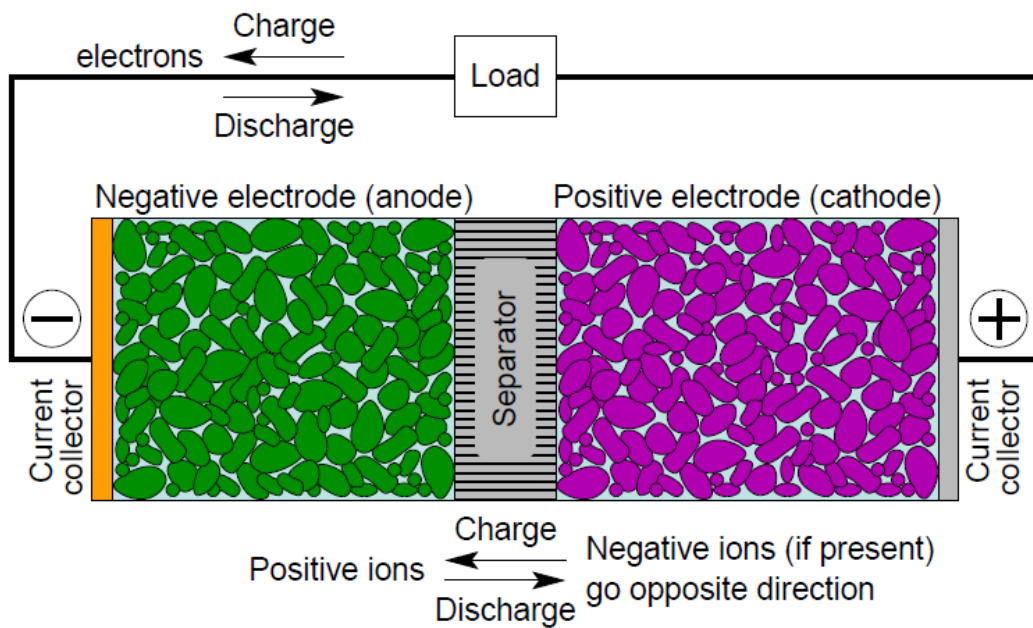


---

## 2. Celle agli ioni di litio

In questo capitolo si andrà più nel dettaglio riguardo alla descrizione delle celle agli ioni di litio, le quali sono state prese come riferimento per questo lavoro, vista la loro maggiore applicazione nell'ambito *automotive* e altre caratteristiche fondamentali già riportate nel capitolo introduttivo.

Prima di passare alla trattazione riguardante questa tipologia di celle, si riporta di seguito una breve delucidazione riguardo al funzionamento e alle componenti principali di una generica batteria [5] [6].



**Figura 2.1:** Sezione schematica delle componenti di una batteria [5]

Facendo riferimento alla Figura 2.1, si descrivono brevemente le principali componenti di una batteria, con le loro funzionalità:

- Elettrodo negativo (anodo): di solito è costituito da un metallo (o una sua lega). Durante il processo di scarica (*discharge*) cede elettroni al circuito esterno, ossidandosi. Viceversa, durante il processo di carica (*charge*) acquista elettroni dal circuito esterno, riducendosi.

- 
- Elettrodo positivo (catodo): di solito è costituito da un ossido/solfuro di metallo o da ossigeno. Durante i processi di carica e scarica, si comporta in maniera diametralmente opposta all'elettrodo negativo.
  - Elettrolita: funge da conduttore ionico, e permette quindi il trasporto di ioni tra i due elettrodi. Tipicamente si tratta di un solvente con all'interno dei sali disciolti, in grado di assicurare una buona conducibilità ionica. Inoltre, deve essere un buon isolante elettrico, dato che gli elettroni devono necessariamente passare dal circuito esterno per generare lavoro.
  - Separatore: isola elettricamente i due elettrodi, per evitare che quest'ultimi entrino in contatto tra di loro, causando un cortocircuito. Contemporaneamente, deve garantire il passaggio degli ioni tra i due elettrodi.
  - *Current collectors*: sono dei fogli metallici che fungono da collettori di corrente, sui quali sono depositati i materiali attivi (anodo e catodo). Non entrano a far parte delle reazioni, ma sono fondamentali nel trasporto della corrente agli elettrodi.

Per quanto riguarda il funzionamento, si descrivono le due fasi principali:

- Scarica: processo durante il quale la batteria eroga energia elettrica a un circuito esterno, generando lavoro. L'energia potenziale elettrochimica generata dalle reazioni nei due elettrodi causa un flusso di ioni ed elettroni dall'elettrodo negativo (anodo) all'elettrodo positivo (catodo), con gli ioni che passano all'interno dell'elettrolita, mentre gli elettroni passano attraverso il circuito esterno, andando ad alimentare il carico presente. In particolare, la differenza di potenziale tra i due elettrodi viene chiamata forza elettromotrice (EMF) e definisce il voltaggio della cella.
- Carica: questo processo permette di ricostituire allo stato iniziale tutte le componenti chimiche della cella, le quali sono state alterate e consumate durante la scarica. Per farlo, è necessario applicare un potenziale elettrico agli elettrodi, iniettando energia alla cella. Chiaramente, durante questo processo ioni ed elettroni effettuano il percorso inverso rispetto alla scarica.

---

## 2.1 Vantaggi e svantaggi

Come descritto in precedenza, il voltaggio di una batteria viene definito in base alla differenza di potenziale tra gli elettrodi, dove quest'ultima è strettamente legata ai materiali utilizzati per gli stessi. In particolare, maggiore è questa differenza, maggiore sarà la forza elettromotrice e quindi maggiore sarà la quantità di energia che la cella potrà produrre. Di seguito vengono riportati i valori dei potenziali di alcune tipiche semi-reazioni.

Strengths of Oxidizing and Reducing Agents	
Cathode (Reduction) Half-Reaction	Standard Potential $E^0$ (volts)
$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	-3.04
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2.76
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2.71
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0.76
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2$	0.00 reference
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	0.34
$\text{O}^{3+}_{(\text{g})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	2.07
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$	2.87

**Figura 2.2:** Potenziali di alcune tipiche semi-reazioni [5]

Come mostra la Figura 2.2, per la valutazione dei valori dei potenziali standard viene scelta come riferimento la semi-reazione di ossidazione dell'idrogeno, ponendo il suo potenziale pari a zero.

Chiaramente, se si realizzasse una cella combinando i valori agli estremi di questa tabella, si otterrebbe il massimo del potenziale (5.91 V). Tuttavia, ciò non è possibile, in quanto non esiste un elettrolita in grado di sostenere tale potenziale senza decomporsi. Risulta essere necessario, quindi, l'utilizzo di una cella che abbia un buon valore di potenziale (che sia sostenibile da un elettrolita esistente), e che abbia al tempo stesso delle buone proprietà fisiche e strutturali.

---

Questo è il principale motivo per cui le celle agli ioni di litio sono ancora attualmente le più utilizzate, soprattutto nel campo *automotive*. Di seguito vengono riportati tutti i principali vantaggi di questa tipologia di celle [5] [6]:

- Operano ad alti voltaggi (circa 3.7 V) rispetto ad altre celle ricaricabili.
- Basso tasso di auto-scarica (tra il 2 e l'8% al mese), il che risulta in un ciclo di vita più lungo rispetto ad altre celle.
- Alta densità di energia, come mostrato in precedenza.
- Ampio range di temperature di funzionamento: in carica tra 0 e 45°C, in scarica tra -40 e 65°C.

Tuttavia, queste celle presentano alcuni svantaggi [5]:

- Sono più costose di altre celle con capacità e voltaggi simili. Questo è dovuto principalmente a due fattori:
  - Necessitano di circuiti speciali per proteggere la cella da eventuali danni provocati da una sovraccarica o sottocarica.
  - Sono più difficili da produrre, e vengono prodotte in minori quantità rispetto ad altre celle simili.

---

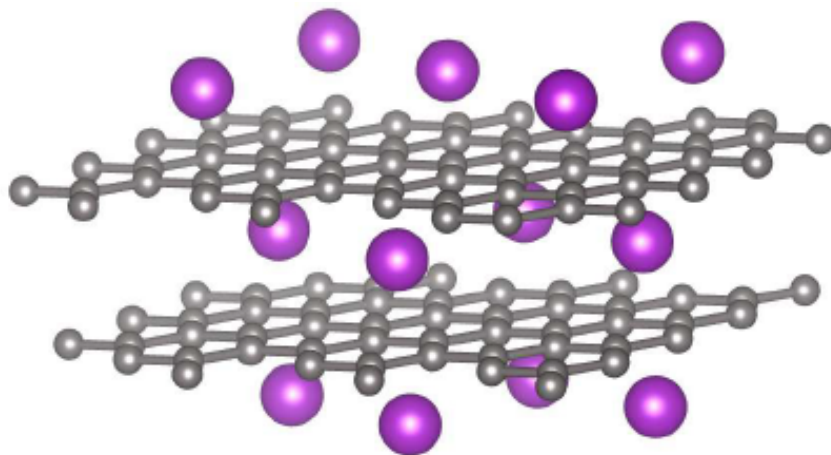
## 2.2 Componenti

In questa sezione vengono descritte tutte le varie componenti presenti all'interno di una cella agli ioni di litio, con particolare attenzione ai materiali utilizzati, le loro proprietà e al ruolo che ogni componente ricopre all'interno del funzionamento della cella stessa, che verrà descritto successivamente [5] [6].

### 2.2.1 Elettrodo negativo

Il materiale tipicamente utilizzato per l'elettrodo negativo è la grafite litiata ( $\text{LiC}_6$ ), la cui struttura è composta da vari strati di grafene. Quest'ultima è caratterizzata da un "foglio" piano di atomi di carbonio raggruppati in maniera esagonale. La grafite viene poi fatta aderire a una lamina, che funge da *current collector*, che per l'elettrodo negativo è di rame. Gli ioni di litio, come mostra la Figura 2.3, si interpongono tra i vari strati di grafene, lasciando inalterata la struttura originale della grafite.

Caratteristica importante dell'elettrodo negativo è la formazione di uno strato passivo durante la prima reazione tra il litio e la grafite. Questo strato si forma all'interfaccia elettrodo/elettrolita e prende il nome di SEI (*Solid Electrolyte Interface*). In particolare, il SEI contiene del litio che non è più elettrochimicamente attivo, il che porta ad una perdita di capacità irreversibile. Tuttavia, la formazione del SEI protegge la superficie della grafite da ulteriori reazioni con l'elettrolita, che porterebbero a conseguenze peggiori.



**Figura 2.3:** Intercalazione del litio tra gli strati di grafene [5]

---

## 2.2.2 Elettrodo positivo

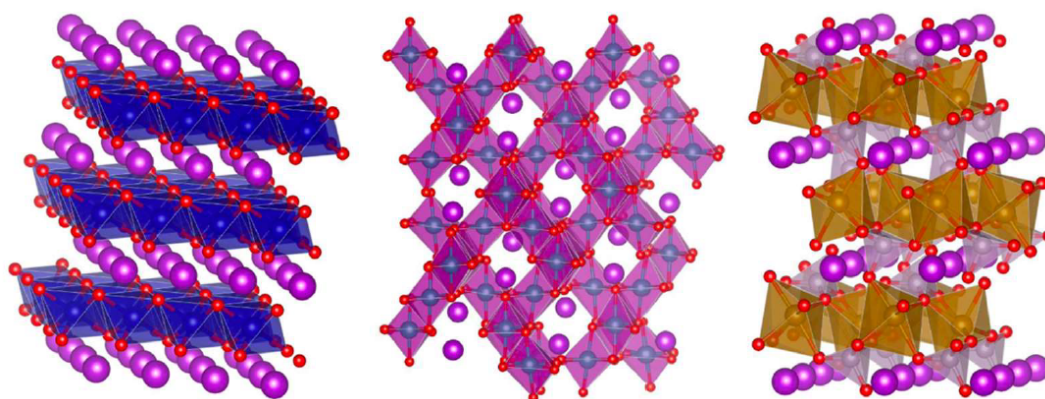
Per quanto riguarda l'elettrodo positivo, tipicamente si utilizza un ossido/fosfato di metallo litiato, che viene aderito ad una lamina di alluminio (che funge da *current collector*). Importante sottolineare come il materiale dell'elettrodo positivo sia la sorgente di tutti gli ioni di litio attivi, motivo per cui deve soddisfare una serie di proprietà:

- Alta energia libera di reazione con il litio.
- Capacità di contenere alte quantità di litio.
- Capacità di ospitare il litio senza cambiare struttura.
- Buona diffusività ionica e conducibilità elettrica.
- Deve essere insolubile nell'elettrolita.

La scelta del materiale è fortemente dipendente dalla sua struttura atomica. In particolare, vengono considerati materiali con tre diversi tipi di strutture, denominati in base alla loro capacità di diffusione degli ioni (Figura 2.4):

- Diffusione "1D": struttura "olivine", caratteristica degli ossidi di litio-ferro-fosfato (LFP), permette la diffusione degli ioni solo in una direzione.
- Diffusione "2D": struttura a strati, caratteristica degli ossidi di litio-cobalto (LCO) e delle miscele di nickel, cobalto e manganese (NCM), permette la diffusione in due direzioni.
- Diffusione "3D": struttura "a spirale", caratteristica degli ossidi di litio-manganese (LMO), permette la diffusione in tre direzioni.

Avere un materiale che permette la diffusione del litio in più direzioni è un grande vantaggio, dato che questo risulta in una minore resistenza della cella.



**Figura 2.4:** Strutture atomiche 2D, 3D e 1D rispettivamente [5]

### 2.2.3 Elettrolita

Come descritto nel capitolo precedente, l'elettrolita deve contemporaneamente permettere il trasporto degli ioni tra i due elettrodi e isolare gli elettroni, e si tratta tipicamente di un solvente con al suo interno dei sali disciolti. Nella maggior parte delle celle agli ioni di litio si utilizza  $\text{LiPF}_6$  (LPF) come sale, disciolto in una miscela di diversi carbonati. In particolare, LPF risulta avere un'ottima conducibilità ionica e delle buone proprietà di sicurezza. I carbonati, invece, sono caratterizzati da: alta costante dielettrica (possono disciogliere sali litiati ad alte concentrazioni); compatibilità con i materiali degli elettrodi su un grande range di voltaggi; grande stabilità; buone proprietà di sicurezza.

Ad oggi, vengono utilizzati fino a 5 solventi: questo perché le formule a più solventi permettono di avere migliori performance, una conducibilità più alta e un range di temperature di funzionamento maggiore.

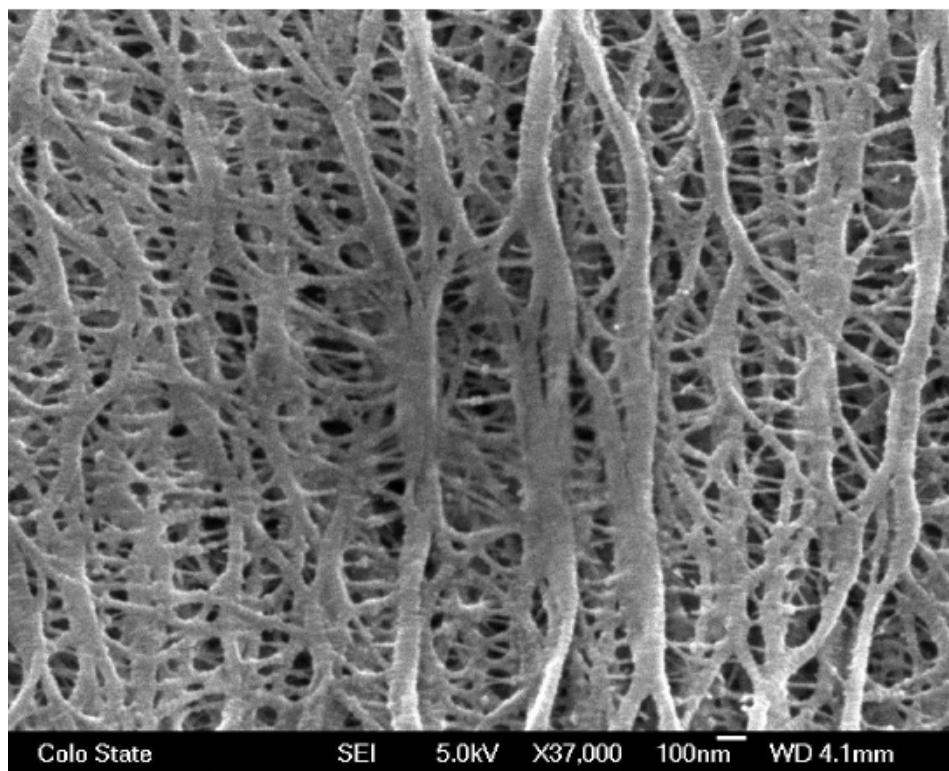
Anche per l'elettrolita va tenuta in considerazione la formazione del SEI: la perdita di capacità che ne risulta dipende anche dal materiale dell'elettrolita. In particolare, dato che la reazione avviene sulla superficie delle particelle microscopiche, avere un materiale con un'area superficiale specifica minore porta ad avere una minore perdita di capacità.

---

## 2.2.4 Separatore

Il separatore, come già riportato, è necessario per isolare elettricamente i due elettrodi (per evitare un cortocircuito), ma allo stesso tempo deve permettere la conduzione degli ioni. Per questo motivo, la scelta ricade su degli strati sottili (tra i 16 e i 40  $\mu\text{m}$ ) di materiali di poliolefina micro-porosi (Figura 2.5), dato che sono caratterizzati da ottime proprietà meccaniche, buona stabilità chimica e costi accettabili.

Va tenuta in considerazione, però, la possibilità che si verifichi il cosiddetto *shutdown*: se viene raggiunta una temperatura tale da far fondere il polimero, questo porterebbe alla chiusura dei pori della sua struttura microscopica, il che impedirebbe il trasporto degli ioni da un elettrodo all'altro [6]. Tale fenomeno è benevolo dal punto di vista della sicurezza ma, ovviamente, negativo per il regolare funzionamento. Per questo motivo, è necessario considerare un componente per lo *shutdown* e un secondo componente che non si fonde a nessuna temperatura (per garantire sempre il regolare funzionamento).



**Figura 2.5:** Struttura micro-porosa del separatore [5]

## 2.3 Funzionamento

Le celle agli ioni di litio funzionano diversamente rispetto alle altre tipiche celle: si basano su un meccanismo di "intercalazione", piuttosto che su delle reazioni redox [5]. La base di tale meccanismo è un processo reversibile di inserimento e rimozione degli ioni di litio (ospiti) all'interno delle strutture microscopiche degli elettrodi (strutture ospitanti), senza che quest'ultime subiscano modifiche rilevanti [6]. La reversibilità del processo permette il corretto funzionamento della cella nelle due fasi di carica e scarica, con la direzione del flusso degli ioni di litio che dipende proprio da quest'ultime, come già descritto in precedenza. Una rappresentazione schematica di questo processo di intercalazione viene riportata in Figura 2.6.

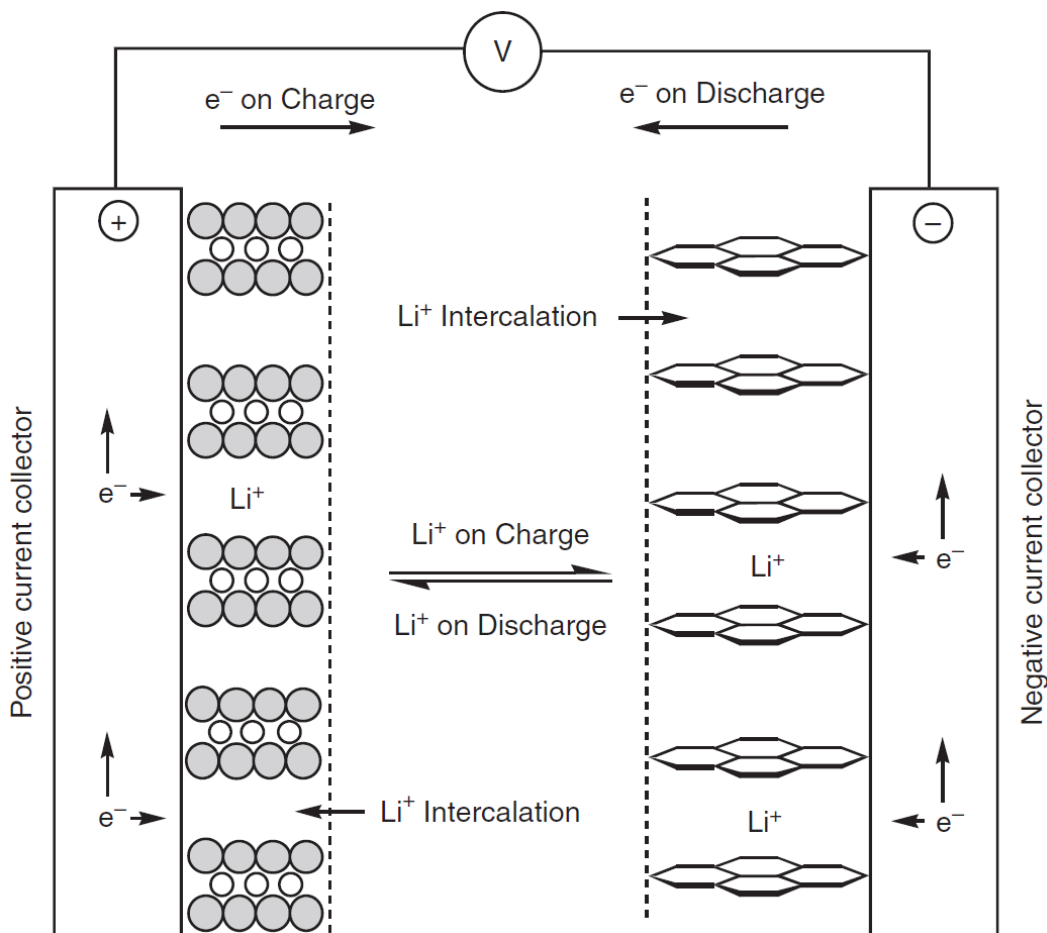


Figura 2.6: Rappresentazione schematica del processo di intercalazione [6]

---

Gli elettrodi devono avere due proprietà fondamentali [5]:

- Strutture cristalline aperte, per permettere l'inserimento o l'estrazione degli ioni di litio negli spazi vacanti.
- Permettere contemporaneamente l'accettazione di elettroni dal circuito esterno.

È importante sottolineare il fatto che gli elettrodi non siano dei blocchi omogenei, bensì un insieme di piccole particelle. Questo perché i materiali che li costituiscono vengono portati in fabbrica sotto forma di "polvere", la quale viene bagnata, incollata ai fogli dei *current collectors* e infine messa in forno.

Inoltre, insieme agli elettrodi, vengono spesso utilizzati dei leganti (*binders*) e degli additivi di materiale conduttivo (*conductive additives*) per facilitare il trasporto di elettroni, che altrimenti risulterebbe essere abbastanza povero nei tipici materiali usati per gli elettrodi [5].

### **2.3.1 Formazione**

Una volta completato l'assemblaggio, la cella deve essere sottoposta ad almeno un ciclo di carica e scarica accuratamente controllato per attivare i materiali elettrochimici e portarli nella loro forma funzionale. Questo processo, noto come formazione [5], inizia a bassa tensione e procede con un incremento graduale.

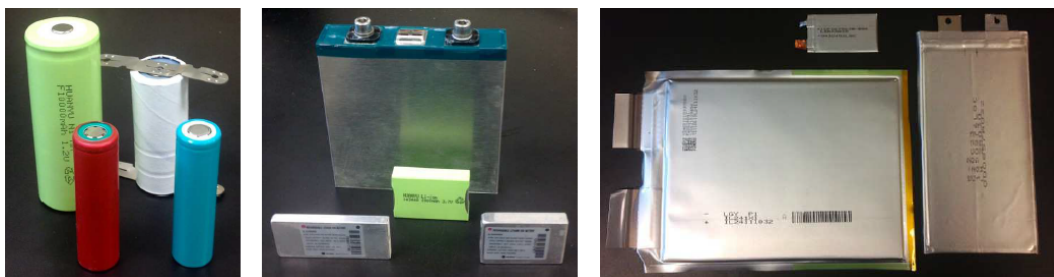
Per le celle agli ioni di litio, la fase di formazione comporta la creazione del SEI sull'elettrodo negativo, che permette di garantire la stabilità e il corretto controllo del processo di carica durante il normale funzionamento della batteria.

---

## 2.4 Tipologie di celle

Le celle agli ioni di litio commerciali vengono prodotte principalmente in tre diverse forme [5] (Figura 2.7):

- Cilindriche (*jellyroll*)
- Prismatiche (*flat jellyroll*)
- *Pouch*: sono piatte come quelle prismatiche, ma vengono realizzate comprimendo degli *stack* di celle piatte (e non dei *jellyroll*)



**Figura 2.7:** Batterie cilindriche, prismatiche e *pouch* [5]

Va sottolineato che le celle pouch e prismatiche sono spesso impiegate in applicazioni ad alta capacità, in quanto permettono un utilizzo più efficiente in relazione allo spazio disponibile.

Per la loro produzione, due diversi tipi di strutture degli elettrodi vengono impiegate, in base alla tipologia di cella [5] (Figura 2.8):

- Strutture *stacked*, utilizzate per le celle *pouch*
- Strutture a spirale avvolta (*wound*), utilizzate per le celle cilindriche e prismatiche

Nelle celle *pouch*, la struttura *stacked* prevede che i fogli metallici degli elettrodi negativo e positivo vengano tagliati (formando delle piastre), per poi essere accoppiati in modo alternato e separate dal materiale del separatore. Nel caso delle celle cilindriche, invece, i fogli metallici degli elettrodi vengono tagliati in due lunghe strisce che, insieme al separatore, sono avvolte attorno a un mandrino cilindrico per formare la cosiddetta struttura *jellyroll*. La maggior parte delle celle prismatiche è realizzata in modo analogo, con l'unica differenza che gli elettrodi vengono avvolti su un mandrino a sezione piatta.

---

In genere, ciascun elettrodo è collegato al rispettivo terminale mediante una linguetta metallica (*tab*). Tuttavia, nelle celle ad alta potenza (come nel settore *automotive*) possono essere presenti più *tabs* saldate lungo i bordi delle varie piastre di elettrodi, al fine di sostenere correnti più elevate.

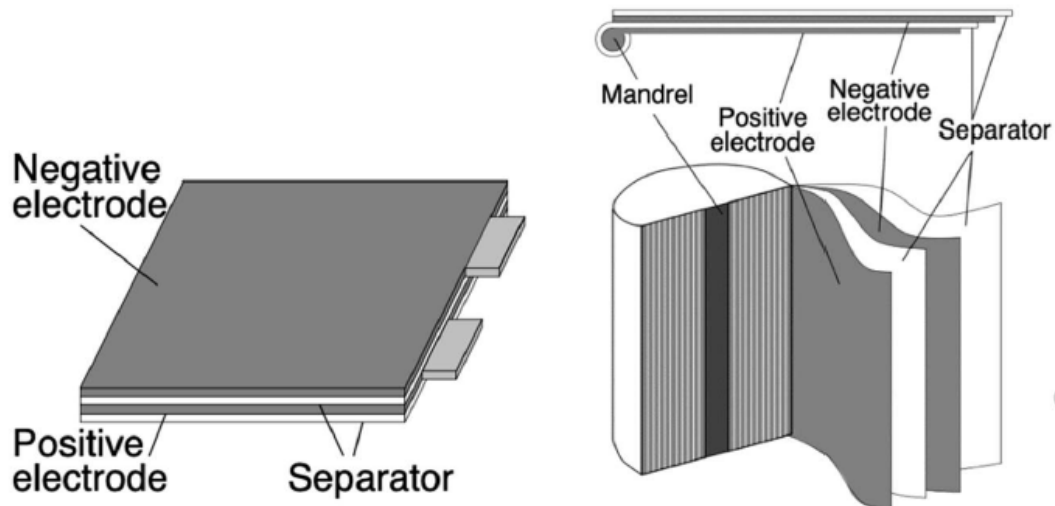


Figura 2.8: Strutture di tipo *wound* e *stacked* [5]

## 2.5 Modalità di guasto

Nelle celle agli ioni di litio, i possibili guasti possono essere causati principalmente da [5]:

- Errori nel design
- Cattiva manutenzione
- Invecchiamento
- Condizioni operative incontrollate
- Abusi di vario tipo

Eventuali operazioni di controllo sulla batteria purtroppo non possono fare molto riguardo ai primi due punti, dato che si tratta di errori che non riguardano direttamente la batteria durante il suo funzionamento. Si può invece agire se le cause provengono da uno dei tre successivi punti, che vengono descritti di seguito.

---

### 2.5.1 Invecchiamento

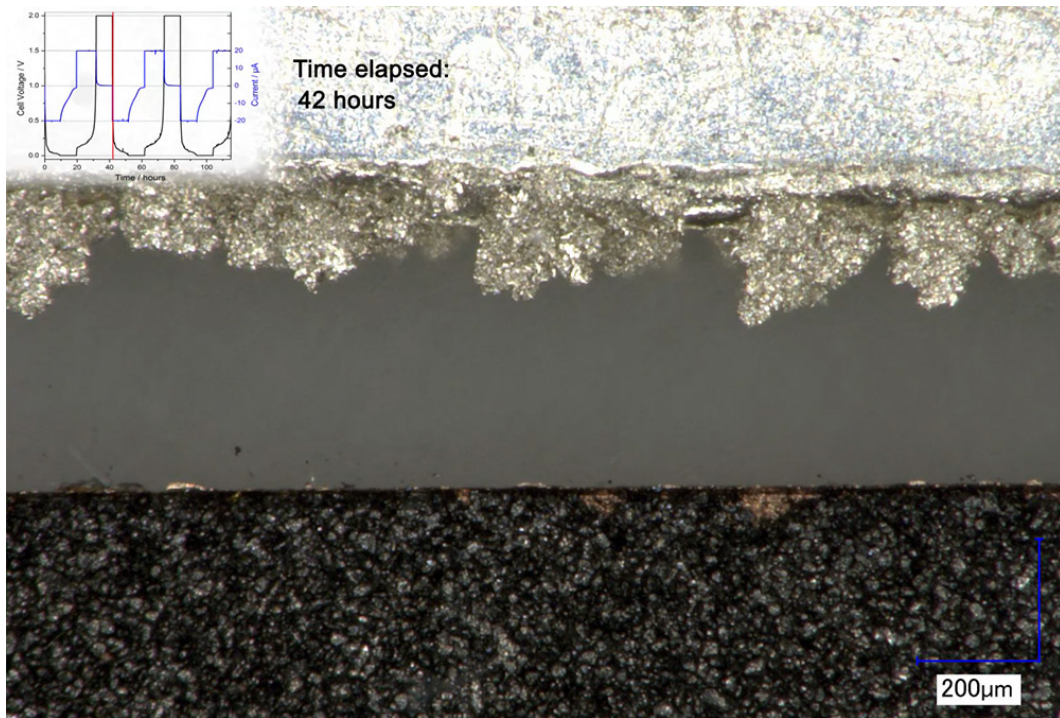
Le prestazioni della cella diminuiscono gradualmente nel tempo a causa di reazioni chimiche non volute e conseguenti cambiamenti fisici e strutturali dei materiali attivi. Il processo è chiaramente irreversibile, e porta a un guasto della cella<sup>1</sup>.

Le possibili cause che portano al guasto per invecchiamento sono:

- Corrosione: dovuta a reazioni non previste con l'ambiente, consuma parte dei materiali attivi, portando a un aumento dell'impedenza e quindi a una diminuzione della capacità.
- Perdite chimiche dovute all'evaporazione: fuoriuscite di gas verso l'ambiente, che possono essere dovute sia all'*overcharging* sia alla formazione del SEI, portano ad una perdita di capacità.
- Formazione di cristalli: dovuta all'evoluzione delle particelle degli elettrodi, che risultano in delle strutture con dei cristalli sempre più larghi. Questo porta ad una riduzione della loro area specifica superficiale, e quindi ad una minore capacità di trasportare corrente e accumulare energia.
- Crescita dendritica: formazione di strutture a forma di albero sugli elettrodi (Figura 2.9), che possono forare il separatore e causare un corto circuito.
- Passivazione: dovuta alla formazione del SEI.
- *Shorted cells*: celle che erano appena accettabili appena uscite dalla produzione. I loro difetti di fabbrica potrebbero fuoriuscire solo dopo un certo periodo di tempo, a causa dell'invecchiamento.
- Rottura degli elettrodi o dell'elettrolita.

---

<sup>1</sup>Di solito lo standard per identificare quando la cella è a fine vita viene definito quando la stessa ha tra il 70 e l'80% della sua capacità originale [5]



**Figura 2.9:** Formazione delle strutture dendritiche sull'elettrodo [7]

Tutti i fenomeni elencati in precedenza possono portare a tre macro-effetti:

- Aumento dell'impedenza interna della cella.
- Capacità ridotta, che può essere recuperabile ricondizionando la cella, sottoponendola a una o più scariche profonde.
- Aumento del *self discharge*<sup>2</sup>: il cambiamento delle strutture cristalline degli elettrodi porta ad un aumento di pressione sul separatore, e quindi ad un conseguente aumento del *self discharge rate* della cella.

Infine, va sottolineato come il processo di invecchiamento viene favorito dalle alte temperature.

<sup>2</sup>Perdita di energia della batteria, quando quest'ultima non viene utilizzata o non è collegata a un carico esterno

---

## 2.5.2 Condizioni operative incontrollate e abusi

È chiaro come una batteria, anche se ben progettata, non sia immune ai guasti se non viene utilizzata in maniera corretta.

Alcune operazioni "sbagliate" includono [5]:

- Profilo di ricarica non compatibile e/o *overcharging*
- Alte temperature ambientali o di stoccaggio.
- Mancanza di raffreddamento.
- Abuso fisico, che include fenomeni come: lasciar cadere, incidentare, forare, impattare, immergere in dei fluidi, congelare o mettere a contatto con del fuoco la batteria.

Tutte queste azioni risultano in un *overheating* della batteria, il che porta alla distruzione della stessa.

In genere, la batteria per essere omologata non deve superare tutte queste prove (soprattutto riguardo agli abusi), ma è bene che la batteria stessa non causi problemi di sicurezza quando si verifica uno di questi eventi.

Le possibili modalità di guasto conseguenti a operazioni incontrollate e/o abusi sono:

- Circuito aperto: è una condizione di sicurezza per la cella, poiché viene interrotto il percorso di corrente, il che isola la batteria e limita la possibilità di ulteriori danni. Tuttavia, questa modalità può risultare critica per l'utente: in un pacco composto da più celle, il guasto di una sola cella in circuito aperto rende inutilizzabile l'intera batteria.
- Cortocircuito: condizione diversa rispetto al circuito aperto, in quanto se una cella va in corto, le restanti celle possono essere leggermente sovraccaricate ma la batteria continua comunque a fornire energia.

Questo comportamento può risultare particolarmente rilevante in situazioni di emergenza, in cui la continuità di alimentazione è prioritaria. I cortocircuiti possono essere esterni o interni alla cella. Il *Battery Management System* (BMS) generalmente è in grado di proteggere la cella dai cortocircuiti esterni, mentre risulta essere poco efficace nel prevenire o controllare i cortocircuiti interni.

---

All'interno della cella, inoltre, esistono diversi livelli di gravità del guasto:

- Cortocircuito duro: dovuto a una connessione solida tra gli elettrodi, il che porta ad avere correnti estremamente elevate. Ne conseguono una completa scarica e danni permanenti alla cella.
- Cortocircuito morbido: caratterizzato da un contatto localizzato e di piccola entità tra gli elettrodi, che in alcuni casi può auto-interrompersi grazie alla fusione delle zone di contatto causata dall'elevata corrente, interrompendo così il percorso elettrico.
- Esplosioni e/o fuoco: se il calore prodotto da alcune reazioni non previste all'interno della cella, che iniziano ad avvenire in maniera spontanea quando la temperatura aumenta, non viene smaltito alla stessa velocità con cui viene generato, questo può portare ad un continuo aumento della temperatura interna della batteria. Questo porta a un rilascio continuo e incontrollato di calore, il che può causare fenomeni di natura esplosiva come il *Thermal Runaway*.

### **2.5.3 *Thermal Runaway***

Come citato in precedenza, il *Thermal Runaway* rappresenta uno dei fenomeni più critici associati all'utilizzo delle batterie agli ioni di litio, in quanto può dare luogo a eventi estremamente pericolosi quali surriscaldamento incontrollato, rilascio di gas infiammabili e tossici, incendi ed esplosioni [4]. Tali eventi comportano non solo la perdita irreversibile della cella, ma anche gravi rischi per la sicurezza delle persone e delle infrastrutture, specialmente in applicazioni ad alta densità energetica come il settore *automotive*.

Alla luce di questi rischi, risulta fondamentale comprendere a fondo le cause e i meccanismi che portano all'innesco del *Thermal Runaway*, al fine di sviluppare strategie efficaci per prevenirlo, o comunque mitigarne gli effetti. Per questo motivo, in questa sezione verrà descritto innanzitutto cos'è il *Thermal Runaway* e come esso si innesca, analizzando i principali fattori che ne favoriscono l'insorgenza.

---

Come già accennato in precedenza, se una batteria agli ioni di litio viene sottoposta ad *overheating* o ad abusi di ogni tipo, la sua temperatura può innalzarsi fino a raggiungere un valore tale per cui alcune reazioni esotermiche al suo interno iniziano ad avvenire spontaneamente. Se il calore rilasciato da queste reazioni non viene smaltito alla stessa velocità con cui viene generato, la batteria inizia ad auto-riscaldarsi e la sua temperatura aumenta esponenzialmente, portando al cosiddetto fenomeno del *Thermal Runaway* [8].

Si prenda come riferimento una batteria del tipo NMC. Quando la temperatura della cella inizia ad aumentare, la prima reazione esotermica che può avvenire spontaneamente è la decomposizione del SEI, ovvero lo strato passivo che si viene a formare all'interfaccia tra l'elettrodo negativo e l'elettrolita dopo la prima reazione tra il litio e la grafite. Il SEI inizia a decomporsi quando la temperatura della batteria è nel range tra i 70 e i 120°C [8], e questa reazione viene spesso definita come il primo segnale di possibile innesco del *Thermal Runaway* [4] [10].

La decomposizione del SEI porta all'esposizione diretta della grafite all'elettrolita, e questi due componenti a contatto tra loro provocano delle reazioni esotermiche che avvengono molto rapidamente, portando ad una grande generazione di calore e ad un conseguente aumento di temperatura della cella. Questo tipo di reazioni può portare, inevitabilmente, anche alla decomposizione dell'elettrolita, altro fenomeno che può favorire l'innesco del *Thermal Runaway*.

Altro evento che porta ad una instabilità termica della batteria è il cortocircuito interno, che può avvenire a causa del restringimento del separatore: se quest'ultimo non è abbastanza spesso da isolare elettricamente i due elettrodi, questi entrano in contatto tra di loro, causando appunto un cortocircuito e una grande generazione di calore per effetto Joule [8].

Infine, all'aumentare della temperatura anche i materiali dell'elettrodo positivo iniziano a decomporsi, rilasciando dell'ossigeno. Quest'ultimo risulta essere estremamente reattivo, il che lo porta a reagire sia con la grafite sia con i solventi contenuti nell'elettrolita [8]: proprio la combustione dell'elettrolita risulta spesso essere l'ultima reazione che avviene durante il *Thermal Runaway* [10].

In Figura 2.10 viene mostrato un grafico che riporta tutte le reazioni che possono avvenire in caso di innesco di *Thermal Runaway* in una batteria NMC, all'aumentare della temperatura.

In particolare, nell'analisi del fenomeno di solito vengono definite tre temperature caratteristiche [8] [9]:

- Temperatura di innesco del *self-heating*, associata all'inizio della decomposizione del SEI: è chiaro come questa temperatura dipenda fortemente dalla stabilità dello strato passivo
- Temperatura di innesco del TR, che viene definita come la temperatura alla quale il suo tasso di aumento supera una certa soglia
- Temperatura massima raggiunta durante il TR

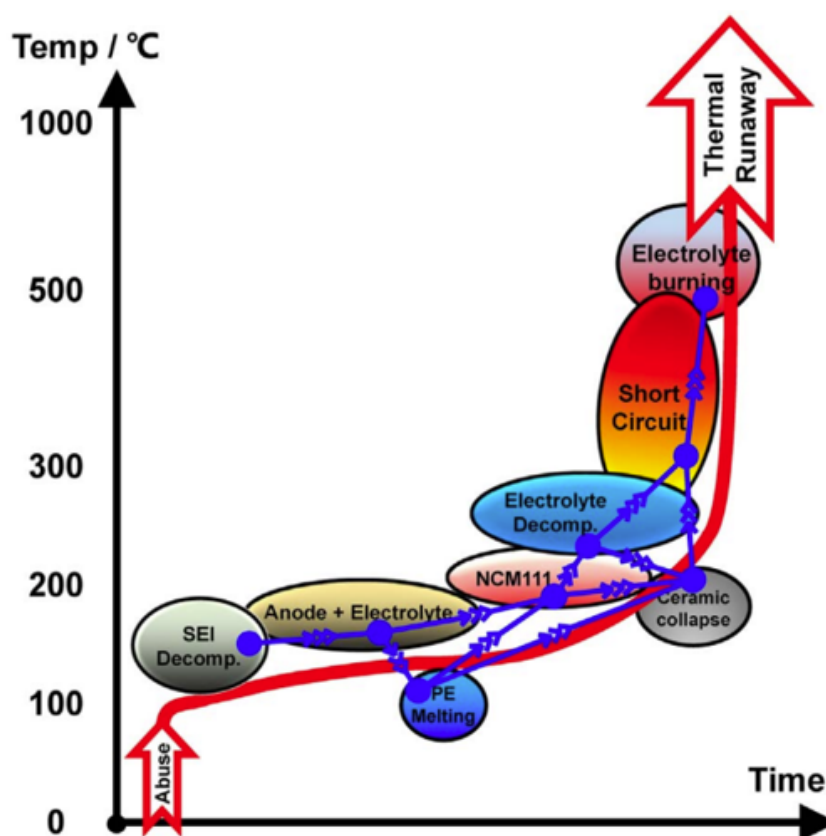


Figura 2.10: Grafico delle reazioni che avvengono durante il TR [10]

Nel capitolo successivo verrà descritto come è stato sviluppato un modello zero-dimensionale in grado di simulare questo tipo di fenomeno.

---

### 3. Modello 0D del *Thermal Runaway*

In questo capitolo verrà presentato il modello zero-dimensionale sviluppato per la simulazione del fenomeno del *Thermal Runaway* nelle batterie agli ioni di litio, implementato in ambiente *Python*. Dopo aver trattato nel capitolo precedente le cause che possono innescare questo tipo di fenomeno, in questo caso verranno descritti diversi approcci di modellazione e alcuni modelli di riferimento utilizzati in letteratura, attraverso i quali si andrà a costruire il modello zero-dimensionale.

Questo approccio considera la cella come un sistema a parametri concentrati, assumendo quindi tutte le grandezze uniformi all'interno del volume della batteria. Questa semplificazione consente di analizzare in modo chiaro il comportamento globale del sistema e di studiare come le diverse sorgenti di generazione del calore influenzino la dinamica della temperatura.

Nel corso del capitolo viene quindi illustrata la struttura del modello sviluppato, le ipotesi su cui esso si basa e la modalità con cui è stato implementato nello script *Python* utilizzato per le simulazioni. Successivamente vengono mostrati i risultati ottenuti, con l'obiettivo di evidenziare il comportamento del modello e il suo utilizzo per analizzare l'evoluzione del sistema in condizioni che possono portare all'innescio del fenomeno.

---

### 3.1 Modellazione della cinetica chimica

Al fine di simulare il fenomeno del *Thermal Runaway*, una buona soluzione è quella di modellare la cinetica chimica delle reazioni esotermiche che portano al TR.

In particolare, l'equazione di bilancio termico (nella sua forma generica) che mette in relazione la temperatura della batteria e il calore generato è la seguente:

$$mC_p \frac{dT}{dt} = q_{gen} + q_{ext} \quad (3.1)$$

Dove:  $m$  è la massa della batteria [kg];  $C_p$  è la capacità termica specifica della batteria [ $\frac{J}{kgK}$ ];  $q_{ext}$  e  $q_{gen}$  sono, rispettivamente, il calore scambiato con l'ambiente esterno e il calore generato dalle reazioni [W].

Proprio quest'ultimo termine risulta essere quello di maggior interesse, vista la complessità nella sua interpretazione e nella sua stima. In questo senso, vengono riportati due diversi approcci per la sua modellazione:

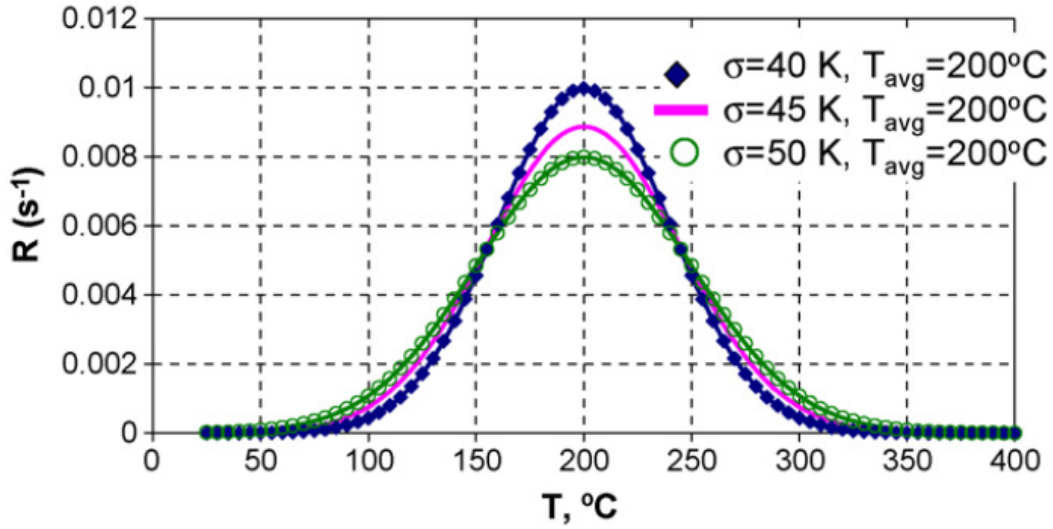
- Modello di *Spotnitz et al.* [11]
- Modello di *Hatchard et al.* [12]

Partendo dal primo modello: il calore generato dalle reazioni interne alla singola cella viene determinato sperimentalmente, per poi essere utilizzato in un bilancio energetico. Per farlo, si effettua un test chiamato *Accelerating Rate Calorimetry* (ARC), il quale permette di misurare direttamente il *Self-Heating Rate* (SHR) [ $\frac{K}{s}$ ] della batteria in funzione della sua temperatura.

Una volta ottenuto, il SHR viene utilizzato nella seguente formula per poter misurare il tasso di decomposizione della cella (o *reaction rate*),  $R_d$  [ $\frac{1}{s}$ ]:

$$R_d = \frac{SHR}{T_{max} - T_{min}} \quad (3.2)$$

Dove  $T_{max} - T_{min}$  [K] è la differenza tra la temperatura alla quale la reazione è finita e quella di innesco della reazione termica. L'andamento di  $R_d$  che ne risulta è riportato in Figura 3.1.



**Figura 3.1:** *Reaction rate* in funzione della temperatura [11]

Una volta ottenuto  $R_d$ , questo viene utilizzato per ottenere la potenza di calore generata dalla cella,  $q_{gen}$  [W]:

$$q_{gen} = H_{rxn} R_d \quad (3.3)$$

Dove  $H_{rxn} = m_{cell} c_{p,cell} (T_{max} - T_{min})$  è il calore generato dalla cella [J].

---

Passando al secondo modello: va sottolineato come l'equazione per il calcolo della potenza di calore sia pressoché la medesima, ovverosia la moltiplicazione tra il calore generato dalla reazione e il suo *reaction rate*. Le due principali differenze col modello precedente sono [12]:

- Espressione del calore generato dalle reazioni.
- L'equazione del *reaction rate*.

Il calore generato dalle varie reazioni  $Q_x$  ( $Q_{gen} = \Sigma Q_x$ ) viene calcolato secondo la seguente:

$$Q_x = m_x \cdot \Delta H_x \cdot \kappa_x \quad (3.4)$$

Dove:  $m_x$  è la massa del reagente [g];  $\Delta H_x$  è l'entalpia di reazione [ $\frac{J}{g}$ ];  $\kappa_x$  è il *reaction rate* [ $\frac{1}{s}$ ].

Quest'ultimo viene calcolato attraverso un'equazione di tipo Arrhenius:

$$\kappa_x = A_x \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,x}}{RT_{bat}}\right) \cdot f(c_x) \quad (3.5)$$

Dove  $A_x$  è il fattore pre-esponenziale [ $\frac{1}{s}$ ];  $E_{a,x}$  è l'energia di attivazione [ $\frac{J}{mol}$ ];  $f$  è detta funzione del meccanismo e dipende da  $c_x$ , ovvero dalla concentrazione del reagente.

---

Le ultime due sono definite come segue:

$$f(c_x) = c_x^{n_x} \quad (3.6)$$

$$c_x = 1 - \int \Sigma_i \kappa_{x,i} dt \quad (3.7)$$

Dove  $n_x$  è l'ordine di reazione. Dall'ultima equazione si deduce come la concentrazione sia definita come la derivata nel tempo del *reaction rate*, con il segno meno davanti. Questo ha senso fisico, dato che ci si aspetta una diminuzione della concentrazione del reagente all'aumentare della sua velocità di reazione (e quindi del suo consumo).

---

Alla luce di queste considerazioni, per questo lavoro è stato scelto di seguire il secondo tipo di approccio, ovvero la modellazione dei *reaction rate* secondo delle equazioni di tipo Arrhenius. Diversi modelli sono stati sviluppati successivamente utilizzando l'approccio di *Hatchard et al.* [12], tra i quali sono stati presi in considerazione i seguenti:

- Modello di *Ren et al.* [13]
- Modello di *Wang Y. et al.* [9]
- Modello di *Kriston et al.* [14]

Di seguito vengono riportate le caratteristiche principali di tali modelli, al fine di motivare quale tra i tre risulti essere, nel complesso, il più adatto.

Il modello di *Ren et al.* considera 6 reazioni esotermiche all'interno dell'espressione della potenza di calore generata: la decomposizione del SEI e degli elettrodi, la reazione tra i due elettrodi, e le reazioni tra i leganti (*binder*) e gli elettrodi.

Il modello di *Wang Y. et al.* considera 7 reazioni: la decomposizione del SEI, dell'elettrodo negativo, dell'elettrolita, del separatore e del elettrodo positivo, con quest'ultima considerata come tre diverse reazioni (corrispondenti a tre picchi esotermici). Inoltre, vengono considerati anche la rigenerazione del SEI, che avviene durante le continue reazioni tra il litio e l'elettrolita, e il cortocircuito interno.

Il modello di *Kriston et al.* considera 9 reazioni: la decomposizione del SEI, dell'elettrodo negativo e di quello positivo (quest'ultima viene associata a due diversi picchi esotermici), le reazioni tra i *binder* e gli elettrodi, la decomposizione, l'evaporazione e la combustione dell'elettrolita.

Tutti i modelli descritti sono stati validati su delle batterie di tipo NMC.

Il modello scelto come riferimento è quello di *Ren et al.*: tra i tre descritti è quello che considera il minor numero di reazioni, ma nonostante ciò risulta confrontarsi molto bene con i risultati sperimentali.

Di seguito viene riportata la trattazione matematica riguardante la modellazione della cinetica chimica di *Ren et al.*.

---

Il calore generato dalle reazioni  $Q_{gen}$  [W] è definito come segue:

$$Q_{gen} = Q_{SEI} + Q_{An-E} + Q_{An-B} + Q_{Cat-An} + Q_{Cat-B} + Q_{Cat} \quad (3.8)$$

Dove: le 6 potenze di calore che definiscono  $Q_{gen}$  sono associate alle 6 reazioni descritte in precedenza; h è il coefficiente di scambio termico convettivo  $[\frac{W}{m^2K}]$ .

I vari parametri necessari alla modellazione vengono ottenuti in questo modo:

- $m_x$ : assegnata, dipende dal campione utilizzato nei test
- $\Delta H_x$ : proprietà chimica
- $n_x$ : esperimenti
- $A_x$  ed  $E_{a,x}$ : metodo di Kissinger [15].

Di seguito vengono riportati i parametri caratteristici del sistema batteria:

Parametro	Descrizione	Valore
M	Massa della batteria [kg]	1.1
$C_p$	Capacità termica specifica $[\frac{J}{kgK}]$	1100
A	Area di scambio termico [ $m^2$ ]	0.0841
h	Coefficiente di scambio termico convettivo $[\frac{W}{m^2K}]$	7.5

**Tabella 3.1:** Parametri caratteristici della batteria

Di seguito vengono invece riportati tutti i valori ottenuti per le sei reazioni:

x	$m_x$ [kg]	$A_x$ [ $\frac{1}{s}$ ]	$E_{a,x}$ [ $\frac{J}{mol}$ ]	$n_x$	$\Delta H_x$ [ $\frac{J}{kg}$ ]
SEI	$608.4 \cdot 10^{-3}$	$6.3623 \cdot 10^9$	$1.0960 \cdot 10^5$	5.5	$578.7 \cdot 10^3$
Anodo	$608.4 \cdot 10^{-3}$	$5.1510 \cdot 10^{17}$	$2.0077 \cdot 10^5$	1	$253.2 \cdot 10^3$
BinAn	$608.4 \cdot 10^{-3}$	$4.9679 \cdot 10^{15}$	$1.9549 \cdot 10^5$	1	$108.5 \cdot 10^3$
CatAn	$608.4 \cdot 10^{-3}$	$2.4262 \cdot 10^{13}$	$1.6201 \cdot 10^5$	1	$560.6 \cdot 10^3$
BinCat	$608.4 \cdot 10^{-3}$	$6.5429 \cdot 10^{13}$	$1.7785 \cdot 10^5$	2	$452.1 \cdot 10^3$
Catodo	$608.4 \cdot 10^{-3}$	$5.3481 \cdot 10^5$	$1.0934 \cdot 10^5$	1.5	$434 \cdot 10^3$

**Tabella 3.2:** Parametri chimici utilizzati nel modello

Dove va sottolineato il fatto che viene considerata la stessa massa dei reagenti per tutte le reazioni. In particolare, questo valore è pari al 55.3% della massa totale della batteria.

Alcune reazioni consumano gli stessi reagenti e interagiscono tra di loro all'interno della batteria. Per questo motivo, nel modello vengono considerate le seguenti equazioni di bilancio della massa, per valutare correttamente l'andamento delle concentrazioni dei vari reagenti:

Reactant	Mass balance equation
SEI film	$c_{SEI} = 1 - \int \kappa_{SEI} dt$
Anode active material	$c_{An-E} = c_{Cat-An} = 1 - \int (\kappa_{An-E} + \kappa_{Cat-An}) dt$
Binder	$c_{An-B} = c_{Cat-B} = 1 - \int \left( \frac{\gamma}{1+\gamma} \cdot \kappa_{An-B} + \kappa_{Cat-B} \right) dt$
Cathode active material	$c_{Cat} = 1 - \int \kappa_{Cat} dt$

**Tabella 3.3:** Equazioni di bilancio della massa per i vari reagenti [13]

Dove  $\gamma = \frac{3.4}{6}$  è un fattore che tiene conto della massa del *binder* nell'anodo e nel catodo.

---

Passando all'implementazione del modello 0D in *Python*, nel codice sono stati riportati:

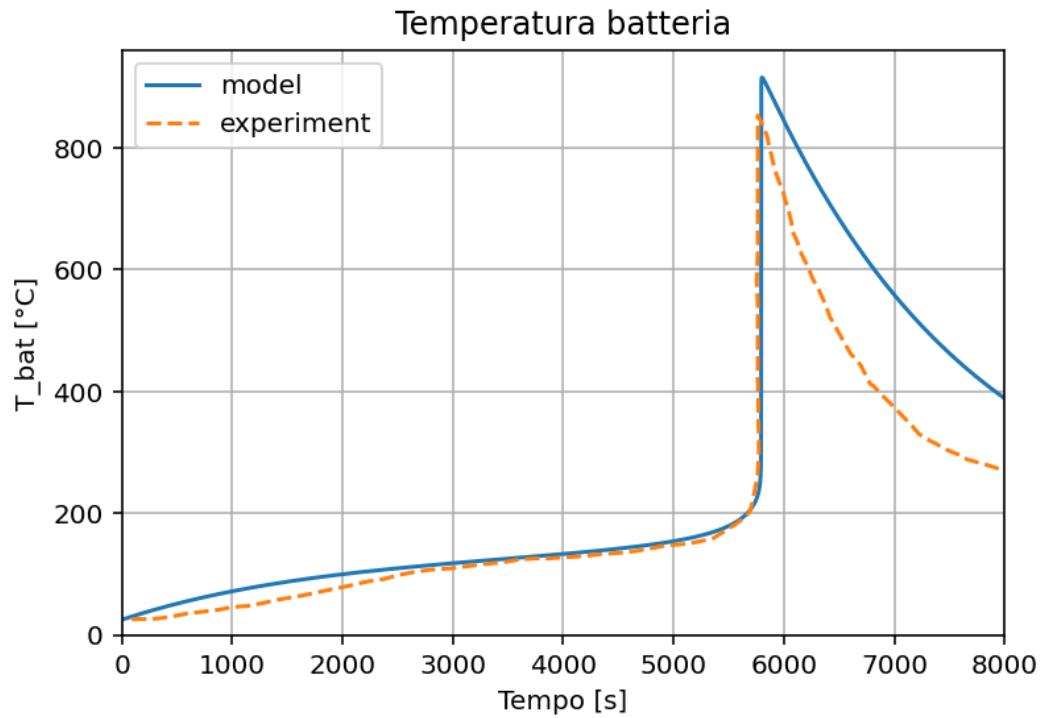
- Concentrazioni e calore generato dalle varie componenti, poste come variabili di stato.
- Temperatura della batteria, anch'essa posta come variabile di stato.
- Equazioni dei *reaction rate* delle varie componenti e dell'*heat rate* della batteria, esattamente come in [13]

Inoltre, per quanto riguarda lo scambio termico con l'esterno, nel codice non è stata implementata la strategia *Heat, Wait and Seek* [13] del sistema ARC, ma è stato considerato uno scambio termico convettivo con una temperatura esterna fissa a 140 °C.

In questo modo, il modello può essere confrontato con un test di tipo *oven*, visto che questa tipologia di test prevede il mantenimento di una temperatura costante del forno, una volta che quest'ultima è stata raggiunta. In particolare, il modello è stato confrontato con il risultato di un test *oven150* [13].

---

Il risultato ottenuto è il seguente:

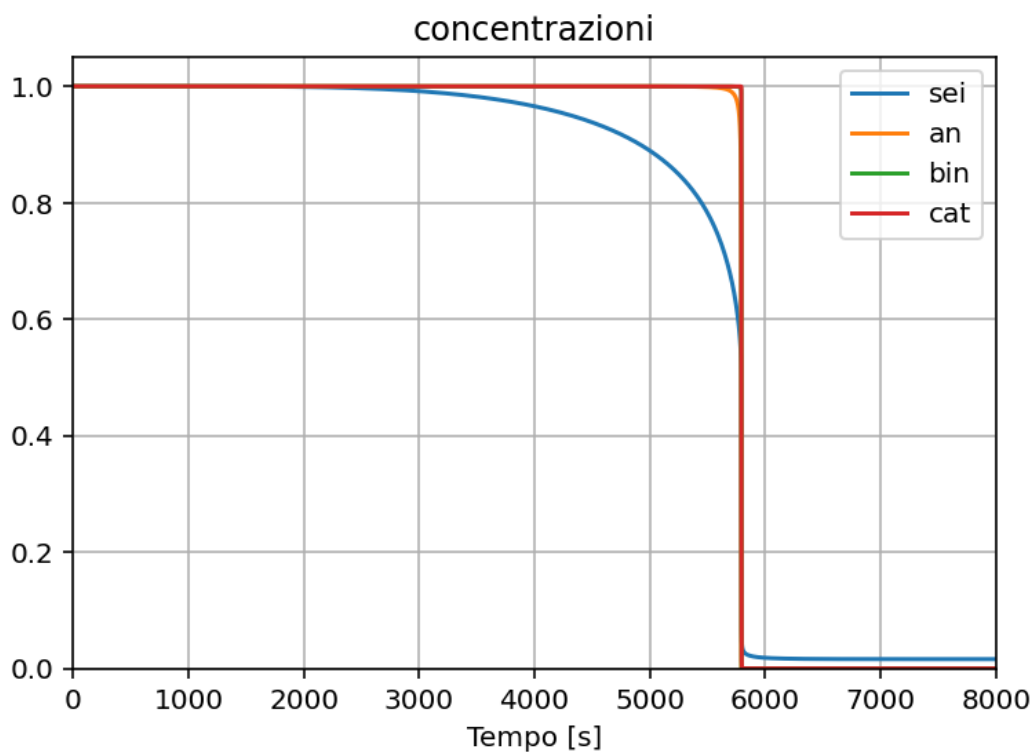


**Figura 3.2:** Confronto tra il modello e l'*oven150*

Dal grafico si evince come il modello sia complessivamente accurato: nonostante la condizione leggermente differente, le uniche differenze sono il picco di temperatura, che viene leggermente sovrastimato, e l'andamento post-TR, che però è dovuto al fatto che nell'*oven150* il forno viene spento non appena la batteria incombe nel TR, mentre in questo caso la temperatura rimane sempre fissa a 140 °C, portando ad un raffreddamento più lento della batteria.

---

L'affidabilità del modello si può notare anche dall'andamento delle concentrazioni delle varie componenti, mostrato in Figura 3.4.



**Figura 3.3:** Andamento delle concentrazioni

Dal grafico si nota come tutte le varie componenti vengono completamente consumate quando la batteria incombe nel *Thermal Runaway*, con il SEI che risulta essere il primo componente a deteriorarsi.

Alla luce di queste considerazioni, quello che ne risulta è un modello zero-dimensionale che ben rappresenta il calore rilasciato dalle reazioni esotermiche e l'andamento della temperatura in presenza di *Thermal Runaway*.

Il prossimo passo quindi è l'implementazione della strategia di raffreddamento, in modo da ottenere un modello che possa anche prevedere come poter fermare il fenomeno.

---

## 3.2 Strategia di raffreddamento

Si cerca di trovare una strategia di raffreddamento che sia in grado di fermare le reazioni esotermiche che iniziano ad avvenire in maniera spontanea all'interno della cella. Per questo scopo è stato preso come riferimento l'esperimento effettuato da *Zhang L. et al.* [16], che verrà descritto di seguito.

In particolare, l'approccio che si è deciso di seguire è il seguente:

- Considerare una generica batteria 18650 NMC come riferimento.
- Validazione del modello di  $TR$  rispetto a *Ren et al.*
- Implementazione della strategia di raffreddamento di *Zhang L. et al.*
- "Semi-validazione" di questa implementazione rispetto all'esperimento di *Zhang L. et al.*

Il test è stato effettuato su una 18650<sup>1</sup> con una chimica NCA. Di seguito ne vengono riportate tutte le caratteristiche.

Produttore	Samsung SDI
Voltaggio nominale [V]	3.6
Capacità nominale [mAh]	3500
Massa [g]	48
Densità di energia [ $\frac{Wh}{kg}$ ]	251
Volume [mL]	16.5

**Tabella 3.4:** Caratteristiche della batteria utilizzata nel test [16]

---

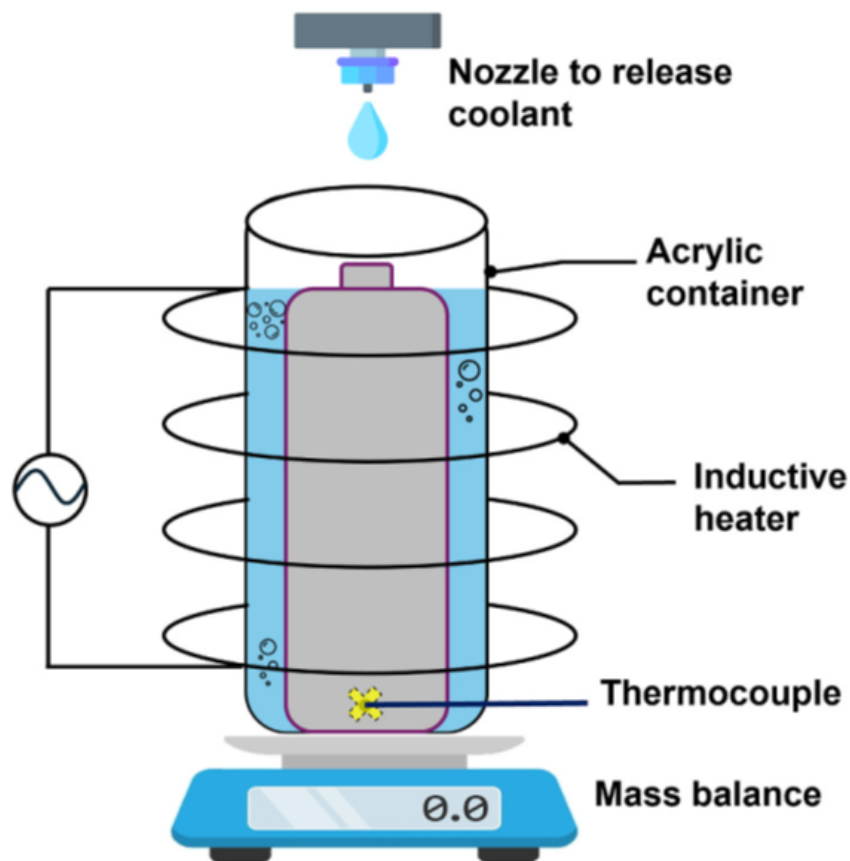
<sup>1</sup>Batteria cilindrica di diametro 18 mm ed altezza 65 mm

---

Il test viene effettuato seguendo queste tre fasi:

- La batteria viene posta all'interno di un contenitore di PMMA<sup>2</sup> e riscaldata dall'esterno per induzione, attraverso una bobina, con una potenza di 150 W.
- Una volta che le valvole di sicurezza della batteria sono aperte, si ferma il riscaldamento e si rimuove la bobina.
- A questo punto, viene immediatamente aggiunto il liquido refrigerante, il quale viene iniettato dall'alto in modo tale da riempire il contenitore in 2 secondi

In Figura 3.4 viene riportato schematicamente il *set-up* del test.



**Figura 3.4:** Schema del *set-up* dell'esperimento [16]

---

<sup>2</sup>Polimetilmetacrilato, noto comunemente come Plexiglas

---

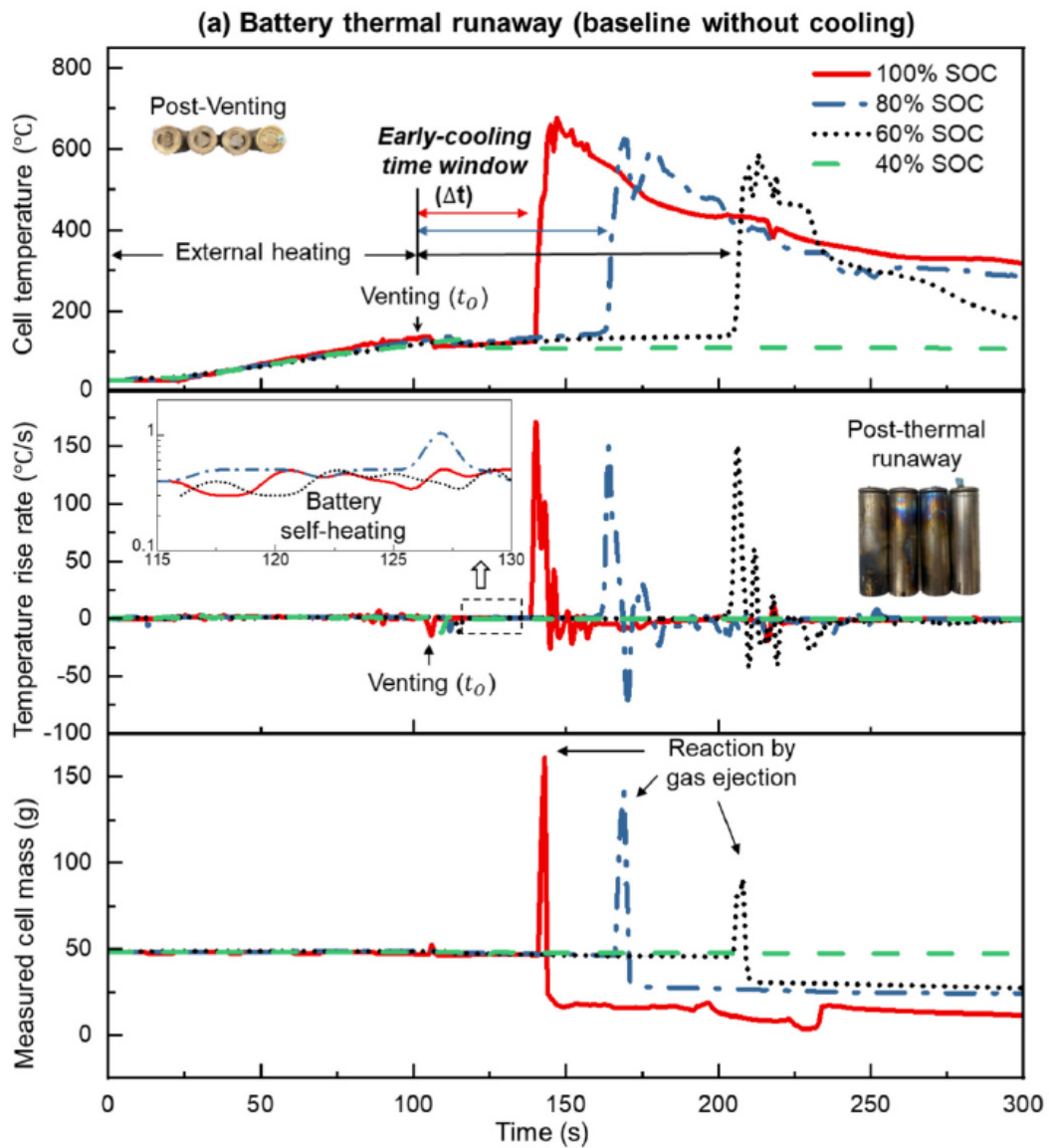
L'esperimento viene effettuato al variare di tre parametri:

- Rapporto volumetrico tra refrigerante e batteria: 1:16, 1:8, 1:4 e 1:2.
- Refrigerante: acqua , *HFE-7200*, *transformer oil* e *silicon oil*.
- *State Of Charge* (SOC) della batteria: 40%, 60%, 80% e 100%.

Per gli scopi di questo lavoro, non verrà rivolta particolare attenzione alle proprietà dei materiali o al SOC della batteria, dato che nel nostro interesse risiede la modalità con la quale viene effettuato il raffreddamento e la sua efficacia nel fermare il fenomeno del *Thermal Runaway*.

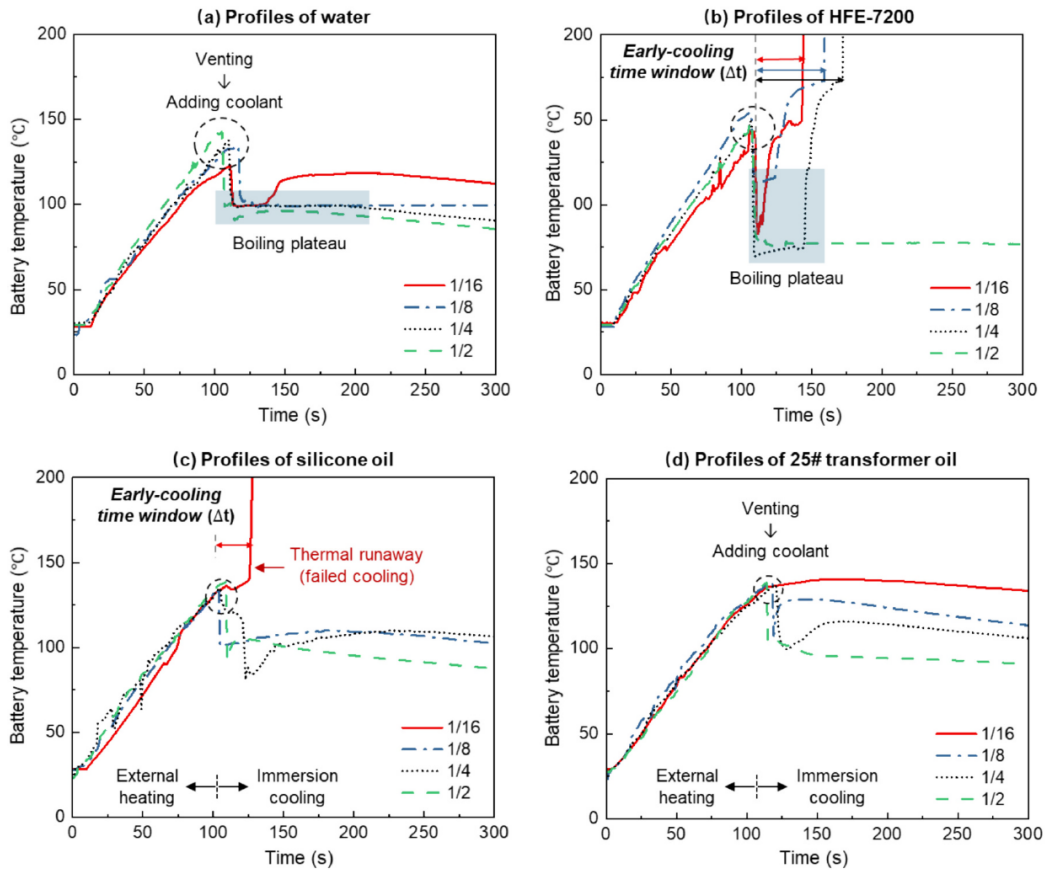
In questo test, se non viene applicato il *cooling*, la batteria incombe in TR in una finestra di 1-2 minuti.

Di seguito vengono riportati l'andamento della temperatura, il suo tasso di aumento e la massa della cella misurati durante il test effettuato senza raffreddamento:



**Figura 3.5:** Risultati del test senza raffreddamento [16]

Di seguito vengono invece riportati gli andamenti della temperatura della batteria con il raffreddamento applicato, al variare del refrigerante e del rapporto volumetrico:



**Figura 3.6:** Risultati del test con raffreddamento applicato [16]

Dai grafici si evince come il TR venga evitato in quasi tutti i casi, facendo capire come questa strategia di raffreddamento sia particolarmente efficace nel fermare il fenomeno, a patto che venga utilizzata una certa quantità di refrigerante, dato che in alcune situazioni un rapporto volumetrico troppo basso non evita l'insorgere del *Thermal Runaway*. Focalizzandosi sul caso in cui il liquido refrigerante utilizzato è l'acqua, si può notare che una volta che le reazioni sono state fermate, la temperatura inizia a calare fin quando non si verifica il cosiddetto *boiling plateau*, ovvero sia dove la batteria arriva ad equilibrio termico con l'acqua, che nel frattempo avrà raggiunto la sua temperatura di ebollizione (100 °C).

---

Al fine di implementare la strategia di raffreddamento, si è deciso di provare a replicare l'esperimento di *Zhang L. et al.*, utilizzando la chimica descritta nel modello di *Ren et al.* per le reazioni esotermiche e implementando direttamente nel codice la strategia di raffreddamento, così come viene effettuato nell'esperimento[16]. Come prima cosa, è stato aggiunto il termine di scambio termico con l'ambiente:

$$Q_{env} = h_a A (T_{amb} - T_{bat}) + \epsilon \sigma A (T_{amb}^4 - T_{bat}^4) \quad (3.9)$$

Dove:  $h_a$  [ $\frac{W}{m^2K}$ ] è il coefficiente di scambio termico convettivo dell'aria;  $A$  [ $m^2$ ] è l'area esterna della batteria;  $T_{amb}$  [K] è la temperatura ambiente;  $\epsilon$  è l'emissività della superficie;  $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann.

Per quanto riguarda invece il raffreddamento, è stata implementata un'equazione che considera uno scambio termico equivalente:

$$Q_{cool} = h_c A (T_{coolant} - T_{bat}) \quad (3.10)$$

Dove  $h_c$  [ $\frac{W}{m^2K}$ ] e  $T_{coolant}$  [K] sono, rispettivamente, il coefficiente di scambio termico equivalente e la temperatura del refrigerante.

Di seguito viene riportato il *set-up* del modello:

Parametro	Descrizione	Valore
$M$	Massa della batteria [g]	48
$m_x$	Massa dei reagenti [g]	$0.553 \cdot M$
$C_p$	Capacità termica specifica [ $\frac{J}{kgK}$ ]	1100
$Q_{heating}$	Potenza di riscaldamento [W]	60
$h_a$	Coefficiente di scambio termico dell'aria [ $\frac{W}{m^2K}$ ]	15
$\sigma$	Costante di Stefan-Boltzmann [ $\frac{W}{m^2K^4}$ ]	$5.67 \cdot 10^{-8}$
$\epsilon$	Emissività	0.1
$T_{amb}$	Temperatura ambiente [ $^{\circ}C$ ]	25
$T_{coolant}$	Temperatura del refrigerante [ $^{\circ}C$ ]	100
$h_c$	Coefficiente di scambio termico equivalente [ $\frac{W}{m^2K}$ ]	2000

**Tabella 3.5:** *Set-up* del modello con raffreddamento

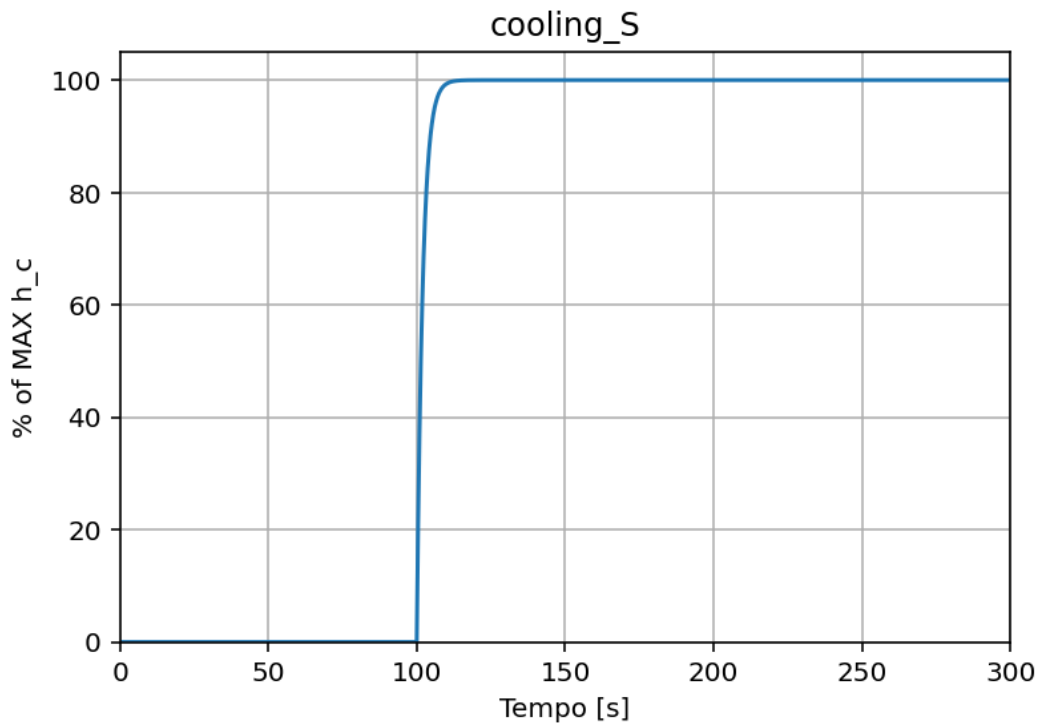
Dove la sorgente di calore applicata  $Q_{heating}$  è stata stimata a partire dal valore fornito in [16]. In particolare, note le dimensioni dell'apparato sperimentale, è stato calcolato un coefficiente di accoppiamento pari a 0.4 [17].

Va sottolineato il motivo per cui è stata impostata una temperatura del refrigerante pari a 100  $^{\circ}C$ . Una modellazione più accurata del sistema di raffreddamento richiederebbe infatti di considerare la dinamica della temperatura dell'acqua nella fase in cui viene introdotta, introducendo un ulteriore livello di complessità nel modello. Tuttavia, tale aspetto non rappresenta il focus principale di questo lavoro e, per questo motivo, si è scelto di adottare una semplificazione.

Chiaramente, questo non rappresenta perfettamente la realtà, dove il liquido refrigerante viene introdotto alla temperatura ambiente, ma anzi rappresenta un caso peggiorativo: impostando una temperatura del refrigerante maggiore si ottiene una minore potenza di raffreddamento in modulo (vedi l'equazione 3.10).

---

Infine, nel modello è stata implementata una logica grazie alla quale il *cooling* non viene applicato istantaneamente, ma in un certo intervallo temporale. Tale logica viene applicata al coefficiente di raffreddamento convettivo  $h_c$ , in modo tale che quest'ultimo passi da zero al suo massimo valore ( $2000 \left[\frac{W}{m^2K}\right]$ ) in due secondi, esattamente come avviene nell'esperimento di *Zhang L. et al.* Questo porta ad avere un andamento ad "S" del coefficiente  $h_c$ , come mostrato in Figura 3.7. Per coerenza con l'esperimento, il momento in cui viene fermato il riscaldamento e introdotto il *cooling* è compreso nell'intervallo temporale durante il quale la temperatura raggiunge i 130-140 °C.



**Figura 3.7:** Andamento ad "S" del coefficiente  $h_c$

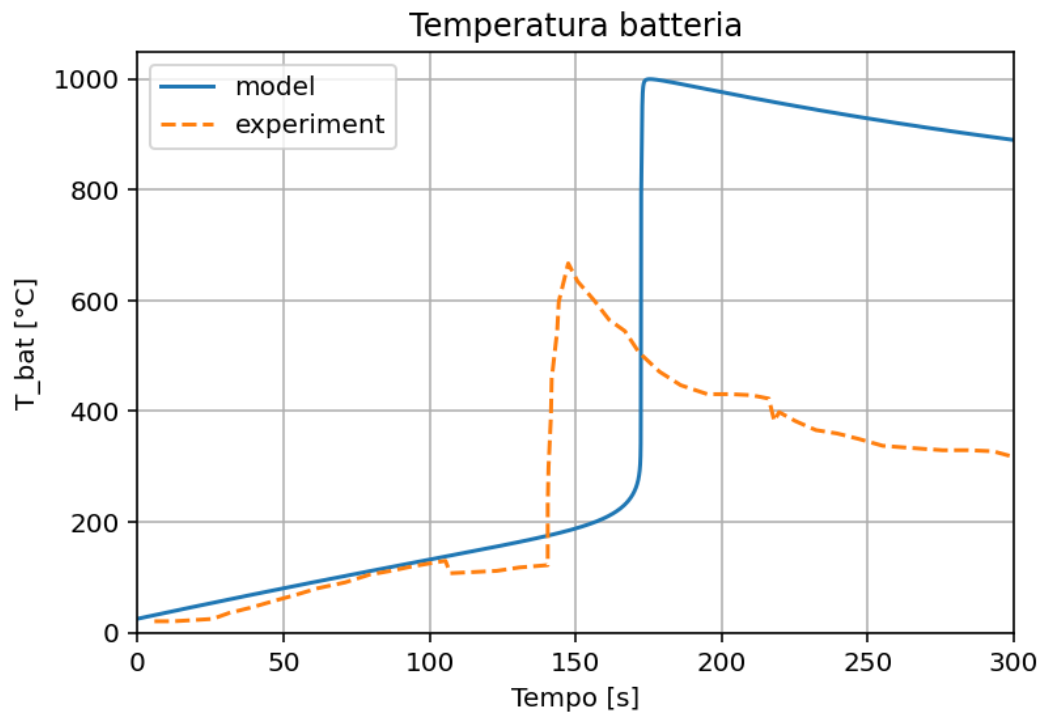
---

In sintesi, il modello calcola l'andamento della temperatura della batteria secondo la seguente:

$$\frac{dT_{bat}}{dt} = \frac{1}{MC_p} \cdot (Q_{gen} + Q_{heating} + Q_{env} + Q_{cool}) \quad (3.11)$$

Dove  $Q_{env}$  e  $Q_{cool}$ , per come sono definiti, danno un contributo negativo.

In Figura 3.8 viene mostrato il confronto tra i profili di temperatura del modello e quello di *Zhang L. et al.* nel caso in cui avvenga il *Thermal Runaway*. Unica nota, per indurre la batteria a *TR* nel modello viene lasciato attivo il riscaldamento di  $60\text{ W}$  per tutta la durata della simulazione.

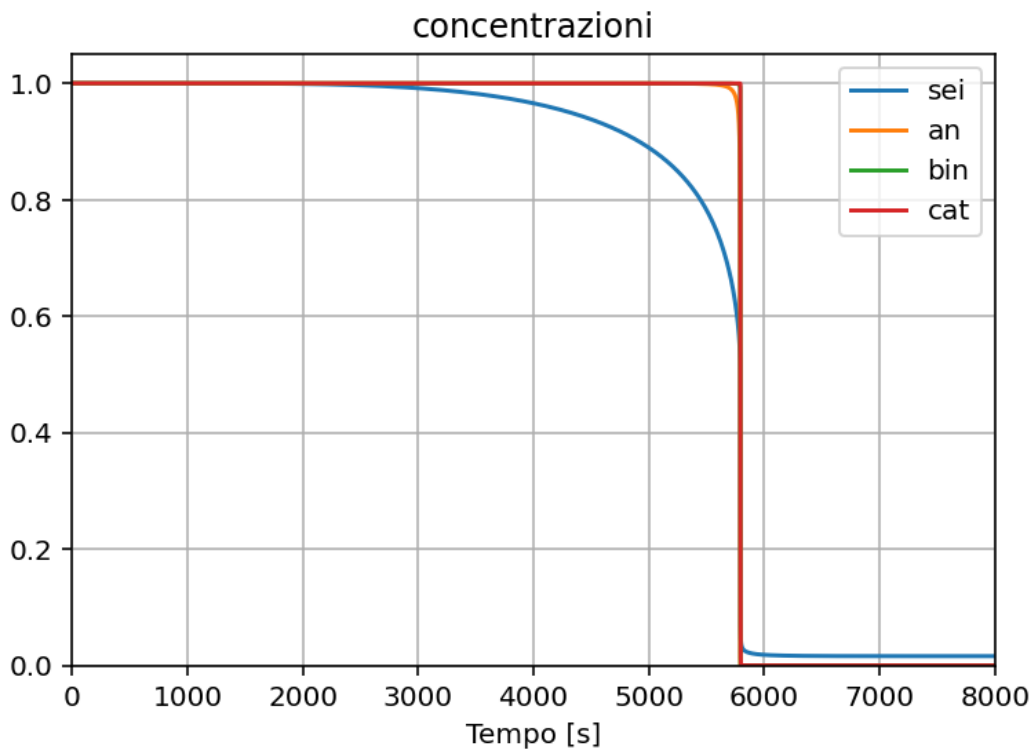


**Figura 3.8:** Profili di temperatura

---

Dal grafico si evince come ci siano delle differenze non trascurabili tra le due curve: nonostante sia la differenza nell'istante di tempo al quale avviene il fenomeno sia la differenza nella temperatura massima possano essere dovute alla diversa chimica delle batterie considerate [18], non è giustificabile una differenza così elevata nel picco di temperatura. Per questo motivo, si è ricorso ad un'ulteriore modifica del modello, che verrà descritta nella sezione successiva.

Di seguito viene invece riportato l'andamento delle concentrazioni.



**Figura 3.9:** Andamento delle concentrazioni

In questo caso il risultato è quello che ci si aspettava: tutte le componenti vengono completamente consumate quando avviene il *Thermal Runaway*.

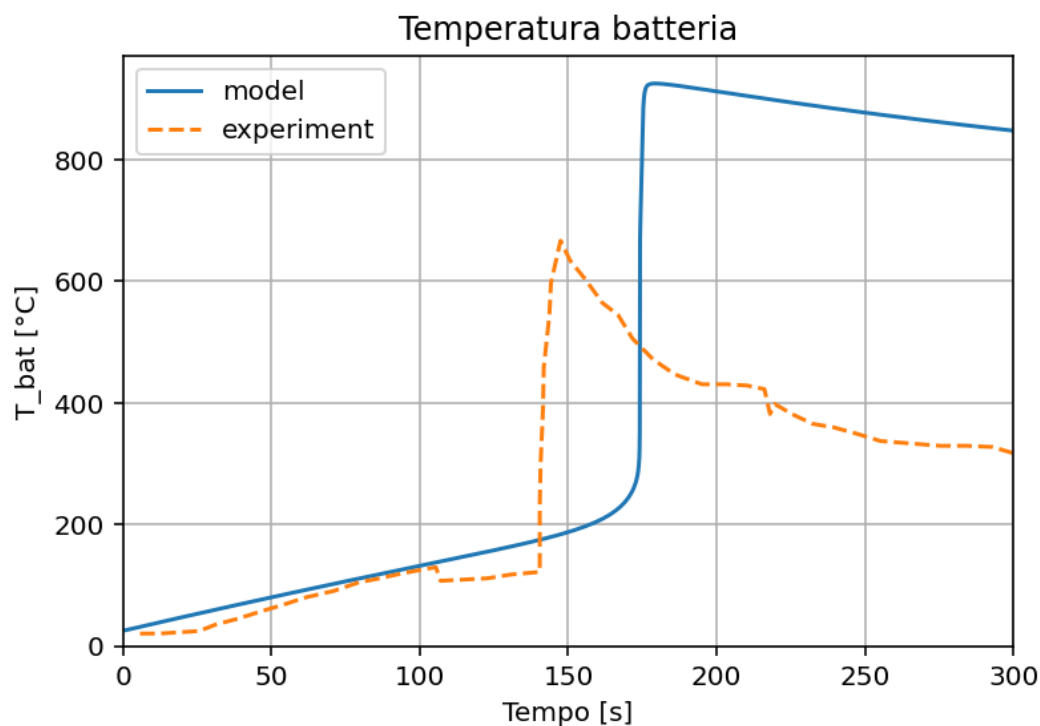
Viste le differenze riscontrate durante l'implementazione del modello di raffreddamento, dovute principalmente alla diversa chimica delle batterie considerate nei due modelli di riferimento [13] [16], si è scelto di considerare anche il contributo dell'evaporazione dell'elettrolita alla generazione del calore (che risulta essere negativo).

Per farlo, sono stati considerati i seguenti parametri, presi dal modello di *Kriston et al.* [14]:

$K_b$	Costante di Boltzmann [ $\frac{J}{K}$ ]	$1.380649 \cdot 10^{-23}$
$n_{ele}$	Ordine di reazione	1
$A_{ele}$	Fattore pre-esponenziale [ $\frac{1}{s}$ ]	$2.23 \cdot 10^7 \cdot 1.3$
$E_{a,ele}$	Energia di attivazione [ $\frac{J}{mol}$ ]	$1.58 \cdot 10^{-19}$
$\Delta H_{ele}$	Entalpia di reazione [ $\frac{J}{kg}$ ]	$-150 \cdot 10^3$

**Tabella 3.6:** Parametri utilizzati per l'elettrolita [14]

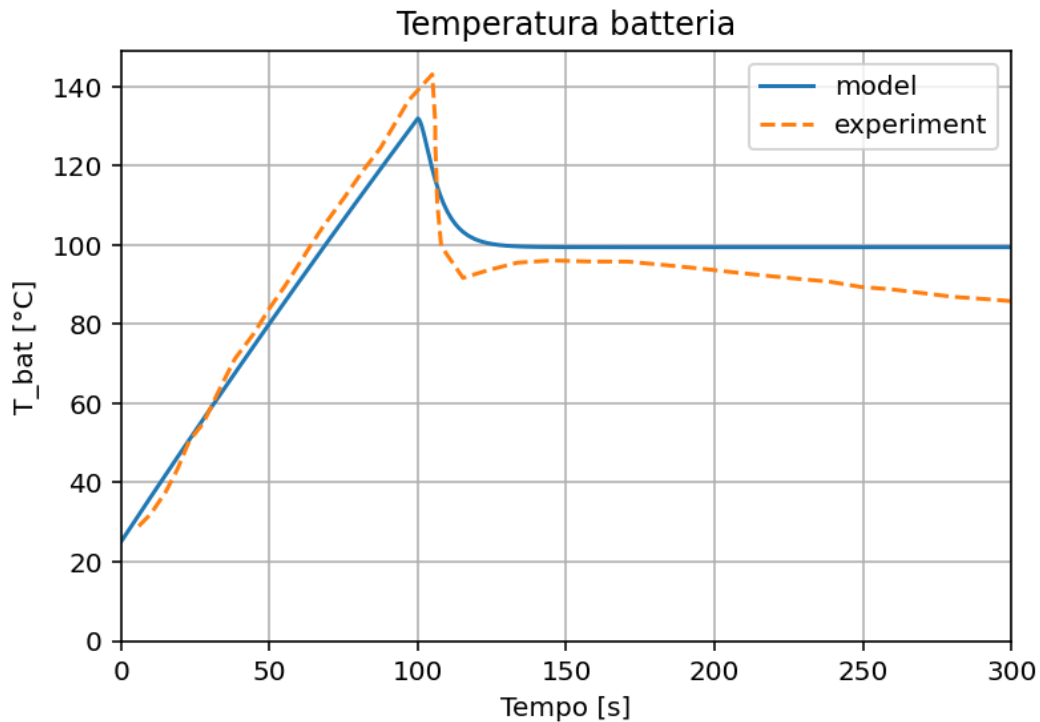
Di seguito vengono riportati i risultati del modello modificato.



**Figura 3.10:** Profili di temperatura in caso di TR

---

Si può notare come con questa modifica il picco di temperatura in caso di *TR* sia decisamente più ragionevole. Resta comunque una differenza di circa  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  tra i picchi di temperatura in caso di *Thermal Runaway*: tuttavia, la bassa temperatura ottenuta nell'esperimento può essere dovuta anche alla presenza del *venting*, oltre al fatto che un picco di circa  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  risulta essere inusuale per una batteria NCA [19] [20].



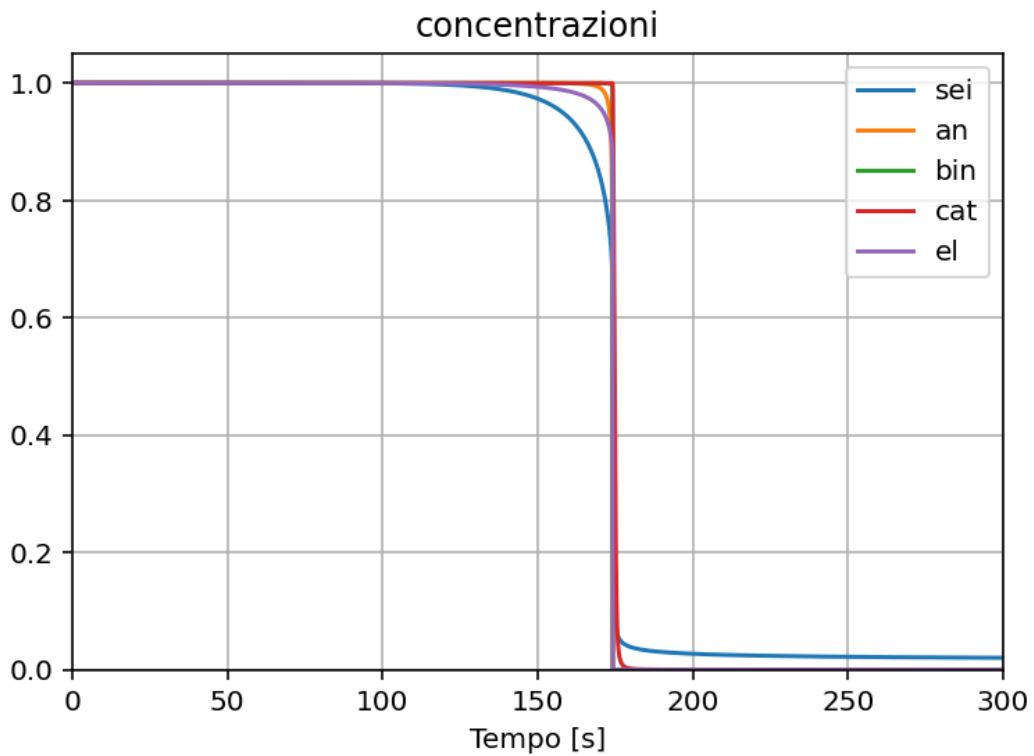
**Figura 3.11:** Profili di temperatura con raffreddamento applicato

Dal grafico con raffreddamento applicato, mostrato in Figura 3.11, quello che si nota subito è la quasi perfetta sovrapposizione tra le due curve negli istanti precedenti al *cooling*: il modello rappresenta correttamente la fase di riscaldamento della batteria.

Riguardo all'andamento *post-cooling*, si riscontra esattamente quello che ci si aspettava: la strategia è in grado di fermare le reazioni esotermiche, facendo scendere la temperatura fino al verificarsi del *boiling plateau*. Il risultato risulta essere in linea con quello che si riscontra nell'esperimento.

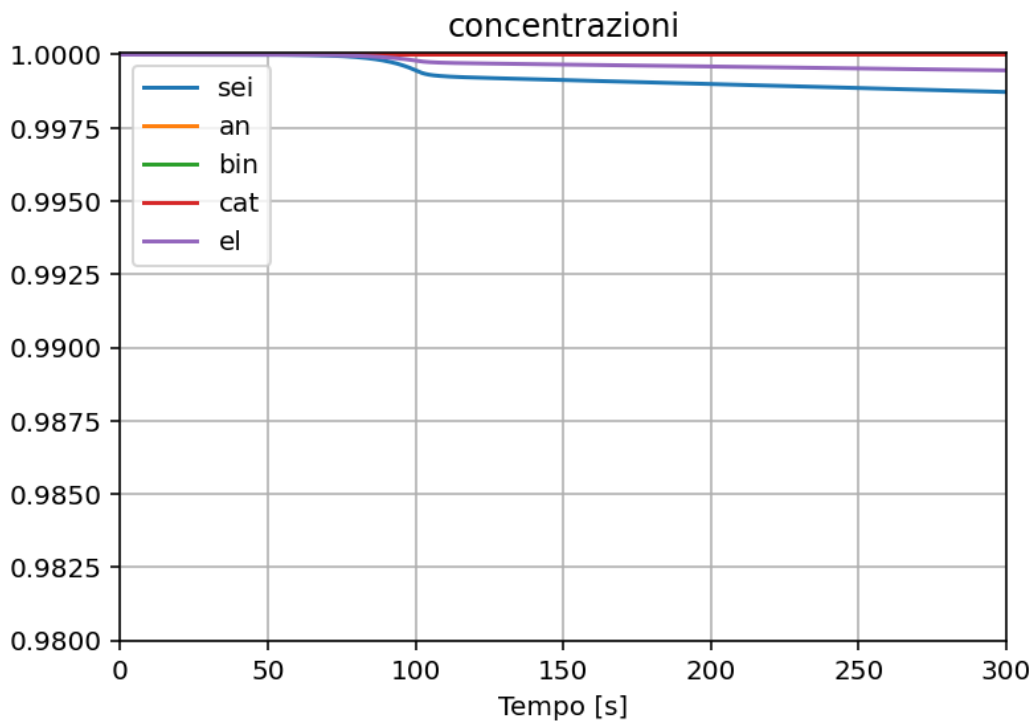
---

Di seguito si riportano gli andamenti delle concentrazioni riscontrati nel modello.



**Figura 3.12:** Andamento delle concentrazioni in caso di TR nel modello

Come già visto in precedenza, tutte le componenti si consumano completamente quando avviene il *Thermal Runaway*: il risultato ottenuto è quello che ci si aspettava.



**Figura 3.13:** Andamento delle concentrazioni con raffreddamento applicato

Anche in questo caso, gli andamenti sono quelli che ci si aspettavano: si nota come le componenti inizino a consumarsi quando la temperatura della batteria sta ancora salendo, per poi fermarsi quando viene applicato il raffreddamento.

Come ultimo passo di questo lavoro, quello che si vuole fare è sfruttare i dati ottenuti in questo modello zero-dimensionale ed utilizzarli all'interno di simulazioni CFD tridimensionali, attraverso l'ausilio del *software* commerciale *Simcenter STAR-CCM+*, al fine di verificarne ulteriormente l'efficacia attraverso lo studio della distribuzione spaziale della temperatura nella batteria. Tale modello verrà descritto nel capitolo successivo.



---

## 4. Modello 3D del *Thermal Runaway*

In questo capitolo viene presentato il modello tridimensionale sviluppato per lo studio del fenomeno di *Thermal Runaway* nelle batterie agli ioni di litio. A differenza dell'approccio zero-dimensionale descritto nel capitolo precedente, che considera la cella come un sistema a parametri concentrati, la modellazione 3D consente di analizzare la distribuzione spaziale delle grandezze fisiche all'interno del dominio, permettendo una descrizione più dettagliata dei fenomeni termici che si sviluppano durante l'innescò e la propagazione del fenomeno.

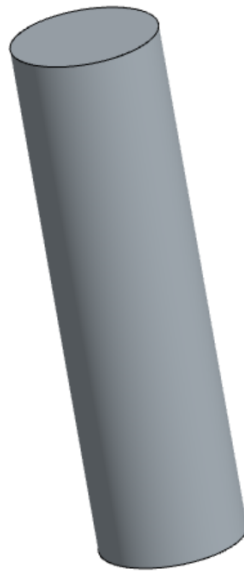
Il modello tridimensionale è stato implementato utilizzando il *software* commerciale *Simcenter STAR-CCM+*. In questo contesto, alcune informazioni e parametri ottenuti dalle simulazioni del modello zero-dimensionale vengono utilizzati come dati di ingresso per la modellazione tridimensionale, consentendo di mantenere coerenza tra i due livelli di analisi e di sfruttare i risultati del modello semplificato come base per una descrizione più completa del sistema.

Nel corso del capitolo vengono quindi descritti la geometria del modello, i modelli fisici adottati e le condizioni al contorno utilizzate nelle simulazioni. Successivamente vengono presentati i risultati ottenuti, con l'obiettivo di validare l'affidabilità del modello presentato, paragonandolo con dei dati sperimentali e utilizzandolo su diverse geometrie.

---

## 4.1 Geometria

Il modello zero-dimensionale è stato validato su una batteria 18650: per questo motivo verrà utilizzata proprio quest'ultima come riferimento anche nel modello tridimensionale. Dato che nel modello non viene considerato il *venting*, per semplicità viene considerato come geometria di riferimento un cilindro, come viene mostrato di seguito.



**Figura 4.1:** Geometria di riferimento nel modello 3D

## 4.2 *Mesh*

Per quanto riguarda la *mesh*, è stata utilizzata una *Automated Mesh* di tipo poliedrico sul volume, con l'applicazione di un *Surface Remesher* e del *Generalized Cylinder Mesher*, con quest'ultimo che risulta essere necessario per avere una distribuzione equa delle celle lungo l'altezza del cilindro.

---

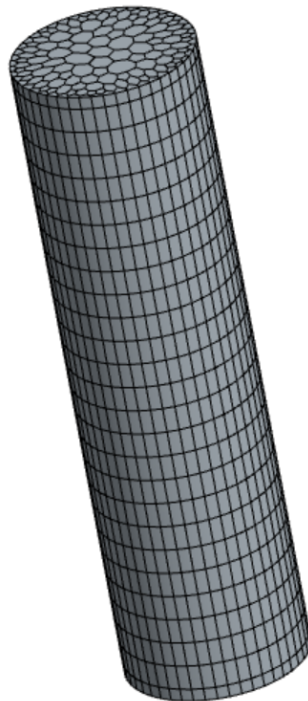
Le altre impostazioni vengono riportate di seguito:

<i>Base Size</i> [mm]	5
<i>Target Surface Size</i> [mm]	3
<i>Minimum Surface Size</i> [mm]	1
<i>Surface Curvature</i> [punti per cerchio]	72
<i>Surface Growth Rate</i>	1.3
<i>Volume Growth Rate</i>	1.2
<i>Maximum Tet Size</i> [mm]	6

**Tabella 4.1:** Impostazioni della *mesh*

Dove va sottolineata l'impostazione riguardante la *Surface Curvature*: in particolare, maggiore è il numero di punti, migliore sarà la discretizzazione della superficie circolare che caratterizza il cilindro.

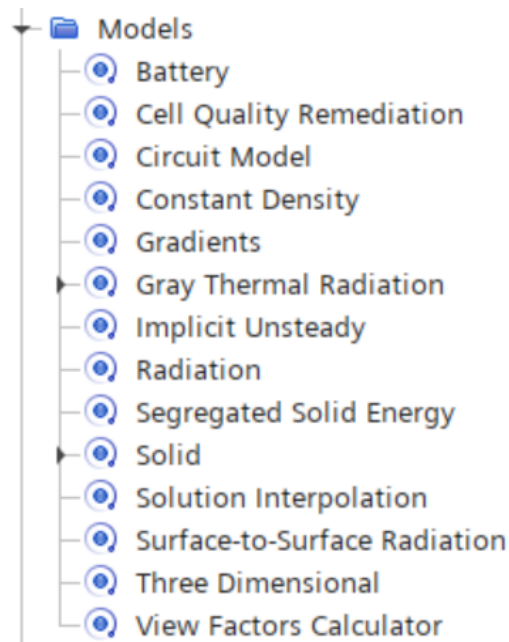
Quello che risulta da queste impostazioni è una *mesh* di 4023 celle, che viene mostrata nella Figura 4.2.



**Figura 4.2:** *Mesh* utilizzata nel modello 3D

---

## 4.3 Modelli fisici e condizioni al contorno

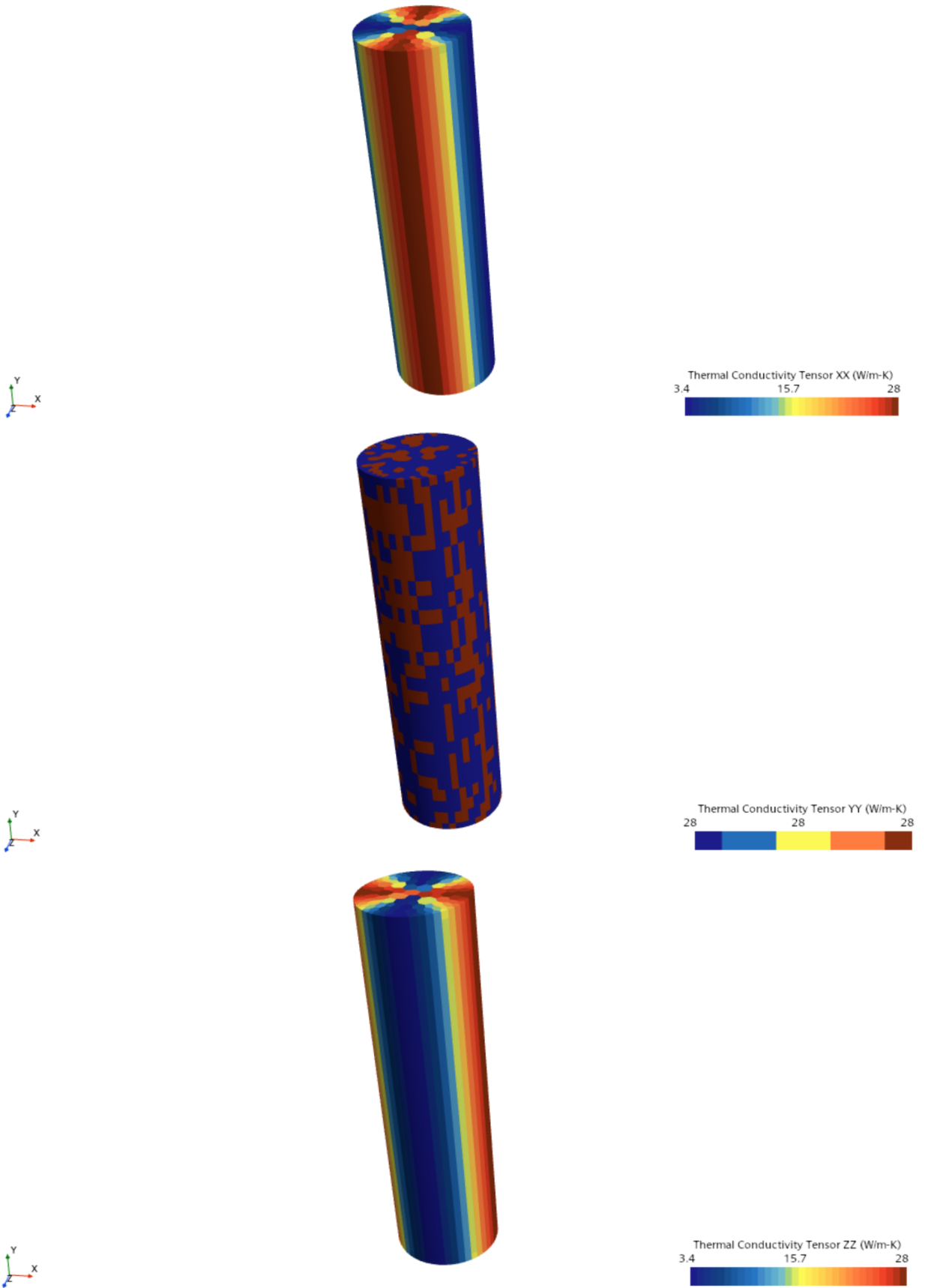


**Figura 4.3:** Modelli fisici utilizzati nel modello 3D

Dove il modello *Constant Density* è stato applicato poiché nelle simulazioni non viene considerato il *venting*, motivo per cui la batteria non avrà variazioni di massa (e quindi densità) dovute alla fuoriuscita dei gas.

All'interno del ramo *Solid* vengono impostate le proprietà del materiale:

- Densità :  $2702 \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$
- Calore specifico :  $1100 \left[ \frac{J}{kgK} \right]$
- Conducibilità termica (Figura 4.4)



**Figura 4.4:** Conducibilità termica

---

Come condizione iniziale viene posta la temperatura della batteria pari a 25 °C.

Per quanto riguarda l'impostazione del riscaldamento e del raffreddamento della batteria, sono state applicate delle *field functions* sul volume, definite come segue:

- *Heating* : 60 [W], applicato come *Heat Source*.
- *Ambiente* : scambio termico convettivo, viene calcolato direttamente dal *software* e viene applicato come *Heat Flux* [ $\frac{W}{m^2}$ ], con gli stessi parametri utilizzati nel modello *Python*.
- *Cooling* :  $h_c(T_{coolant} - T_{bat})$ , anch'esso applicato come *Heat Flux* [ $\frac{W}{m^2}$ ]

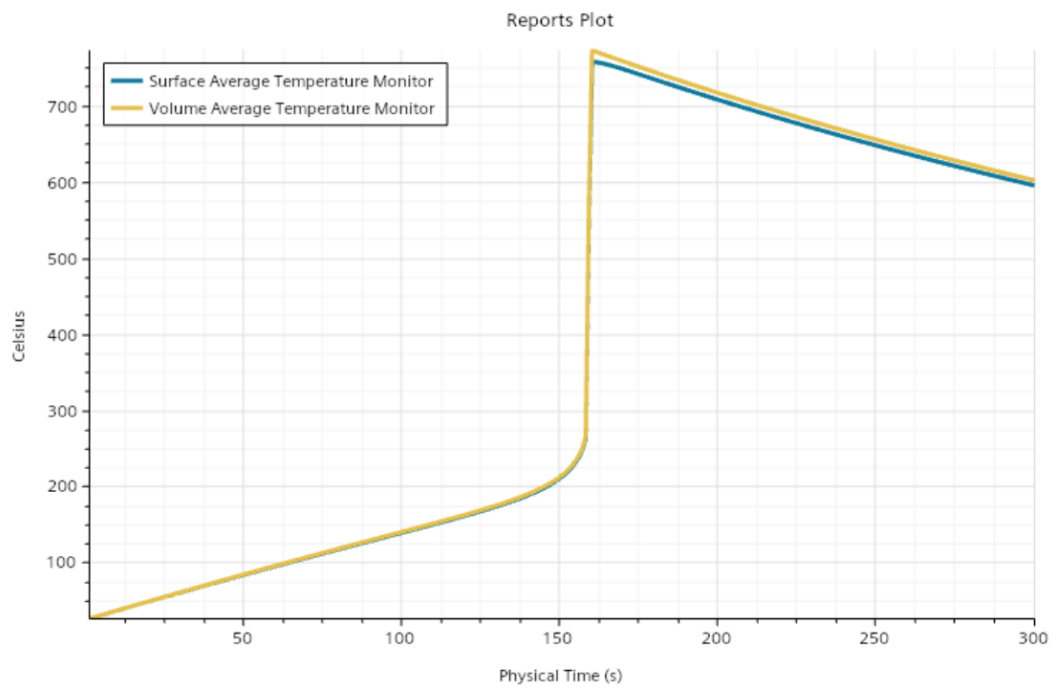
## 4.4 Solutore

Per quanto riguarda invece il solutore (*solver*), si sono andati a modificare due parametri dell'*Implicit Unsteady*:

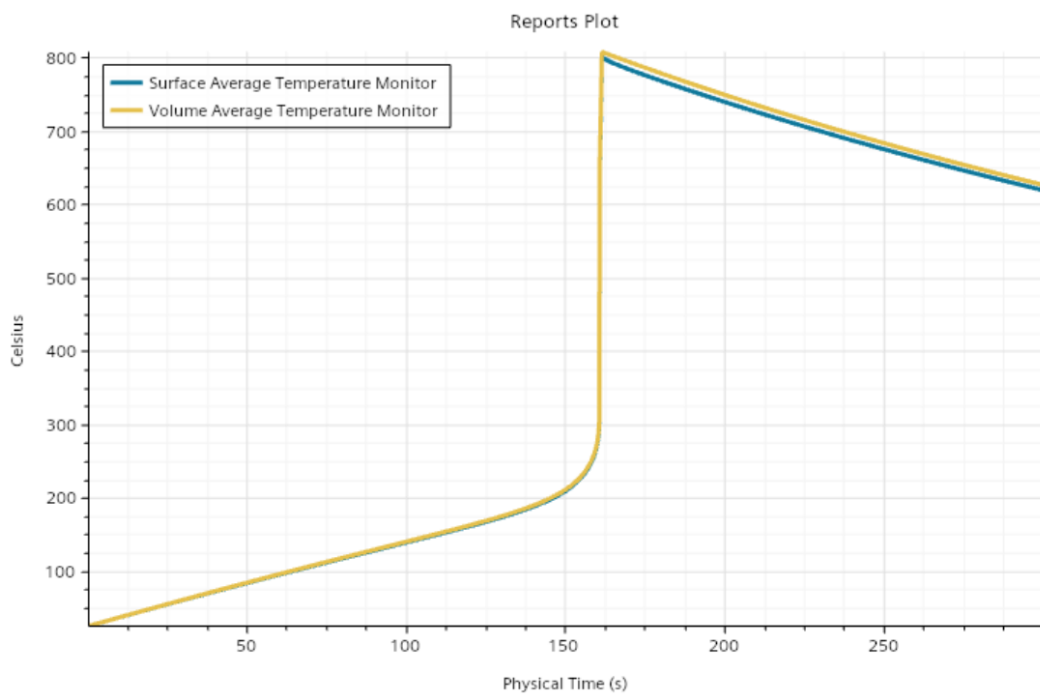
- Massimo numero di *inner iterations*, posto pari a 5.
- *Time-step* : posto di *default* pari a 1 [s], sono stati considerati anche dei valori più bassi per favorire la convergenza del calcolo. In particolare, sono stati considerati i valori 0.1 [s], 0.01 [s] e 0.001 [s].

Riguardo quest'ultimo punto, la scelta di effettuare un calcolo con dei valori diversi di *time-step* è stata fatta al fine di verificare l'influenza di questo parametro sull'esito della simulazione.

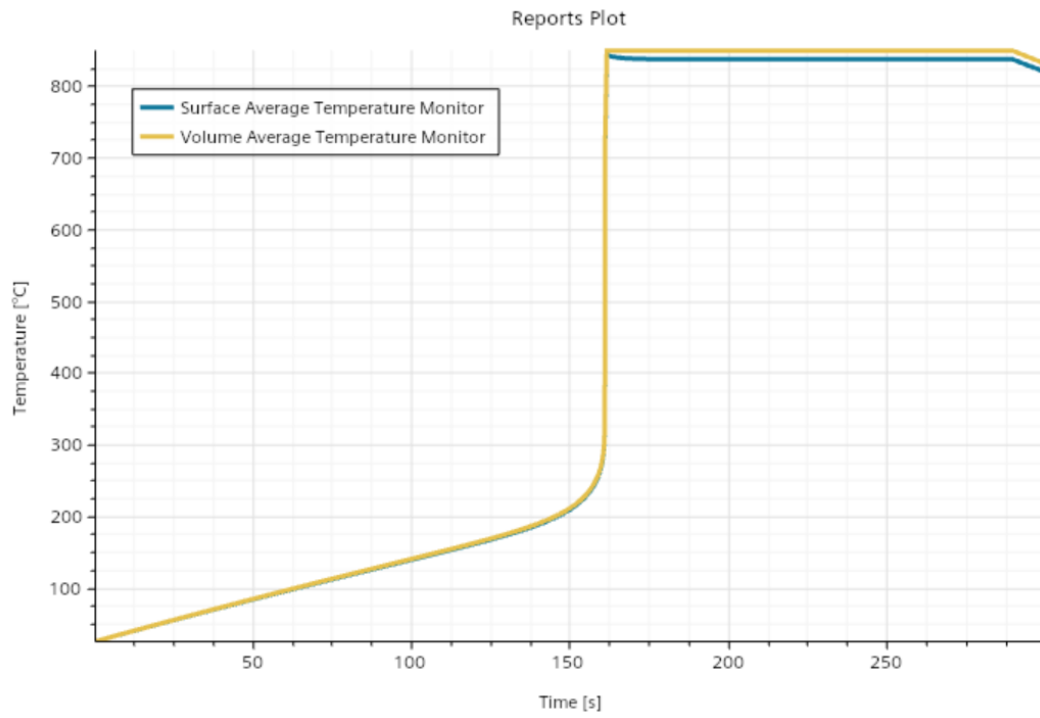
Di seguito vengono mostrati i risultati ottenuti.



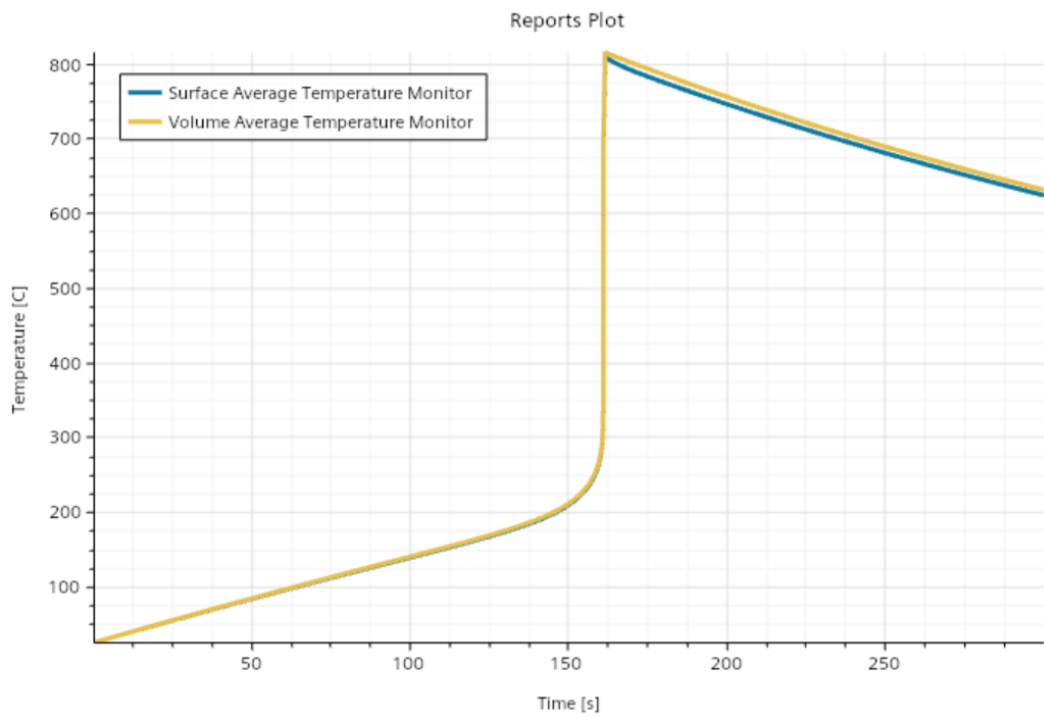
**Figura 4.5:** Curva di TR con *time-step* di 1 [s]



**Figura 4.6:** Curva di TR con *time-step* di 0.1 [s]



**Figura 4.7:** Curva di TR con *time-step* di 0.01 [s]



**Figura 4.8:** Curva di TR con *time-step* di 0.001 [s]

---

Dai grafici mostrati si nota come il caso con *time-step* di 0.01 [s] (Figura 4.7) non rappresenta il risultato che ci si aspettava: una volta raggiunto il picco, la temperatura rimane stabilmente a quel valore, per poi iniziare a calare successivamente. Ciò non rappresenta l'andamento durante il *Thermal Runaway*, motivo per cui non è stato utilizzato questo valore di *time-step*.

Per quanto riguarda il caso con *time-step* di 1 [s] (Figura 4.5), si nota come questo porti ad ottenere un picco di temperatura inferiore rispetto agli altri grafici, motivo per cui anche questo valore non è stato utilizzato.

Infine, si nota come i casi con *time-step* di 0.1 [s] (Figura 4.6) e 0.001 [s] (Figura 4.8) rappresentino in maniera corretta l'andamento della curva di *Thermal Runaway* e siano pressoché identici.

Alla luce di queste considerazioni, al fine di ottenere una simulazione che sia affidabile ma allo stesso tempo il meno dispendiosa possibile dal punto di vista computazionale, si è deciso di effettuare tutte le simulazioni con un *time-step* di 0.1 [s].

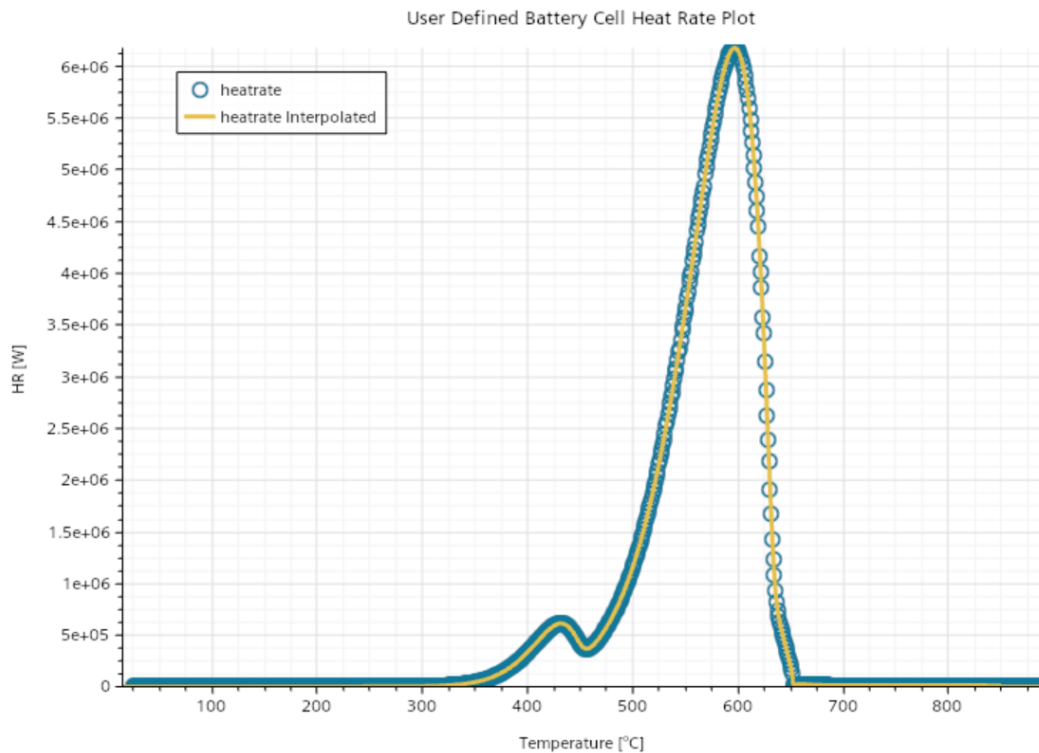
---

## 4.5 *Thermal Runaway Heat Release Model*

A differenza del modello zero-dimensionale, nel quale il calore rilasciato veniva modellato secondo delle equazioni di tipo Arrhenius, nella versione 2310 di *STAR-CCM+* viene simulato attraverso il *Thermal Runaway Heat Release Model* [21]. Tale modello si basa sull'approccio di *Spotnitz et al.* [11] e permette di stimare il calore rilasciato dalle reazioni esotermiche all'interno della batteria e richiede principalmente tre input:

- Tabella dell'*Heat Rate* [W] della batteria in funzione della temperatura.
- Valore della massima energia rilasciata [J] durante il *Thermal Runaway*.
- Temperatura alla quale viene innescato il modello [K] (*Trigger Temperature*).

Partendo dal primo input, questo viene ricavato direttamente dal modello *Python*: viene esportato il grafico del calore generato da tutte le reazioni sotto forma di tabella, per poi essere importato direttamente in nel *software*. In Figura 4.9 viene mostrato il grafico importato in *STAR-CCM+*.



**Figura 4.9:** *Heat Rate* in funzione della temperatura

---

Passando al secondo input, anche la massima energia di attivazione [J] viene ricavata dal modello *Python*: l'energia rilasciata durante il *Thermal Runaway* si ottiene facendo l'integrale nel tempo del calore rilasciato [W]. Nel caso di riferimento la massima energia rilasciata viene stimata essere 30000 [J].

Infine, la temperatura alla quale viene innescato il modello è stata impostata a 80 °C, temperatura alla quale iniziano le prime reazioni esotermiche che portano al *Thermal Runaway*.

## 4.6 Risultati

In questa sezione verranno mostrati tutti i risultati ottenuti dalle varie simulazioni.

In particolare, verranno mostrati gli andamenti della temperatura ottenuti e messi a confronto con la curva dell'esperimento di *Zhang L. et al.* [16], con e senza raffreddamento applicato.

Inoltre, sono state messe a confronto le curve di temperatura di diverse geometrie di batterie cilindriche, oltre a quella di riferimento, sempre nei casi con e senza raffreddamento.

In tutti i casi sono stati creati due *report* all'interno di *STAR-CCM+*, al fine di monitorare l'andamento della temperatura:

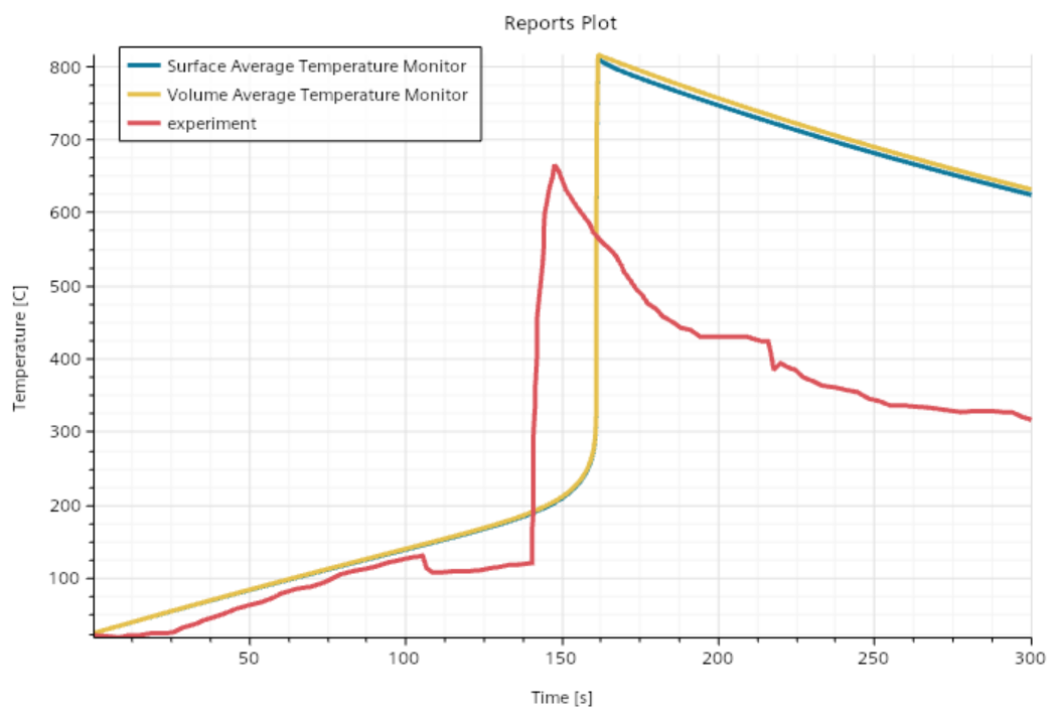
- Temperatura media superficiale (*Surface Average Temperature*)
- Temperatura media volumetrica (*Volume Average Temperature*)

---

### 4.6.1 Confronto con i dati sperimentali

Di seguito vengono mostrati i confronti tra i risultati ottenuti nel modello e quelli dell'esperienza di *Zhang L. et al.* [16], preso come riferimento.

In Figura 4.10 viene mostrato il confronto tra le curve di temperatura in caso di *Thermal Runaway*.

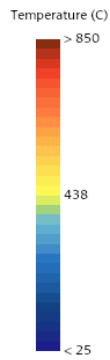
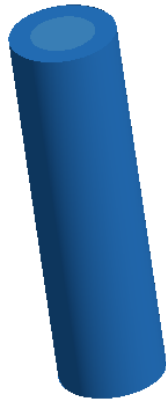


**Figura 4.10:** Confronto tra modello ed esperimento in caso di *TR*

Il riscontro è molto simile a quello ottenuto nel modello *Python*: il *Thermal Runaway* avviene dopo e con un picco di temperatura più alto rispetto all'esperimento, nonostante il picco ottenuto nel modello tridimensionale sia leggermente più basso rispetto allo 0D. Come già descritto in precedenza, questo può essere dovuto alla differente chimica delle due batterie [18] e, in ogni caso, la sovrastima della temperatura porta il modello ad essere comunque a favore di sicurezza.

In Figura 4.11 viene mostrata la distribuzione spaziale della temperatura all'interno della batteria quando avviene il *Thermal Runaway*.

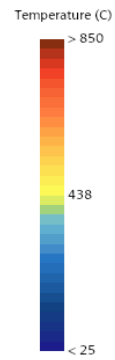
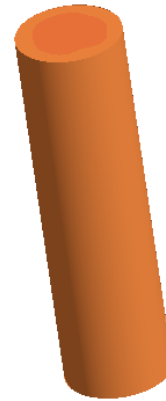
Simcenter STAR-CCM+



Solution Time 160 (s)

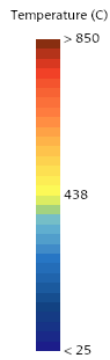
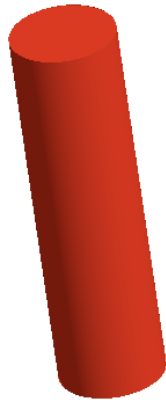
Simcenter STAR-CCM+

Simcenter STAR-CCM+



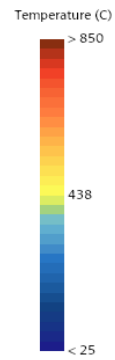
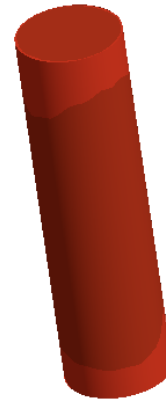
Solution Time 160.5 (s)

Simcenter STAR-CCM+



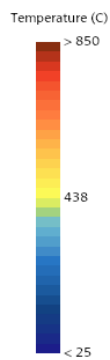
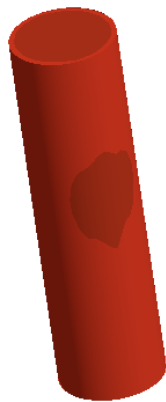
Solution Time 161 (s)

Simcenter STAR-CCM+

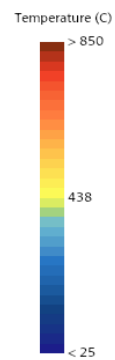
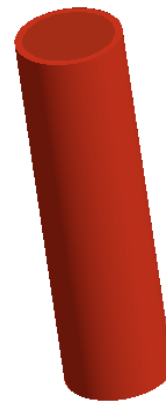


Solution Time 161.5 (s)

Simcenter STAR-CCM+



Solution Time 162 (s)

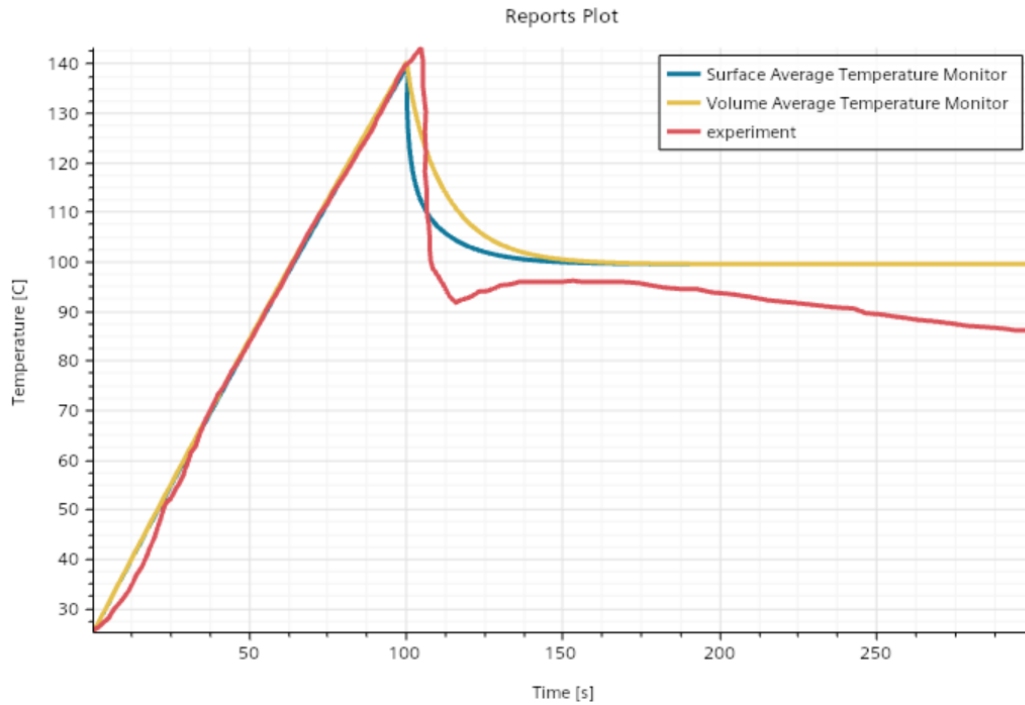


Solution Time 162.5 (s)

Figura 4.11: Distribuzione spaziale della temperatura in caso di  $TR$

---

In Figura 4.12 viene mostrato il confronto tra modello ed esperimento nel caso in cui viene applicato il raffreddamento.

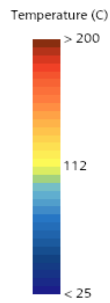
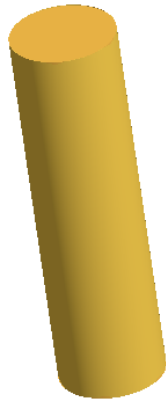


**Figura 4.12:** Confronto tra modello ed esperimento con il *cooling*

Anche in questo caso, l'andamento è in linea con quanto visto nel modello zero-dimensionale: le reazioni vengono fermate una volta che viene applicato il raffreddamento, portando ad un calo della temperatura fino a quando non si riscontra il *boiling plateau*.

In Figura 4.13 viene mostrata la distribuzione spaziale della temperatura negli istanti in cui viene applicato il raffreddamento.

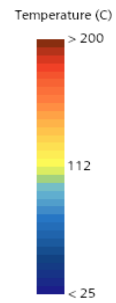
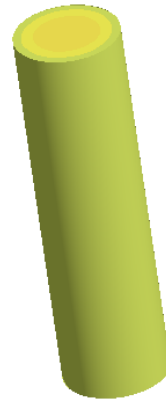
Simcenter STAR-CCM+



Solution Time 100 (s)

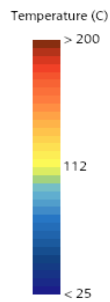
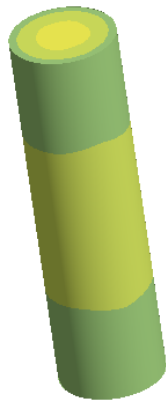
Simcenter STAR-CCM+

Simcenter STAR-CCM+



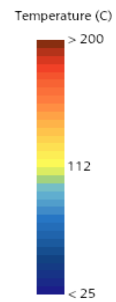
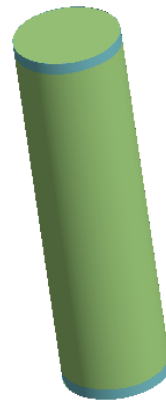
Solution Time 105 (s)

Simcenter STAR-CCM+



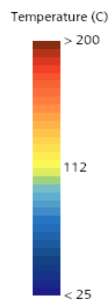
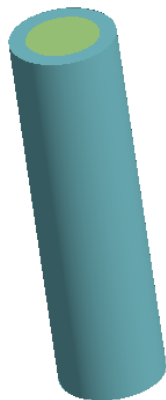
Solution Time 110 (s)

Simcenter STAR-CCM+

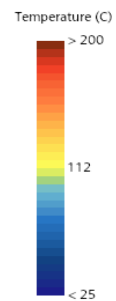
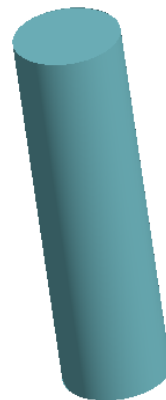


Solution Time 120 (s)

Simcenter STAR-CCM+



Solution Time 130 (s)



Solution Time 140 (s)

**Figura 4.13:** Distribuzione spaziale della temperatura quando viene applicato il *cooling*

---

## 4.6.2 Confronto tra diverse geometrie

Come ulteriore prova dell'efficacia del modello, è stato fatto un confronto tra le curve di temperatura in caso di *Thermal Runaway* tra tre diverse geometrie:

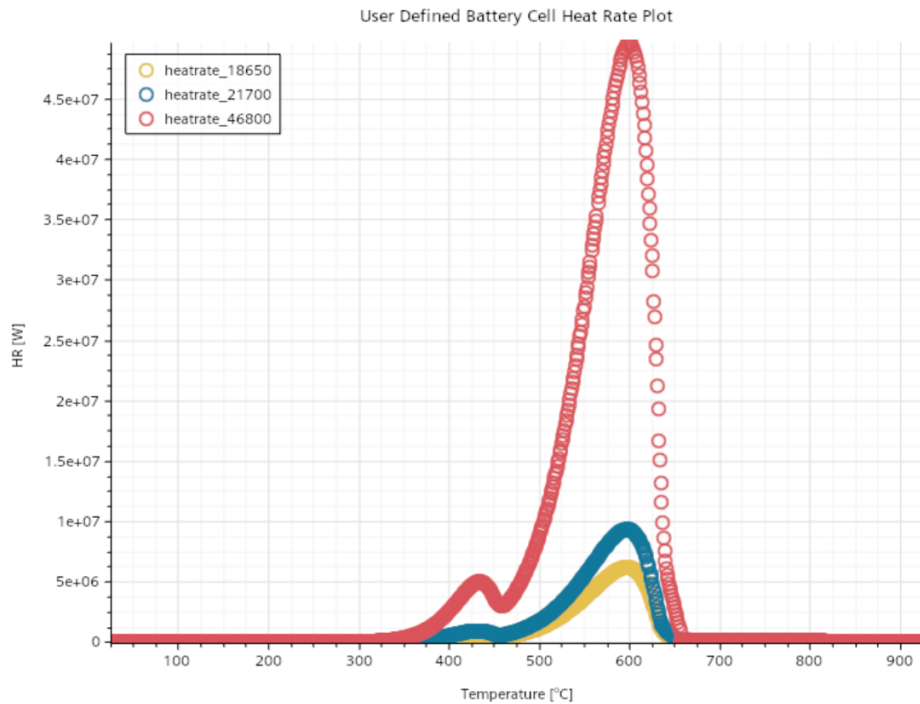
- 18650, con una massa di 48 g: verrà usata come riferimento
- 21700, con una massa di 72 g [22]
- 46800, con una massa di 355 g [23]

Al fine di ottenere un confronto equo, per ottenere gli andamenti dell'*Heat Rate* delle varie geometrie nel modello *Python*, sono stati considerati dei valori di potenza di riscaldamento scalati rispetto al rapporto in volume con la 18650, in modo che le diverse batterie vengano riscaldate allo stesso modo.

I valori utilizzati sono:

- Per la 18650: 60 [W]
- Per la 21700: 88 [W]
- Per la 46800: 482 [W]

Di seguito vengono riportati gli *Heat Rates* delle tre geometrie.



**Figura 4.14:** *Heat Rates* delle tre geometrie considerate

---

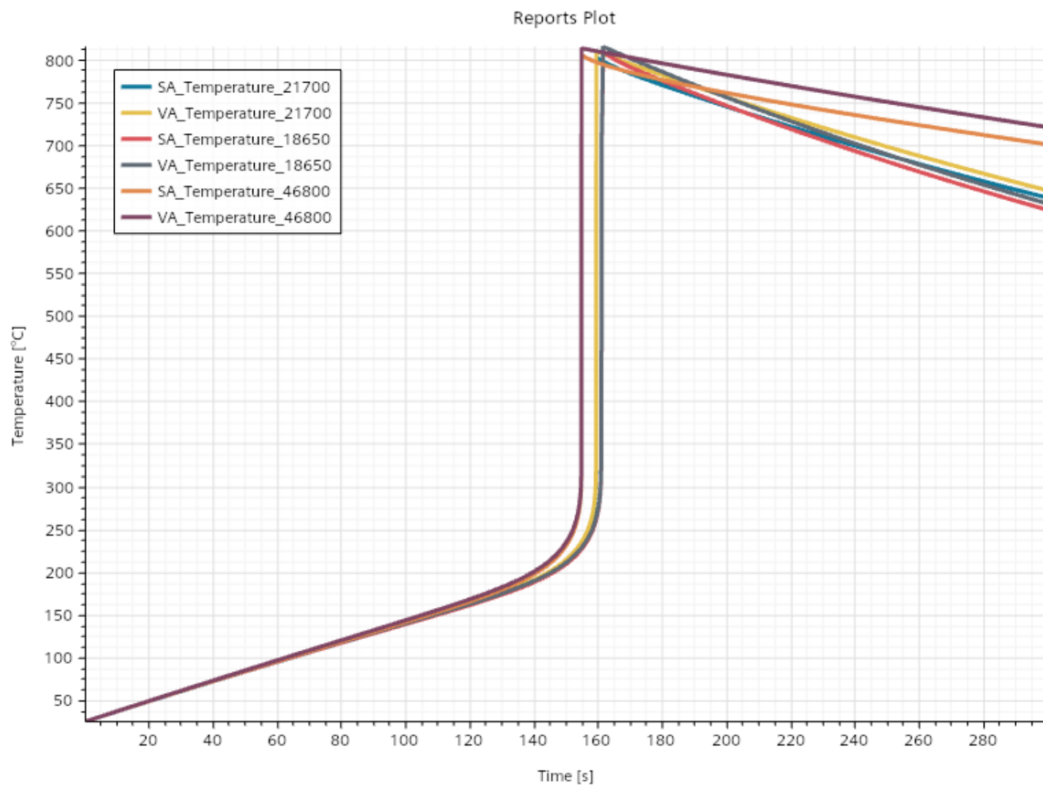
Si nota come la 46800 abbia dei valori un ordine di grandezza maggiore rispetto alle altre due geometrie: questo perché il calore generato dalle reazioni è proporzionale alla massa dei reagenti, ed essendo il 55.3% della massa totale della batteria, maggiore sarà quest'ultima, maggiore sarà il calore rilasciato.

Passando alle simulazioni 3D, in questo caso per rendere equo il confronto, come condizione al contorno viene impostata una *Volumetric Heat Source* [ $\frac{W}{m^3}$ ], che sarà identica per tutti e tre i casi. In particolare, il valore utilizzato è 3627463 [ $\frac{W}{m^3}$ ].

Oltre alla tabella degli *Heat Rates* e alla temperatura di attivazione del modello, che viene lasciata a 80°C, il modello richiede un altro input, ovvero la massima energia rilasciabile [J]. Anche in questo caso, è stato preso come riferimento il valore della 18650, ovvero 30000 [J], e scalato in base al rapporto in volume delle altre geometrie. I valori che ne risultano sono:

- Per la 21700: 44000 [J]
- Per la 46800: 241000 [J]

Di seguito vengono riportate le curve ottenute nei tre casi.



**Figura 4.15:** Curve di *Thermal Runaway* delle tre geometrie considerate

Il risultato ottenuto è esattamente quello che ci si aspettava: impostando dei valori scalati rispetto al volume delle varie geometrie, il modello simula praticamente lo stesso andamento della curva di *Thermal Runaway*, il che certifica la sua efficacia nel simulare questo fenomeno.





---

## 5. Conclusioni

In questo lavoro è stato affrontato il fenomeno del *Thermal Runaway* nelle batterie agli ioni di litio, un evento che oltre ad essere molto pericoloso, vista la sua natura esplosiva, risulta essere molto difficile da prevedere. Attraverso un approccio progressivo, che ha combinato analisi teorica e modellazione numerica a diversi livelli di complessità, è stato possibile sviluppare un modello in grado di descrivere con buona accuratezza l'evoluzione del fenomeno.

In una prima fase, il modello zero-dimensionale implementato in *Python* ha consentito di cogliere i meccanismi fondamentali legati al bilancio energetico della batteria, rappresentando un utile strumento per una rapida analisi preliminare e per la comprensione delle dinamiche globali della stessa.

Successivamente, il passaggio a un modello tridimensionale mediante il *software* commerciale *Simcenter STAR-CCM+* ha permesso di includere gli effetti spaziali, fornendo una descrizione più realistica della distribuzione della temperatura e della propagazione del calore all'interno della batteria.

L'obiettivo principale di questo lavoro consisteva nello sviluppo di un modello integrato in grado di descrivere sia l'innescò e l'evoluzione del fenomeno del *Thermal Runaway*, sia l'effetto dell'implementazione di una strategia di raffreddamento.

In particolare, dopo un'iniziale validazione della modellazione della chimica riguardante le reazioni interne alla batteria, il modello è stato confrontato con dei dati sperimentali, permettendo di valutare in maniera affidabile l'impatto della strategia considerata sulle curve di temperatura. I risultati evidenziano come il modello sia in grado di riprodurre con buona accuratezza non solo l'andamento della temperatura in caso di *Thermal Runaway*, ma anche la sua evoluzione in presenza del sistema di raffreddamento.

---

Nel complesso, il lavoro svolto dimostra come l'integrazione tra una modellazione semplificata e simulazioni avanzate costituisca un approccio molto efficace per lo studio e la gestione di fenomeni complessi come il *Thermal Runaway*. I risultati ottenuti non solo contribuiscono alla comprensione del fenomeno, ma forniscono anche indicazioni utili per la progettazione di sistemi di gestione termica più sicuri ed efficienti.

Infine, la possibilità di mitigare il *Thermal Runaway* attraverso strategie di raffreddamento adeguate rappresenta un fattore chiave per migliorare la sicurezza delle batterie agli ioni di litio. Questo aspetto assume particolare rilevanza nel contesto della crescente diffusione dei veicoli elettrici, dove l'affidabilità e la sicurezza dei sistemi di accumulo dell'energia costituiscono elementi fondamentali. In tale prospettiva, i risultati di questo lavoro contribuiscono a rafforzare ulteriormente lo sviluppo del settore elettrico nei trasporti, favorendo una transizione verso soluzioni più sostenibili e, soprattutto, sicure.





---

## Bibliografia

- [1] Commissione europea, “*Le cause dei cambiamenti climatici*”  
Disponibile su: [https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change\\_it#:~:text=La%20CO2%20prodotta%20dalle,attivit%C3%A0%20umane%20in%20quantit%C3%A0%20inferiori.](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_it#:~:text=La%20CO2%20prodotta%20dalle,attivit%C3%A0%20umane%20in%20quantit%C3%A0%20inferiori.)
- [2] Parlamento europeo, “*Emissioni di CO<sub>2</sub> delle auto: i numeri e i dati*”  
Disponibile su: <https://www.europarl.europa.eu/topics/it/article/20190313ST031218/emissioni-di-co2-delle-auto-i-numeri-e-i-dati-infografica>
- [3] DAZE, “*Auto Elettriche e riduzione della CO<sub>2</sub>: una scelta sempre più concreta*”. Disponibile su: <https://www.daze.eu/blog/auto-elettriche-riduzione-co2>
- [4] Z. Chen, J. Zhang, C. Liu, C. Yang and S. Chen, “*Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries: A Review of Mechanisms, Prediction Approaches, and Mitigation Strategies*”, 2026.
- [5] G. L. Plett, “*Battery Boot Camp*”  
Disponibile su: <http://mocha-java.uccs.edu/ECE5710/index.html>
- [6] T.B. Reddy, “*Linden’s Handbook of Batteries - Fourth Edition*”, Chapter 26, 2011.
- [7] EL-CELL, “*Lithium metal dendrites: Pictures speak louder than words*”  
Disponibile su: <https://www.el-cell.com/lithium-metal-dendrites-pictures-speak-louder-than-words/>
- [8] Y. Zheng, Z. Shi, D. Ren, J. Chen, X. Liu, X. Feng, Li Wang, X. Han, L. Lu, X. He and M. Ouyang, “*In-depth investigation of the exothermic reactions between lithiated graphite and electrolyte in lithium-ion battery*”, 2022.

- 
- [9] Y. Wang, D. Ren, X. Feng, Li Wang and M. Ouyang, “*Thermal kinetics comparison of delithiated  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  cathodes*”, 2021.
- [10] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, “*Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review*”, 2017.
- [11] R. M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D.H. Doughty and E.P. Roth, “*Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs*”, 2006.
- [12] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, A. Basu and J. R. Dahnd, “*Thermal Model of Cylindrical and Prismatic Lithium-Ion Cells*”, 2001.
- [13] D. Ren, X. Liua, X. Feng, L. Lu, M. Ouyanga, J. Li and X. He, “*Model-based thermal runaway prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components*”, 2018.
- [14] A. Kriston, I. Adanouj, V. Ruiz and A. Pfrang, “*Quantification and simulation of thermal decomposition reactions of Li-ion battery materials by simultaneous thermal analysis coupled with gas analysis*”, 2019.
- [15] H.E. Kissinger, “*Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis*”, 1956.
- [16] L. Zhang, Y. Su, Y. Zhang, P. Sun, C. Ye, Y. Liu and X. Huang, “*Early emergency cooling for mitigating the onset of battery thermal runaway*”, 2025.
- [17] X. Sun, S. E. Chen and T. Zhao, “*Enhancing coupling coefficient and efficiency in wireless power transfer: A comparison of ferrite block and magnetic composite particle material*”, 2025.
- [18] A. García , J. Monsalve-Serrano, J. Marco-Gimeno and C. Guaraco-Figueira, “*Experimental and numerical analysis of heat and gas generation during thermal runaway in NMC811 lithium-ion batteries under thermal abuse and inert conditions*”, 2025.

- 
- [19] A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler and V. Hackerb, “*Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*”, 2015.
- [20] R. He, B. Guo, Y. Li and S. Yang, “*Revealing the impact of extreme temperatures and dynamic conditions on thermal safety of NCA/Si-graphite battery*”, 2025.
- [21] SIEMENS Simcenter STAR-CCM+ 2310 User Guide, “*Configuring the Thermal Runaway Heat Release Model*”  
Disponibile su: `file:///C:/Program%20Files/Siemens/18.06.007-R8/STAR-CCM+18.06.007-R8/doc/en/online/STARCCMP/GUID-F4EE36A1-EDA9-4AC1-8E8E-85389FAA6C99.html`
- [22] EM3EV, “*21700 vs 18650: Proven Secrets to Maximize Battery Life*” Disponibile su: `https://em3ev.com/21700-vs-18650-battery-ebike-comparison/`
- [23] J. Gorsch, J. Schneiders, M. Frieges, N. Kisseler, D. Klohs, H. Heimes, A. Kampker, M. Munoz Castro and E. Siebecke, “*Contrasting a BYD Blade prismatic cell and Tesla 4680 cylindrical cell with a teardown analysis of design and performance*”, 2025.