



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea

A.a. 2025/2026

Sessione di Laurea Marzo 2026

CONTROLLO TERMICO DI UNA BATTERIA LIB CON E SENZA PCM-TEST DI ABUSO

**Confronto delle temperature caratteristiche e fasi del Thermal
Runaway tramite la tecnica del Density based e l'andamento
dei grafici**

Relatore

Prof. Davide Papurello

Candidato

Antonio Marchetta

ABSTRACT

La criticità delle batterie al litio risiede nella presenza delle sostanze presenti all'interno ed alla loro possibilità, a causa di incidenti di tipo meccanico, termico o elettrico, di incorrere a fenomeni quali il runaway termico, che può portare anche all'esplosione della batteria.

La prima parte della tesi si concentra sullo stato dell'arte attuale delle batterie al litio, per poi spiegare il fenomeno del thermal runaway con le cause e le conseguenze fisiche e chimiche che esso comporta.

Segue poi la seconda parte di tesi dove si individuano e spiegano le metodologie per trovare le temperature caratteristiche grazie alle prove ed ai test sperimentali dei vari ricercatori.

Successivamente c'è la parte centrale della tesi dove l'obiettivo da raggiungere è confrontare le temperature caratteristiche della batteria in presenza e in assenza del PCM per verificare lo stato di sicurezza delle stesse, applicando test di abuso termico e meccanico (nail).

Per far ciò, sono stati creati due codici python che fanno questo lavoro: uno si basa sulla tecnica del dbscan, dove si analizzano e trovano le varie fasi del thermal runaway e si cercano correlazioni tra le variabili quali temperatura pressione e tempo.

L'altro codice utilizza le informazioni dei ricercatori per trovare le temperature caratteristiche.

In conclusione, la presenza del PCM si rileva essere utile per quanto riguarda il nail penetration test grazie alla diminuzione della temperatura massima in presenza di esso, per il test di abuso termico la temperatura massima è paragonabile.

Le temperature di innesco della fuga termica sono leggermente migliori (quindi leggermente più alte) con la presenza del PCM rispetto alla sua assenza.

La stabilità termica della batteria risulta essere migliore in presenza di PCM che in assenza.

INDICE

| | |
|---|----|
| Abstract | 2 |
| INDICE | 3 |
| INTRODUZIONE | 4 |
| 1. STATO DELL'ARTE DELLA BATTERIA AL LITIO | 5 |
| 1.1. Caratteristiche e funzionamento | 5 |
| 1.2. Batteria agli ioni di litio: | 6 |
| 1.3. Formati di celle..... | 11 |
| 2. THERMAL RUNAWAY | 12 |
| 2.1. Caratteristiche del Thermal Runaway | 12 |
| 2.2. Test di abuso | 13 |
| 2.3. Rilascio di gas | 21 |
| 3. Temperature caratteristiche del Thermal Runaway e Tvent..... | 26 |
| 4. STRUMENTAZIONE PER I TEST DI ABUSO | 33 |
| 4.1. Celle LIB | 33 |
| 5. ANALISI DATI: temperature caratteristiche, DBSCAN e andamento grafici | 34 |
| 5.1. Test effettuati | 35 |
| 6. CONCLUSIONI..... | 51 |
| 7. CODICI PYTHON UTILIZZATI | 52 |
| 7.1. Calcolo de la Tvent, T2 T3 e andamento delle temperature e pressioni | 52 |
| 7.2. DBscan e grafici | 55 |
| 8. Nomenclatura | 63 |
| Bibliografia..... | 64 |

INTRODUZIONE

Le batterie al litio presentano delle criticità come la presenza di sostanze pericolose come litio metallico e solventi infiammabili, i quali se esposti ad alte temperature possono causare reazioni esotermiche e il runaway termico. Esso porta ad un aumento incontrollato ed autoalimentato della temperatura a causa delle reazioni esotermiche, quando il sistema produce più calore di quello che riesce a dissipare, fino a portare alla fuoriuscita dei gas o all'esplosione della batteria. Il runaway termico è il protagonista principale della tesi. Ad oggi è molto costoso e dispendioso svolgere test di abuso delle batterie al litio. Anche sotto il punto di vista della sicurezza, perché solo alcuni laboratori sono adatti a svolgere questi test di abuso. Esistono dei modelli predittivi, ma devono essere ulteriormente migliorati perché dalla temperatura di innesco fino alla T massima vi è una sostanziale differenza tra risultati ottenuti dal modello predittivo ed i risultati reali. Obiettivo della tesi è trovare e confrontare le temperature caratteristiche del Thermal runaway nei diversi test di abuso effettuati ovvero la temperatura massima, la temperatura di innesco nelle batterie al litio che presentino all'esterno della batteria sia con il rivestimento con PCM che in assenza di PCM mediante l'utilizzo di due codici python da me creati, uno che utilizza le informazioni dei ricercatori per trovare specificatamente le temperature caratteristiche e l'altro codice python che utilizza una tecnica non supervisionata chiamata DBSCAN che permette di trovare le diverse fasi del Thermal runaway, nonché l'inizio dello stesso e grazie ai diversi grafici quali pressione vs temperatura e pressione temperatura tempo permette di descrivere lo stato della sicurezza della batteria. Inoltre, viene calcolata la temperatura all'interfaccia della valvola di sfogo rispetto alla pressione e alla temperatura della cella. In questa tesi verranno descritte lo stato dell'arte delle batterie al litio, dove si evidenziano le diverse tecnologie ed applicazioni, verrà descritto il fenomeno del Thermal runaway nonché i test di abuso termico e meccanico che rappresentano situazioni incidentali reali delle batterie e che portano al thermal runaway. Di seguito verranno descritte e definite come sono caratterizzate le temperature caratteristiche del test di abuso quali la temperatura massima, la temperatura di innesco della fuga termica, la temperatura all'interfaccia della valvola di sfogo. Verranno descritte anche le normative di riferimento. Seguiranno quindi le ricerche dei ricercatori che daranno info importanti su come trovare le temperature caratteristiche e di seguito ci sarà la parte centrale della tesi dove si analizzeranno i dati delle prove sperimentali con i metodi citati precedentemente e si commenteranno i risultati ottenuti. In conclusione, la presenza di PCM migliora la sicurezza della batteria al litio in quanto dimezza la temperatura massima nel nail passando da 592 a 278 e migliora la stabilità termica in quanto nell'abuso termico la Temperatura di innesco della fuga termica aumenta passando da 241 a 283.

1. STATO DELL'ARTE DELLA BATTERIA AL LITIO

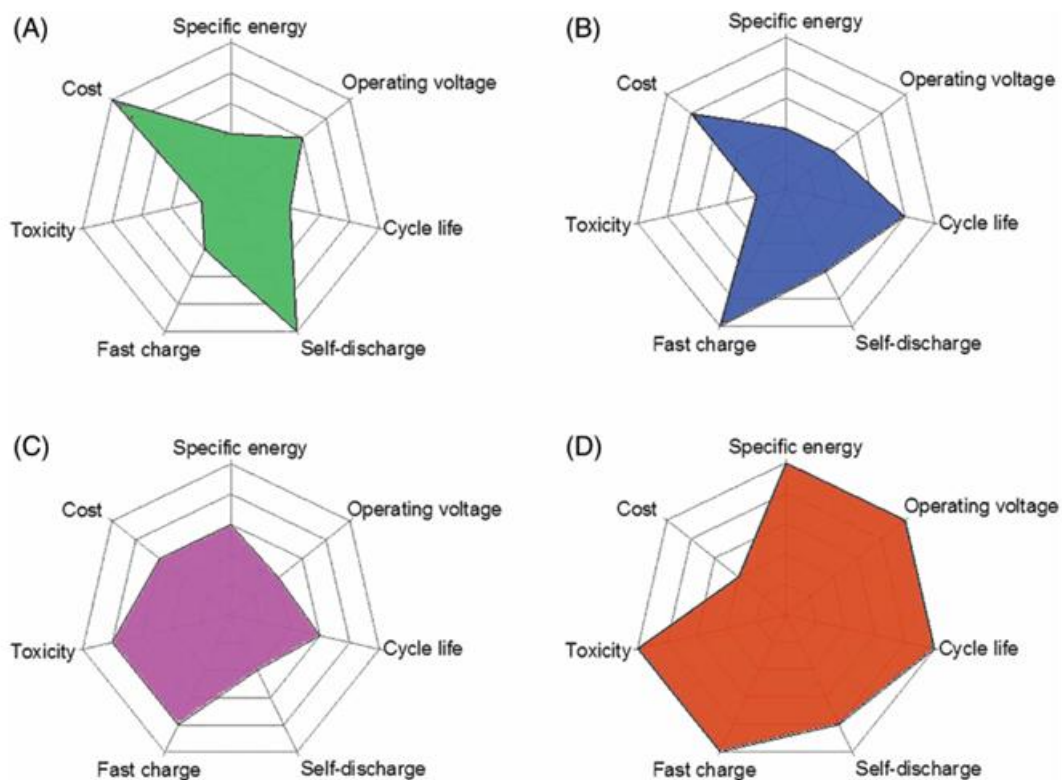
1.1. Caratteristiche e funzionamento

Una batteria è un dispositivo elettrochimico che accumula energia sotto forma chimica e la rilascia sotto forma di elettricità. Le batterie sono formate da più celle elettrochimiche, che sono costituite da un elettrodo positivo, uno negativo, dall'elettrolita che permette la diffusione di ioni e dal separatore. In funzione della tensione e della capacità da erogare le celle possono essere collegate in serie o parallelo. [1]

In commercio ci sono quattro tipi di tecnologie di batterie

- A. Piombo acido
- B. Nichel-Cadmio
- C. Nichel metal idruro
- D. Litio ione

In figura 1 si riportano le principali caratteristiche di queste quattro tecnologie [2]:



Le principali caratteristiche di una batteria sono l'energia specifica, la potenza, la durabilità e la sicurezza. L'energia specifica è l'energia che può essere erogata dall'accumulatore per unità di massa o unità di volume. Essa dipende dal tipo di catodo e anodo utilizzato e dalle loro strutture chimiche. Il range varia tra i 90 e i 250 Wh/kg. La potenza massima fornita dipende da: tensione, densità degli ioni di litio, SEI, coefficiente di diffusione degli elettrodi e dalla conducibilità. La potenza è definita come prodotto tra tensione media di scarica e corrente. La potenza specifica invece è la potenza erogata per ogni kg. Altra caratteristica importante è la durabilità, che nel caso di carica e scarica è indicata come numero di cicli che la batteria può erogare. Ci sono delle condizioni che diminuiscono la durabilità come: temperature operative troppo basse o troppo alte, scariche profonde o sovraccarichi. Le batterie vanno contro ad invecchiamento da calendario o ciclico. Con l'aumento dei cicli diminuisce la capacità della batteria e la potenza erogata. Uno dei problemi principali e rilevanti è la fuga termica ovvero se una cella a causa di sovraccarichi o cortocircuiti viene scaldata eccessivamente fino a che l'ossido metallico si decompone la batteria può infiammarsi per la reazione dell'ossigeno liberato con il litio [3].

1.2. Batteria agli ioni di litio:

Una batteria agli ioni di litio è formata dai seguenti elementi principali:

- **Catodo**
- **Anodo**
- **Elettrolita**
- **Separatore**

Nella figura sottostante si riporta lo schema di funzionamento di una cella litio ione:

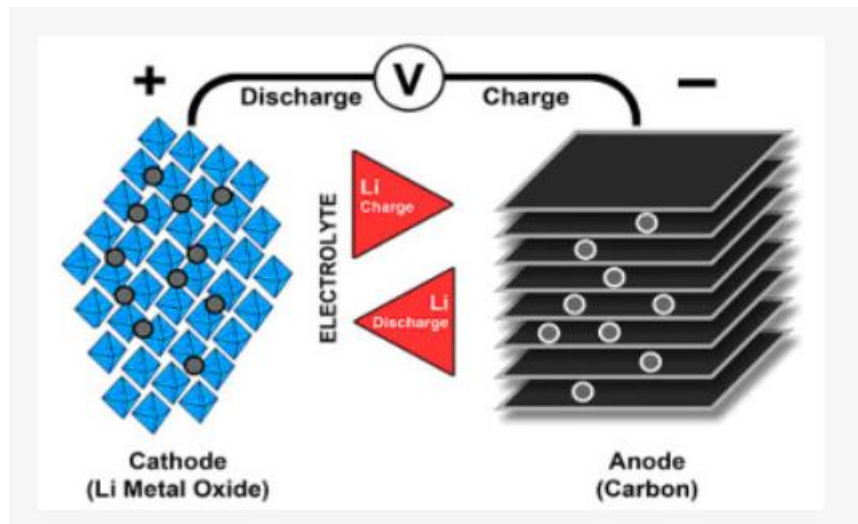
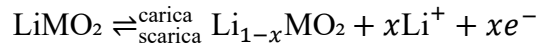


FIGURA 1 SCHEMA FUNZIONAMENTO BATTERIA AL LITIO [4]

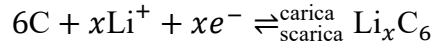
Durante la carica, attraverso l'elettrolita gli ioni di litio si spostano dal catodo all'anodo, durante la scarica ritornano dal catodo all'anodo. [4]

Come esempio si riportano le reazioni parziali in una cella di grafite/LMO [5]

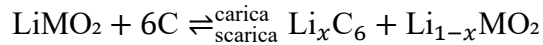
Equazione dell'elettrodo positivo (semi reazione)



Equazione dell'elettrodo negativo (semi reazione):



Equazione elettrochimica complessiva:



Catodo

Il catodo è un materiale ad intercalazione. La scelta del catodo influisce sull'accumulo di energia, contribuisce a capacità e tensione, influenza stabilità e durata della batteria. Il catodo determina la tensione, la capacità e la densità energetica della batteria. La tensione dipende dalla redox del catodo. Tensioni maggiori danno densità energetiche maggiori. La capacità totale dipende dalla quantità di ioni di litio che possono essere inseriti o estratti dal catodo. Per quanto riguarda la sicurezza del catodo, la stabilità chimica e termica del catodo è fondamentale per evitare thermal runaway. Esso, infatti, controlla il rilascio di ossigeno e la reattività con l'elettrolita. [6]

Esso può ospitare gli ioni di litio in modo reversibile ovvero possono essere estratti e inseriti. In base alla struttura cristallina i catodi sono classificati in layered, spinel, olivine e tavorite. Il catodo può essere formato da diversi ossidi di litio, tra cui:

- Ossido di cobalto di litio (LCO)
- Ossido di manganese di litio (LMO)
- Fosfato di ferro di litio (LFP)
- Ossido di nichel-cobalto-alluminio di litio (NCA)
- Ossido di nichel-manganese-cobalto di litio (NMC)

Il catodo ad ossido di litio presenta un problema: quando esso viene riscaldato oltre una certa soglia vi è un rilascio esotermico di ossigeno che può portare il materiale ad incendiarsi. La stabilità termica dipende anche dal design e dalle dimensioni della cella. [4]

Evoluzione tecnologica dei catodi:

LCO (LiCoO₂)-→LNO-→NCA:

LCO è stata la prima batteria agli ioni di litio a diventare commerciale. Essa è caratterizzata da una discreta durabilità e un'alta energia specifica. L'ossido di cobalto di litio (LCO) presenta delle limitazioni fisiche e chimiche che sono: bassa stabilità termica e rapido decadimento della capacità a correnti elevate o durante cicli profondi. Esso è formato da una struttura esagonale e possiede elevata capacità teorica (274 mAh/g) e volumetrica (1363 mAh/cm³), bassa autoscarica e alta tensione di scarica con una discreta stabilità ciclica. Per ovviare ai problemi di costo e grazie alla alta densità energetica si è optato alla sostituzione del cobalto con il nichel ma i catodi puri di LNO non sono ottimali perché gli ioni di nichel tendono a sostituire quelli di litio durante la sintesi e la delitiazione bloccando la diffusione del litio. Per ovviare al disordine cationico si sostituiscono parzialmente gli ioni di Ni con quelli di cobalto (Co) e per migliorare la stabilità termica e le proprietà elettrochimiche si

aggiungono degli ioni di alluminio, creando in questa maniera l'ossido di nichel-cobalto-alluminio di litio, NCA. NCA ha queste caratteristiche: elevata capacità di scarica 200 mAh/g e lunga durata di conservazione, ma la capacità di scarica può decadere a temperature dai 40 ai 70°C a causa della crescita dell'interfaccia elettrolitica solida e della microfessura ai confini di grano. [4]

LMO (LiMn₂O₄) --→NMO-→NMC:

Il manganese Mn è più economico e meno tossico rispetto a Co o Ni, ma la struttura stratificata tende a trasformarsi in struttura spinello durante l'estrazione di Li⁺ e la dissoluzione del Mn in Mn²⁺ e Mn⁴⁺ durante il ciclo. Mn²⁺ è solubile nell'elettrolita e destabilizza il SEI dell'anodo. Presenta scarsa stabilità del ciclo a temperature elevate. A causa dell'elevato costo del LCO si è optato per il catodo Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O₂ (NMO). Esso ha una densità energetica simile a LCO e l'aggiunta del Ni permette di avere maggiore capacità di estrazione del litio. Esso presenta capacità di 180 mAh/g e l'aggiunta del Co aumenta la stabilità strutturale (NMC). [4]

LFP (LiFePO₄, struttura olivina, composto polianionico):

I composti polianionici aumentano il potenziale redox del catodo e tendono a stabilizzare la struttura. LFP presenta stabilità termica elevata, buona sicurezza e capacità di erogare ad alte potenze. La bassa densità degli elettrodi LFP nanostrutturati e il loro potenziale medio basso limitano la densità energetica delle celle LFP. [4]

Di seguito è riportata la tabella riepilogativa sui catodi. Essa riporta valori come capacità e densità energetica e caratteristiche come tipo di materiale, vantaggi criticità, stabilità termica ed applicazioni. Di seguito si riporta la tabella con i catodi descritti specificando le loro caratteristiche principali, pregi e criticità.

TABELLA 1 CARATTERISTICHE DEI CATODI [7] [4]

| Materiale | Capacità mAh/g | Vantaggi | Criticità | Stabilità termica | Applicazioni | Densità energetica (Wh/kg) |
|------------------------------------|--------------------------------|--|---|---|---|----------------------------|
| Ossido di cobalto di litio (LCO) | Alta capacità (~140-150 mAh/g) | carica rapida, alta conduttività | breve durata | Instabilità termica, suscettibile al runaway | Elettronica portatile, smartphone, laptop, fotocamere | 150-200 |
| Ossido di manganese di litio (LMO) | Fino a 120 | Più sicuro, meno tossico, minimo impatto ambientale | Prestazioni cicliche non soddisfacenti | Alta tolleranza termica, buona rate capability, profilo tensione piatto | Utensili elettrici, veicoli ibridi, elettronica portatile | 100-130 |
| Fosfato di ferro di litio (LFP) | Circa 160-170 | Lunga durata ciclo (>2000 cicli), profilo tensione stabile, bassa densità energetica | potenziale medio relativamente basso, bassa capacità ionica | Molto sicura, alta stabilità termica e chimica | EV, sistemi accumulo energia, stabilizzazione rete | 90-160 |

| | | | | | | |
|---|---------------|--|---|-----------------------------------|---|------------|
| Ossido di nichel-cobalto-alluminio di litio (NCA) | Fino a 200 | Lunga vita di servizio (>2000 cicli), alta energia specifica | Sfide con sicurezza e costo | Bassa | EV, sistemi di accumulo energia, elettronica di consumo | 200-260 |
| Ossido di nichel-manganese-cobalto di litio (NMC) | 160-200 mAh/g | vita >1000 cicli | Rilascio ossigeno con l'aumentare della percentuale di nichel | Instabilità strutturale e termica | sistemi di accumulo | Fino a 160 |

Anodo

Nelle batterie agli ioni di litio il litio metallico può portare alla formazione di dendriti che causano cortocircuiti, possono innescare reazioni termiche sul catodo e provocare incendi. Per questo motivo si preferiscono anodi in grafite.

Funzionamento dell'anodo:

Per il corretto funzionamento dell'anodo si deve formare una interfaccia elettrolitica solida chiamata SEI sulla superficie dell'anodo, che si forma perché i sali e i solventi si decompongono, precipitano e si depositano sulla superficie del materiale. Il SEI si forma nei primi cicli di carica. Affinché si abbia una lunga durata della cella, buona efficienza ed elevata stabilità ciclica il SEI deve essere stabile, compatto e flessibile, se ciò non avviene vi sarà una crescita continua del SEI, un consumo elevato di litio e una riduzione della capacità.

Caratteristiche della grafite:

- Basso potenziale di intercalazione del litio: massimizza la tensione operativa complessiva (tensione catodo – tensione anodo)
- Uniti a catodi ad alta tensione si ha elevata energia specifica e elevata densità energetica volumetrica;
- Ridotta variazione volumica e stabilità meccanica. [8]

Criticità:

- Bassa efficienza coulombica nel primo ciclo: durante la prima litiazione una parte del litio che proviene dal catodo si consuma in modo irreversibile
- Limitata capacità ad alta velocità di carica e scarica: durante una carica rapida vi è la placcatura del litio metallico sulla superficie dell'anodo che può generare dendriti di litio e cortocircuiti interni.
- Degradazione a lungo termine: durante la litiazione e delitiazione le particelle di grafite subiscono delle variazioni in volume che possono provocare microfessurazioni che aumentano la superficie libera dell'elettrolita aumentando il consumo di litio. Questo porta ad un aumento della resistenza interna e a una diminuzione della capacità.

Tipi di anodo in grafite:

- Carboni grafitici: grani cristallini grandi, capacità teorica di 372 mAh/g.
- Carboni duri: piccoli grani grafitici con nanovoidi interni, ridotta espansione volumetrica, capacità superiore a 372 mAh/g, ma densità volumetrica minore.

Elettrolita

L'elettrolita permette il movimento degli ioni di litio nella cella, svolgendo la funzione di portatore di carica. Esso è formato da Sali di litio e solventi organici che aumentano la loro mobilità. [4]

La conducibilità ionica è una delle proprietà fondamentali degli elettroliti, perché è la capacità di una soluzione di condurre corrente elettrica tramite il movimento degli ioni presenti, difatti la potenza erogata dalla cella è strettamente legata ad essa.

Un elettrolita ideale dovrebbe essere caratterizzato da una elevata costante dielettrica, così da ridurre la forza elettrostatica di due cariche e da ottenere una buona dissociazione elettrolitica e una bassa viscosità così da permettere la mobilità ionica.

Per ottenere quanto sopra si utilizzano miscele di solventi che hanno tutte e due le caratteristiche ovvero solventi ad alta permittività dielettrica e solventi a bassa viscosità che migliorano il trasporto ionico. Queste combinazioni consentono di raggiungere conducibilità ioniche dell'ordine di 5/10 mS/cm e un intervallo di temperatura da -30 a 60°C. [9]

Ottimizzazione delle miscele solventi

Un altro parametro da considerare è il numero di trasporto che misura la corrente ionica data dagli ioni di litio. Negli elettroliti liquidi i valori del numero di trasporto Li^+ sono generalmente bassi. La velocità con cui le particelle si muovono in un mezzo tramite diffusione (diffusività) e il coefficiente di attività del sale che corregge la concentrazione in miscele non ideali, influenzano in modo significativo il comportamento elettrochimico, soprattutto ad alte correnti. Bisogna trovare un trade off dell'elettrolita a seconda del suo utilizzo.

Per comprendere la conduttività e la stabilità dell'elettrolita bisogna conoscere la solvatazione del litio nei solventi organici. Si distinguono due principali tipologie di sistemi:

- Soluzioni convenzionali: nella quale distribuzione delle molecole di solvente attorno al soluto influenza la formazione del SEI sull'anodo di grafite;
- Soluzioni concentrate dove le molecole di solvente sono uguali in numero a quelle del sale [9]

Separatore

Il separatore è un componente importante nelle batterie a elettrolita liquido e viene collocato tra l'elettrodo positivo e negativo per evitare il contatto diretto, permettere il passaggio di ioni e bloccare il flusso di elettroni.

Caratteristiche:

- Stabilità chimica: a causa della presenza dell'elettrolita che potrebbe trasformare o decomporre un materiale, il separatore deve possedere una buona stabilità chimica, ovvero deve rimanere tale e quale e una resistenza meccanica adeguata

all'assemblaggio, soprattutto in condizioni estreme di carica. La stabilità è misurata durante i test di durata.

- Porosità: la porosità svolge il ruolo di trattenere l'elettrolita e favorire la conduttività ionica. Solitamente è il 40%.
- Spessore: il separatore deve essere sottile al fine di avere elevata energia e potenza, ma non da dare problemi di sicurezza e resistenza meccanica.
- Dimensione dei pori: i pori devono risultare minori delle particelle dell'elettrodo e degli additivi conduttivi. Ci sono due tipi di membrane: le membrane con pori sub micronici che bloccano la penetrazione delle particelle e le membrane con struttura tortuosa che previene la crescita dei dendriti di litio.
- Permeabilità: il separatore non deve aumentare la resistenza della batteria, dove il numero di MacMullin definito come rapporto tra la resistenza del separatore impregnato di elettrolita e quella del solo elettrolita va da 4 a 8.
- Bagnabilità: il separatore deve assorbire l'elettrolita e trattenerlo in maniera stabile.
- Funzione di arresto: prima che si raggiunga la temperatura critica il separatore deve arrestare la batteria perché si potrebbe avere instabilità termica. La temperatura di arresto è di circa 130°C e quella di fusione di 165°C. [10]

1.3. Formati di celle

I formati di cella differiscono per forma e struttura interna. Il tipo di cella può essere:

- Cilindrico con forma cilindrica con struttura interna fatta da elettrodi arrotolati;
- Prismatico con forma di parallelepipedo con struttura interna fatta da elettrodi impilati;
- Pouch o a sacchetto con forma flessibile e piatta con struttura fatta da elettrodi impilati.

Le celle cilindriche sono solide e standardizzate ma offrono minore flessibilità progettuale.

Le celle prismatiche garantiscono un'elevata densità di integrazione ma richiedono soluzioni più sofisticate per sicurezza e il raffreddamento.

Le celle pouch sono più leggere e compatte ma presentano una minore resistenza meccanica necessitando di rinforzi esterni [11]. Nella figura 2 sono riportate le forme delle celle [12]

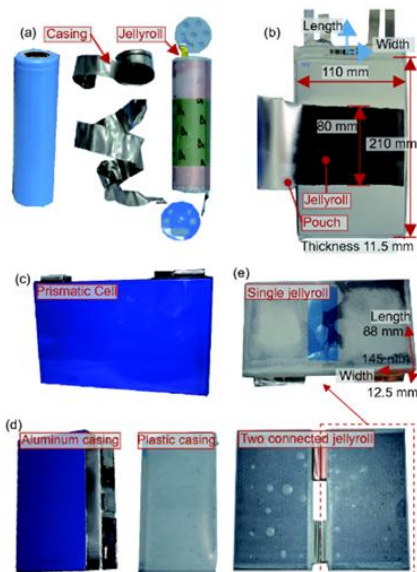


FIGURA 2 FORMA DELLE CELLE [12]

2. THERMAL RUNAWAY

2.1. Caratteristiche del Thermal Runaway

Il problema di sicurezza peggiore nelle batterie agli ioni di litio è il Thermal Runaway. Questo fenomeno porta ad un aumento incontrollato ed autoalimentato della temperatura a causa delle reazioni esotermiche, quando il sistema produce più calore di quello che riesce a dissipare, con un modus operandi di reazione a catena. Il fenomeno del TR può essere diviso in cinque fasi:

Surriscaldamento iniziale: nel surriscaldamento iniziale il range di temperatura va dai 60 ai 90°C. In questa fase vi è il rilascio dei gas e di calore perché l'interfaccia solida elettrolita sull'anodo inizia a decomporsi.

Reazioni tra elettrolita e anodo: range di temperatura dai 90 ai 130°C. Sono presenti reazioni che rilasciano calore tra litio intercalato e solventi organici che contribuiscono ad aumentare la temperatura.

Decomposizione del separatore: range di temperatura dai 130 ai 180°C. Il separatore polimerico inizia a perdere la sua funzione di isolante contribuendo così all'aumento di temperatura e favorendo il cortocircuito interno.

Decomposizione del catodo: range di temperatura dai 180 ai 250°C. Gli ossidi metallici del catodo rilasciano ossigeno, reagisce con l'elettrolita e genera combustione spontanea.

Propagazione e rilascio di gas: temperatura maggiore di 250°C. La pressione interna aumenta tanto e si formano gas infiammabili portando o alla rottura delle valvole di sfiato o all'esplosione della batteria. [13]

Nella figura sottostante vengono riportate le diverse fasi sopra citate:

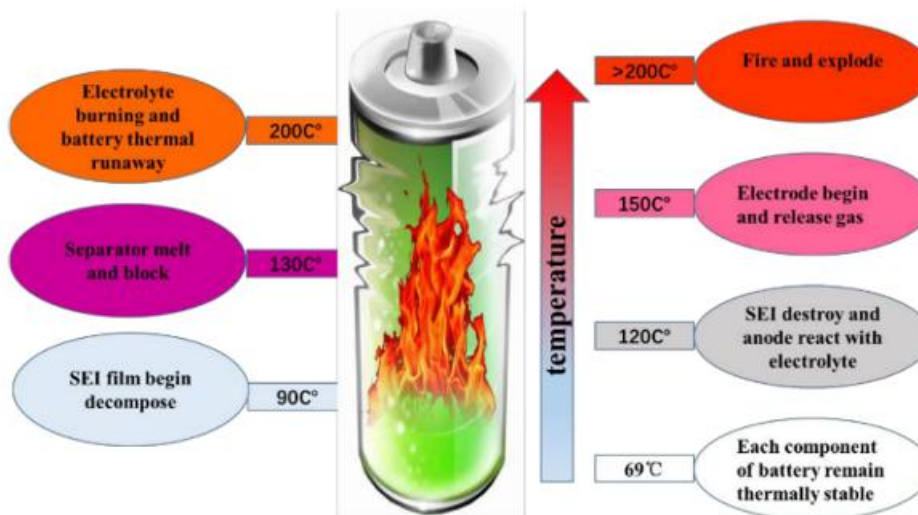


FIGURA 3 FASI DEL THERMAL RUNAWAY [13]

Il calore dato dalla fuga termica può essere suddiviso in calore reversibile e irreversibile.

Il calore reversibile è quello rilasciato dalle reazioni elettrochimiche della batteria.

Esso è funzione:

- dei materiali del catodo e dell'anodo che sono direttamente proporzionali e implicati nella produzione di calore;
- energia residua, stato di carica energia rilasciata e profondità di scarica che sono collegate al tasso di diffusione degli ioni di litio temperatura interna della batteria che, se troppo elevata, attiva le reazioni elettrochimiche.

Il calore irreversibile è quello prodotto dall'effetto Joule ed è funzione delle correnti di carica e scarica (maggiore è la corrente di scarica maggiore è l'effetto joule), dalla resistenza ohmica e dalla resistenza elettrochimica. [5]

2.2. Test di abuso

Per aumentare la sicurezza delle batterie al litio sono stati ideati dei test standardizzati che simulano condizioni anomale reali e analizzano il comportamento della cella. Questi test standardizzati permettono di capire i fenomeni che stanno alla base della sicurezza delle batterie e di migliorarla. Affinché un test sia superato la batteria non si deve rompere, non si devono verificare incendi, e non devono avvenire esplosione o rilasci di sostanze pericolose. Esistono sette livelli di gravità di pericolo che vanno dal livello 0 ovvero nessun effetto al livello 7 ovvero esplosione. Un test è considerato accettabile se il livello è minore o uguale a 3. [13]

I test standardizzati si chiamano test di abuso e si dividono in:

- Test di abuso meccanico
- Test di abuso termico

- Test di abuso elettrico

2.2.1. Test di abuso meccanico

I test di abuso meccanico più importanti si dividono in:

- test di penetrazione con chiodo (nail penetration test);
- test di collisione (collision test).

Nail penetration test

Il test di penetrazione con chiodo riproduce un cortocircuito interno (ISC) perché attraversa il separatore e si crea un ponte elettrico e termico che produce una grande quantità di calore. Molti fattori influenzano questo test che sono la velocità con cui viene effettuata la penetrazione, il materiale del chiodo che può essere più o meno conduttivo e le dimensioni del chiodo. La normativa di riferimento è la IEC 62619 per quanto riguarda le batterie a uso industriale e domestico con obiettivo di verificare la sicurezza dei cortocircuiti interni. [13].

Collision test

Il test di collisione simula un urto che possa dare problemi all' involucri della batteria. Viene applicata una forza esterna istantanea che comprime il contenitore e lo deforma meccanicamente. La batteria viene appoggiata in una superficie piana e schiacciata da una piastra. Il test termina quando si verifica un brusco calo di tensione e viene calcolata la deformazione. La normativa di riferimento è la IEC 62619 per quanto riguarda le batterie a uso industriale e domestico con lo scopo che non ci siano fuoriuscite di elettrolita, incendi o esplosioni e che i circuiti di sicurezza rimangano integri. [13]

Conseguenze della deformazione:

Livello macroscopico:

Una forza esterna è applicata e il contenitore della batteria inizia a deformarsi. La forza applicata si trasmette ai componenti interni alla batteria causando la loro deformazione con la conseguente compressione del multilayer e il piegamento del collettore che porta alla formazione di bande di scorrimento. Si formano delle crepe che si propagano causando la frattura del materiale. Le crepe si estendono portando alla distruzione del layer. Il collettore scivola lungo la linea di faglia inclinata di 45° e il materiale attivo vi penetra. [14]

Livello di particella:

L'applicazione di pressioni esterne modificano le dimensioni e la distribuzione delle particelle, le quali diventano più piccole. La distribuzione dimensionale (PSD) risulta essere modificata dove le particelle più grandi si spostano verso il bulk dell'elettrodo e quelle più piccole riempiono gli spazi tra collettore ed elettrodo. Viene modificata anche la porosità e la distribuzione dei pori nell'elettrodo e nel separatore, riducendone la dimensione e uniformando la loro distribuzione. Varia anche la morfologia dell'elettrodo. La pressione esterna ha conseguenze anche sui contatti tra gli strati del jelly roll. Spazi e gas tra elettrodi formati da diversi strati possono ostacolare il trasporto ionico, riducendo la capacità e portando alla deposizione del litio. [14]

ISC

A causa della deformazione provocata vi è una diminuzione dello spessore del separatore. Quando lo spessore raggiunge un valore minimo la sua funzione di isolante smette di esistere e si crea un cortocircuito tra catodo e anodo. L'ISC può risultare più o meno grave in funzione:

- dell'ampiezza della deformazione locale;
- della velocità di deformazione;
- dello stato di carica (SOC).

Ampiezza della deformazione locale

Per grandi deformazioni, la viscosità interna e l'inerzia dei materiali che costituiscono l'elettrodo generano una maggiore resistenza apparente. L'aumento della resistenza apparente provoca stress e sollecitazioni maggiori aumentando le forze interne del materiale, aumentando le deformazioni elastiche e plastiche del materiale. Il picco di forza cresce quasi linearmente con il logaritmo del tasso di deformazione, indicando un comportamento viscoelastico. Quando la deformazione raggiunge tra il 15% e il 35% della deformazione del materiale iniziale si verifica il corto circuito interno. La direzione in cui avviene la compressione influenza la deformazione critica: comprimere nel piano degli elettrodi porta ad un collasso più graduale, mentre, la compressione perpendicolare agli strati porta ad un collasso più veloce con un ISC più grande. La compressione nel piano degli elettrodi induce un collasso più graduale, mentre la compressione ortogonale agli strati produce un collasso localizzato e un ISC più rapido. [15]

Velocità di deformazione: aumentando la velocità di caricamento, cambia la distribuzione dello sforzo all'interno della cella e vicino ai bordi e agli angoli si ha uno stress maggiore.

Stato di carica della batteria:

Le proprietà meccaniche della batteria sono influenzate dal SOC. L'aumento del SOC porta ad un aumento del litio intercalato nell'elettrodo che comporta un aumento di volume che fa aumentare ulteriormente le tensioni interne. In questa maniera la deformazione necessaria a far avvenire il cortocircuito interno diminuisce. Più è grande il SOC, più energia si ha a disposizione per la fuga termica, peggiorando ulteriormente le conseguenze del ISC. [15]

Nella figura sottostante si riporta un esempio di evoluzione della temperatura a diversi livelli di stato di carica, velocità e diametro del chiodo:

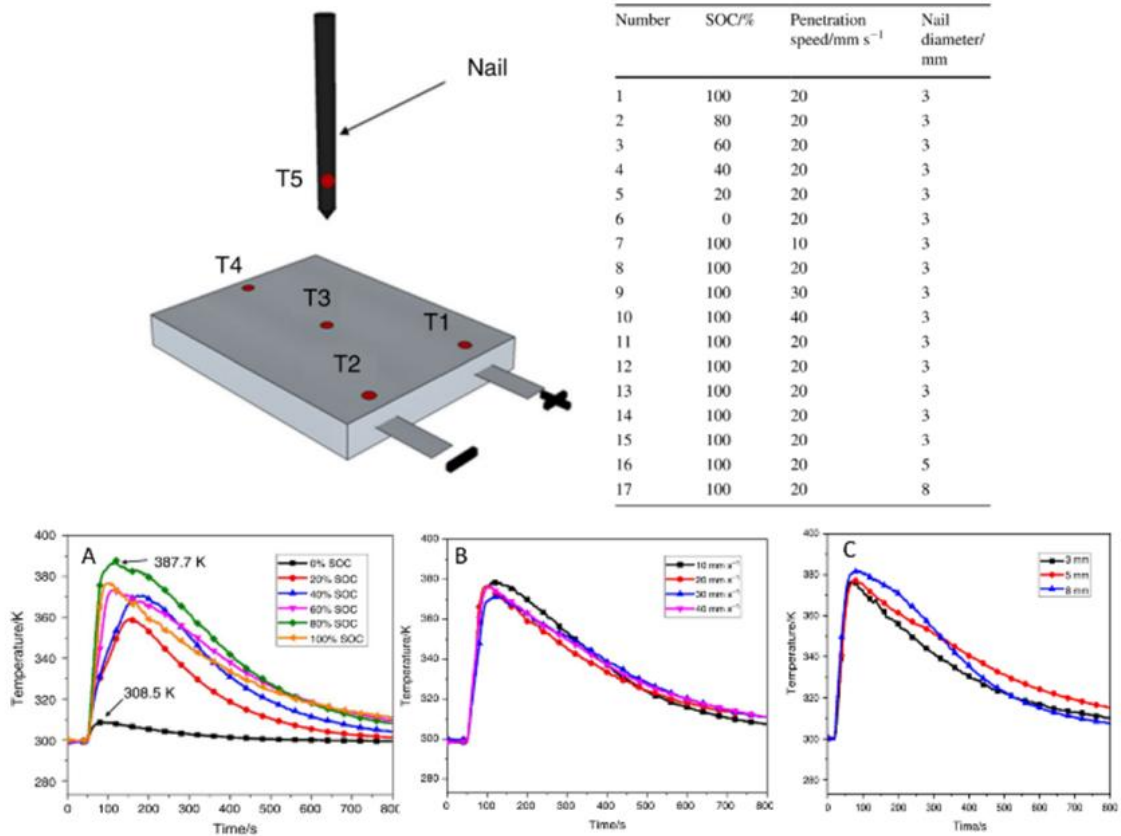


FIGURA 4 EVOLUZIONE DELLA TEMPERATURA A DIVERSI LIVELLI DI STATO DI CARICA, VELOCITÀ E DIAMETRO DEL CHIODO [13]

Criteri di cedimento del separatore che portano all'ISC

L'ISC avviene quando la tensione inizia a diminuire drasticamente ed improvvisamente con parallelamente un aumento di temperatura. In concomitanza si registra un valore di deformazione o pressione che è assunto come valore soglia (ϵ_c o p_c). I criteri di cedimento del separatore sono basati o sulla deformazione critica o sulla pressione critica.

Criterio basato sulla deformazione

Quando la deformazione locale supera quella critica è presente il cortocircuito; quindi, deve essere aggiunto al modello un percorso elettrico conduttivo. Per questo criterio i modelli più utilizzati sono due:

Modello lineare soglia

$$P_{ISC} = \begin{cases} 0 & \text{se } \epsilon < \epsilon_c \\ k(\epsilon - \epsilon_c) & \text{se } \epsilon \geq \epsilon_c \end{cases} \quad (2.1)$$

dove P_{ISC} è la probabilità di innesco dell'ISC e k è un coefficiente di sensibilità determinato sperimentalmente.

Modello sigmoide

$$P_{ISC} = \frac{1}{1 + e^{-a(\varepsilon - \varepsilon_c)}} \quad (2.2)$$

Che descrive gradualmente il passaggio dalla condizione iniziale, quindi isolata a quella finale di cortocircuito.

Criterio basato sulla pressione di contatto o energia

Quando il valore locale supera la soglia, si considera che il separatore sia perforato.

Modello basato sulla pressione di contatto

$$R_{sc} = R_0 \left(\frac{p_c}{p} \right)^n \quad (2.3)$$

dove R_0 è la resistenza iniziale di contatto, p_c la pressione critica e n un esponente empirico che descrive la conduttività del contatto.

Questi modelli, se accoppiati a modelli elettrici e termici, prevedono la probabilità di ISC e la temperatura di fuga termica in funzione del tasso di deformazione e del carico applicato. [15]

Effetti causati dall'innescò del ISC: a causa dell'ISC si presentano tre tipi di effetti. Primo fra tutti è la attivazione di reazioni chimiche termicamente dipendenti che comportano la decomposizione del SEI, le reazioni tra carbonio litiato e solventi elettrolitici e la decomposizione dell'elettrolita e degli elettrodi. Dopo di ciò vi è un aumento di velocità delle reazioni elettrochimiche che comportano un ulteriore aumento di rilascio termico che influenza le proprietà dei materiali e la generazione di gas che comporta un aumento della pressione interna con possibile conseguenza di esplosioni. [15]

2.2.2. Test di abuso termico

Un aspetto che limita l'utilizzo delle batterie al litio è il range di temperatura nella quale operano. In generale un range di temperatura accettabile va dai -20 ai 60°C. Una volta che si esce da questo range possono incorrere problemi di sicurezza. Ci sono due tipi di effetti: effetti a bassa temperatura ed effetti ad alta temperatura. Gli effetti a bassa temperatura riguardano la temperatura ambiente nella quale è inserita la LIB, quelli ad alta temperatura riguardano la temperatura interna alle LIB, durante il loro funzionamento.

Effetti a basse temperature

Gli effetti a basse temperature dipendono da diverse fonti. Le basse temperature influenzano:

- Le proprietà dell'elettrolita
- La deposizione del litio

Per quanto riguarda le proprietà dell'elettrolita la diminuzione della temperatura comporta un aumento della viscosità con conseguente riduzione della conduttività ionica. La riduzione della conduttività ionica comporta un rallentamento degli ioni di litio nell'elettrolita che causeranno un aumento della resistenza interna che porterà ad una maggiore caduta di tensione, ad un riscaldamento interno ed a una riduzione dell'efficienza

energetica della batteria. Inoltre, la batteria mostrerà una minore capacità ad erogare potenza.

Per quanto riguarda la deposizione del litio le temperature basse fanno spostare la tensione dell'elettrodo dal potenziale di equilibrio termodinamico facendo avvicinare il potenziale degli anodi a quello del litio metallico, il che rallenterebbe l'intercalazione degli ioni di litio negli anodi durante il processo di carica. Gli ioni di litio aggregati si depositano quindi sulla superficie degli elettrodi, causando la riduzione della capacità della batteria. Inoltre, si possono formare dendriti che possono penetrare i separatori e causare cortocircuiti interni. [16]

Effetti ad alte temperature

Gli effetti ad alte temperature portano alla generazione di calore e all'invecchiamento. Il calore viene generato sia nei processi reversibili che in quelli irreversibili.

Nei processi reversibili il calore entropico è il calore generato o assorbito durante le reazioni elettrochimiche di intercalazione del litio negli elettrodi a causa della variazione di entropia del sistema.

I processi irreversibili che generano calore sono:

- il processo di polarizzazione attiva: La polarizzazione attiva rappresenta la differenza di potenziale tra il potenziale effettivo della batteria durante il suo funzionamento e il potenziale a circuito aperto ovvero in condizioni di equilibrio. Questo porta ad un aumento di resistenza al trasferimento di carica al SEI quindi quando gli ioni di litio gli ioni di litio dissipano energia sotto forma di calore per potersi intercalare o deintercalare.
- il riscaldamento ohmico: Il riscaldamento ionico è causato dalla resistenza elettrica interna della batteria e avviene sia negli elettrodi che nell'elettrolita. Questo genera, tramite una dissipazione di energia per effetto joule.
- il riscaldamento dovuto a miscelazione e al cambiamento di entalpia.

Durante la carica e scarica delle batterie al litio si creano zone con diverse concentrazioni ioniche sia negli elettrodi che nell'elettrolita. Queste diverse concentrazioni tendono ad uniformarsi per diffusione. La diffusione comporta una variazione dell'energia libera di miscelazione che si manifesta con generazione di calore.

Un altro effetto dovuto alle alte temperature è l'invecchiamento ciclico e da calendario, dove si riscontra una perdita di capacità nel catodo. [16]

Negli esperimenti di abuso termico la cella viene riscaldata fino al punto di innesco della fuga termica e vengono registrati parametri come la temperatura della superficie e interna alla cella, la pressione interna, il calore rilasciato, la composizione del gas e la massa residua dopo il test. Lo scopo è determinare la temperatura di innesco, la sequenza di eventi termici e i prodotti che si formano. Esistono diversi modi per indurre runaway termico [17]:

- riscaldamento esterno: la cella è inserita in un forno riscaldato dove la temperatura incrementa gradualmente fino alla temperatura di innesco. La normativa di riferimento è la IEC 62133, UN 38.3 T.2, dove l'obiettivo è la stabilità globale della cella [13]
- Riscaldamento con piastra: vi è conduzione termica tra blocco metallico riscaldato e cella che simula un runaway localizzato riproducendo il fenomeno del passaggio di calore tra una cella adiacente ad un'altra. La normativa di riferimento è la IEC 62619, ISO 6469-1. L'obiettivo è il thermal propagation. [13]

- Riscaldamento con filo resistivo: si osserva se e come questo riscaldamento si propaga nelle celle vicine. La normativa di riferimento è la IEC 62619, ISO 6469-1. L'obiettivo è il thermal propagation. [13]
- Innesco laser o con microonde: permette di individuare la posizione dell'innesco e la sua intensità. La normativa di riferimento è la UL 9540A. L'obiettivo è l'innesco localizzato di precisione. [13] Dopo gli esperimenti di abuso termico si possono osservare una sequenza di eventi tipici. In ordine abbiamo:
 - Aumento in volume della cella dato dai gas interni.
 - Apertura della valvola di sfiato
 - Rilascio di gas infiammabili e tossici
 - Autoaccensione in caso di presenza di fonte di innesco
 - Post combustione [17]

A seconda del tipo di cella si ha un comportamento diverso:

Le celle NMC (nickel–manganese–cobalto) e NCA (nickel–cobalto–alluminio) tendono a innescarsi a temperature più basse ($\approx 170\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a rilasciare gas più reattivi;

Le celle LFP sono più stabili termicamente e hanno una temperatura di innesco di circa 240°C .

La composizione dei gas dipende fortemente dallo stato di carica della cella (SOC). Celle cariche mostrano una maggiore quantità di gas infiammabili mentre celle parzialmente scariche mostrano una maggiore quantità di CO e CO₂. [17]

Influenza della forma delle celle sul thermal runaway

Secondo William Q. Walker et al la differenza del rilascio di calore tra il nail e l'abuso termico aumenta con l'aumentare del diametro della batteria. Per quanto riguarda il nail l'ipotesi è che quando il chiodo perfora la cella dallo strato esterno verso l'interno il thermal runaway inizia subito. Nel thermal abuse invece la propagazione radiale avviene con passi più lenti da strato a strato. La differenza tra nail e thermal abuse aumenta aumentando il diametro della cella. [18]

2.2.3. Test di abuso elettrico

I test di abuso elettrico sono prove progettate per verificare il comportamento di una cella agli ioni di litio (LiB) quando viene sottoposta a condizioni elettriche anomale o pericolose. Gli scenari tipici includono la **sovraccarica**, la **scarica forzata** e il **corto circuito esterno**. Questi test servono a riprodurre condizioni di guasto che possono portare a incidenti di sicurezza nelle batterie, spesso causati da malfunzionamenti del sistema di gestione della batteria (BMS).

Sovraccarica

La sovraccarica si verifica quando la cella continua a ricevere energia oltre il limite superiore di tensione previsto. Questo fenomeno è generalmente dovuto all'incapacità del BMS di monitorare correttamente la tensione o lo stato di carica (SoC) delle singole celle.

Se una cella parte già con un SoC elevato ma riceve ulteriore carica, può raggiungere una condizione critica.

Secondo la letteratura, il processo di sovraccarica può essere suddiviso in **quattro stadi**, ciascuno caratterizzato da reazioni chimiche specifiche.

Stadio I

La cella viene caricata in modo apparentemente normale. La tensione sale fino a un punto di inflessione (Vip) mentre il catodo si delitia e la concentrazione di Li⁺ nell'anodo aumenta. La temperatura cresce lentamente.

Stadio II

La tensione aumenta rapidamente fino a raggiungere un plateau (Vp). In questa fase si verifica il **lithium plating**, ovvero la deposizione di litio metallico sulla superficie dell'anodo. Questo comporta:

- formazione di dendriti di litio;
- ispessimento dello strato SEI;
- aumento della resistenza interna;
- maggiore generazione di calore (riscaldamento Joule).

Contemporaneamente, l'elettrolita liquido inizia a decomporsi, producendo vari gas. La temperatura cresce soprattutto per effetto combinato di reazioni esotermiche e resistenza interna crescente. Alla fine dello stadio II inizia il rilascio di ossigeno dal catodo, soprattutto per materiali ricchi di nichel, compromettendo la stabilità termica della cella. [13]

Stadio III

La tensione mostra un leggero calo dovuto alla decomposizione dell'elettrolita e alle reazioni tra il litio depositato e l'elettrolita stesso. Il calore si accumula più rapidamente che negli stadi precedenti, e la temperatura può raggiungere i 60 °C, punto critico in cui si attivano numerose reazioni secondarie. La continua delitizzazione del catodo porta alla sua ristrutturazione e alla dissoluzione di ioni metallici, riducendo ulteriormente la stabilità termica.

Stadio IV

La tensione cala di nuovo a causa dell'insufficienza dell'elettrolita, ormai ampiamente consumato. La temperatura continua a salire fino a circa 90 °C, raggiungendo la soglia di decomposizione dello strato SEI. Senza questa protezione, il litio metallico reagisce violentemente con l'elettrolita.

La reattività aumenta bruscamente, e la temperatura può balzare da 100 °C fino a un valore massimo (T_max). La pressione interna cresce rapidamente per l'accumulo di gas, facendo rompere l'involucro della cella. Oltre queste temperature il separatore fonde, e i dendriti di litio possono generare un **corto circuito interno (ISC)**. L'ISC produce enormi quantità di calore, accelerando ulteriormente le reazioni esotermiche, fino all'esaurimento dei materiali attivi e al collasso definitivo della cella.

Scarica forzata

La scarica forzata è l'opposto della sovraccarica: consiste nel portare la cella a tensioni inferiori al limite minimo previsto. Questo può accadere soprattutto nei pacchi batteria in serie, quando il BMS non rileva correttamente la tensione della cella più debole. In tal caso,

mentre il sistema continua a erogare energia, quella cella può raggiungere una condizione di **sovra-scarica**, con rischi di degrado e instabilità.

Durante la scarica forzata si verificano reazioni diverse da quelle dell'overcharge. La continua de-litiazione dell'anodo altera la struttura della grafite e causa la decomposizione dello strato SEI, producendo gas come CO₂ e CO. Quando la cella viene successivamente ricaricata, la ripetuta distruzione e riformazione della SEI aumenta la resistenza interna e accelera la perdita di capacità. La degradazione principale è dovuta infatti alla **dissoluzione della SEI**, che consuma litio attivo ed elettrolita.

Un fenomeno critico della scarica forzata è l'innalzamento anomalo del potenziale dell'anodo, che supera il potenziale di dissoluzione del rame. Ciò provoca l'ossidazione del collettore di corrente e la formazione di ioni Cu²⁺, che possono migrare verso il catodo e formare **dendriti di rame**. In condizioni estreme questi dendriti possono perforare il separatore, causando un **corto circuito interno**.

All'aumentare della profondità di scarica (DoD) cresce anche l'impedenza della cella, rendendo la generazione di calore più significativa. Studi mostrano che cicli di sovra-scarica moderata possono non compromettere completamente la cella, mentre una DoD profonda porta al rigonfiamento, all'ispessimento di SEI e CEI e a perdita di stabilità termica. Si osserva inoltre che, a differenza dell'overcharge, la sovra-scarica porta a temperature di picco relativamente basse (≈ 44 °C), indicando un livello di rischio termico inferiore. [13]

Corto circuito esterno (ESC)

Un ESC si verifica quando gli elettrodi della cella vengono collegati tramite un conduttore esterno. Questo causa un rapido trasferimento di Li⁺ dall'anodo al catodo, con scarica quasi istantanea della cella. La severità del fenomeno dipende dalla resistenza del corto: una resistenza molto bassa produce correnti elevate, forte calo di tensione e rapido aumento della temperatura, condizione che può compromettere la sicurezza della batteria.

Poiché impatti, vibrazioni o guasti meccanici possono facilmente innescare un ESC nei sistemi batteria, la diagnosi di questo difetto è diventata un tema centrale di ricerca.

Esperimenti condotti su moduli NMC mostrano che l'ESC può essere diviso in **tre stadi**. Nel primo stadio la cella opera normalmente con un lento aumento della temperatura. Nel secondo, il corto viene attivato e si osserva un picco di corrente (circa 100 A) accompagnato da un incremento termico fino a 100 °C, principalmente per riscaldamento Joule. Questo picco dura poco, perché la corrente è presto limitata dal trasporto di massa all'interno della cella; la temperatura poi scende gradualmente verso i 60 °C, dove può verificarsi lo sfogo di gas e una possibile perdita di elettrolita. Nel terzo stadio la tensione residua si porta a 0 V e la corrente diminuisce fino a stabilizzarsi, mentre la temperatura continua a calare.

Nel complesso, un ESC si comporta come una scarica estremamente rapida e ad alta corrente, in cui la corrente massima è limitata non dal circuito esterno ma dalla capacità interna della cella di trasportare ioni Li⁺. [13]

2.3. Rilascio di gas

Un aspetto conseguente ai test di abuso è il rilascio di gas tossici ed infiammabili che si manifesta con basso rateo di rilascio in condizioni normali, fenomeno chiamato invecchiamento, ma con alto rateo in condizioni di abuso. Le specie gassose che si formano

nelle celle LIB sono: CO₂, CO, O₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, ma anche HF e fluoro metano. La percentuale diversa per ogni composto è funzione della composizione della batteria, dell'età della batteria, del SOC e della geometria ovvero del tipo di cella della batteria. Gli studi sulla fuoriuscita di gas si dividono in due grandi categorie: studi sui gas di sfiato, in cui si studia la composizione della miscela di gas e studi sui prodotti di combustione. Durante l'utilizzo in condizioni normali della batteria (da 10°C a 40°C) si forma una piccola quantità di gas costituiti principalmente da C₂H₄, H₂, CO. Questo rilascio fa parte dell'invecchiamento che influisce su qualità e durata della batteria. Gas reattivi come O₂ e H₂, possono reagire con altri gas durante un evento termico e contribuiscono alla formazione di gas infiammabili. Questi sono i materiali dell'elettrolita che contribuiscono a creare un ambiente reattivo con O₂. Ossigeno e idrogeno possono accelerare le reazioni se la batteria è soggetta ad abuso. [17]. Si riportano i risultati di alcuni esperimenti dimostrativi di rilascio di gas a causa di test di abuso termico:

- Learson et al hanno indagato il comportamento di degassamento delle celle cilindriche sottoposte a riscaldamento controllato ed è emerso che inizia con una temperatura che va dai 120°C ai 150°C con rilascio iniziale di anidride carbonica e a temperature maggiori vi è il rilascio di idrogeno CO e metano legati alla rottura del SEI e alla decomposizione dell'elettrolita.
- Ouyang et al tramite un riscaldamento uniforme hanno constatato che le celle con catodo NMC rilasciano gas a temperature inferiori rispetto a LFP perché NMC rilasciano più ossigeno reattivo.

Si è constatato che un riscaldamento più rapido conduce ad un degassamento più esplosivo con maggiore produzione di idrogeno e idrocarburi mentre un riscaldamento più lento porta ad una composizione più graduale con una maggiore quantità di anidride carbonica prodotta.

La sequenza di eventi termici con conseguente rilascio è così suddivisa:

- 1) Rilascio di gas leggeri come anidride carbonica e metano causata dalla decomposizione dell'elettrolita e del SEI.
- 2) Reazioni esotermiche tra elettrolita e anodo con produzione di idrogeno e CO.
- 3) Decomposizione catodica e rilascio di ossigeno
- 4) Thermal runaway con elevato tasso di rilascio di gas infiammabili e aumento esponenziale della temperatura. [17]

Si riporta uno schema raffigura i diversi momenti che vanno dall'uso regolare della batteria all'esplosione:

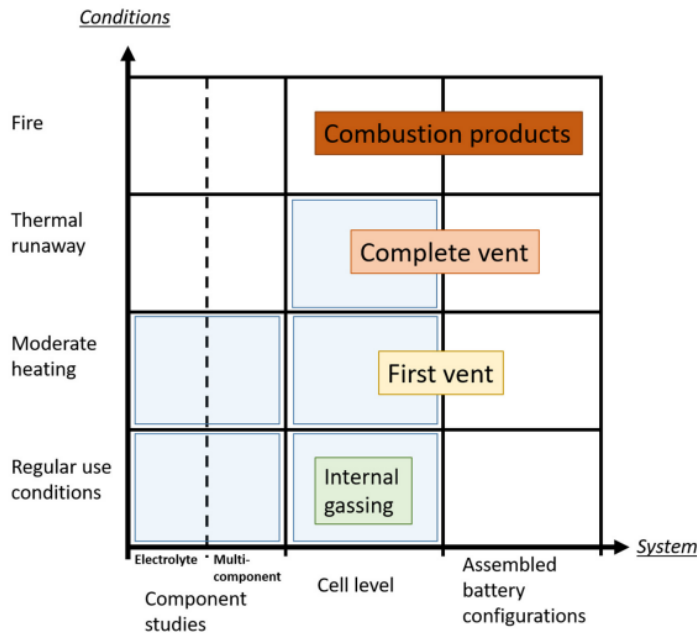


FIGURA 5 SEQUENZA DI EVENTI TERMICI CON CONSEGUENTE RILASCIO [17]

Decomposizione del catodo:

La decomposizione del catodo porta alla formazione di O₂ che può innescare reazioni ossidative. Materiali catodici come NMC e NCA si decompongono a temperature che vanno dai 150 ai 300 °C. Catodi con elevata percentuale di nichel offrono maggiore capacità specifica ma minore stabilità termica. La temperatura di innesco è funzione del tipo di catodo ma è condizionata dall'ambiente chimico ovvero dalla composizione dell'elettrolita. I catodi LFP rilasciano quantità ridotte di ossigeno e rappresentano il rischio più basso di thermal runaway.

In base al rilascio di ossigeno, la reattività dei materiali catodici segue la sequenza:

LCO>NCA>NMC>LMO.

L'ossigeno rilasciato dal catodo tende a reagire con l'anodo litiato generando ulteriore calore. Esso può interagire con i carbonati dell'elettrolita portando alla formazione di ossidi di carbonio e idrocarburi. Le analisi non presentano una quantità significativa di O₂. [17]

Decomposizione dell'elettrolita:

Solitamente gli elettroliti impiegati nelle batterie al litio sono formati da die/quattro carbonati combinati con un sale di litio che solitamente è LIPF₆. I carbonati sono infiammabili e tossici mentre il sale e i suoi prodotti presentano diversi livelli di pericolosità. Da uno studio condotto da Fernandes et al è emerso che una parte del gas generato durante il sovraccarico delle batterie agli ioni di litio deriva dalla decomposizione dell'elettrolita. In condizioni termiche estreme che vanno dalla temperatura ambiente fino a 300 e alle volte ai 650 °C, quindi oltre la stabilità termica, si verificano diversi processi principali:

- 1) Reazioni chimiche all'interno dell'elettrolita che portano alla formazione di sostanze liquide, gassose o a residui solidi solubili o depositabili
- 2) Evaporazione dell'elettrolita

- 3) Interazioni tra specie gassosa e liquida con la possibilità di creazioni di nuovi composti volatili
- 4) Decomposizione termica dell'elettrolita
- 5) Reazioni secondarie tra fase gassosa dell'elettrolita vaporizzato, prodotti di decomposizione e composti del sale di litio. [17]

EC è il solvente elettrolitico più comune. Esso si decompone in due modi:

- 1) La CO, intermedi e solventi protonati vengono generati dalla decomposizione elettrochimica diretta al catodo.
- 2) Decomposizione ossidativa con atomi di ossigeno reattivi dal catodo produce CO e H₂O. Essa avviene in alta tensione e a temperature elevate. A 85°C il 52% della CO₂ e il 60% della CO viene dalla decomposizione della EC. Altro elettrolita è il PC che reagisce col litio per formare dicarbonato di propilene di litio e C₃H₆. Si produce anche CO₂. Altro elettrolita liquido è il dimetilcarbonato. Esso reagisce con l'ossigeno per produrre CO₂. LiPF₆ è il sale di litio più comunemente usato. In ambienti con bassa umidità si decompone a 107°C, in presenza di acqua a 87°C e rimane stabile a 90°C. In presenza di acqua genera POF₃ e HF.

In figura si riporta la massa persa e il rateo di massa persa durante la decomposizione termica in presenza di acqua. [1]

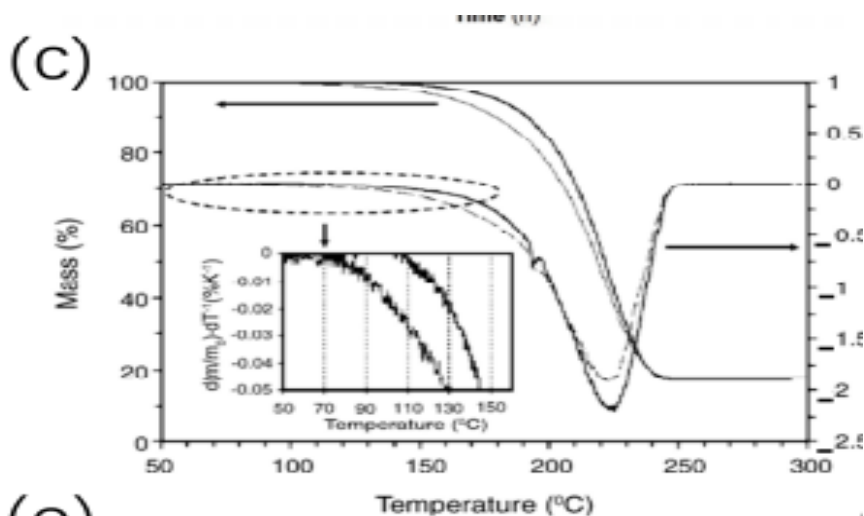


FIGURA 6 MASSA PERSA E IL RATEO DI MASSA PERSA DURANTE LA DECOMPOSIZIONE TERMICA IN PRESENZA DI ACQUA. [1]

In presenza di test di abuso si producono C₂H₄, HF e C₂H₅F. In figura si riporta una immagine rappresentativa:



FIGURA 7 DECOMPOSIZIONE LiPF₆ [1]

A tensioni elevate si producono HF e POF₃. HF reagisce con i componenti del SEI, danneggiandolo e rilasciando CO₂. A temperature >80°C; il SEI sull'anodo si decompone rilasciando calore e gas infiammabili come H₂ e C₂H₄. [1]

Decomposizione dell'anodo

Il processo di ciclizzazione iniziale porta ad un rilascio di gas elevato nell'anodo. Durante il ciclo di carica scarica si genera molto gas perché vi è l'interazione tra elettrolita e litio per formare il SEI. Il SEI si decompone emettendo energia termica in un range che va dai 90 ai 120°C. Per temperature maggiori si genera il metano oppure LiCO₃ si decompone e rilascia CO₂. L'aumento del volume a causa del rilascio dei gas può fessurare il SEI. Altri gas che si generano a causa della formazione del SEI sono H₂, CO e CO₂. In condizioni di alte temperature e sovraccarico il rilascio di H₂ aumenta più del solito, provenendo non solo dall'acqua ma anche dall'ossidazione dell'elettrolita al catodo. A basse temperature invece c'è la placcatura del litio sulla superficie dell'anodo. La placcatura danneggia il SEI. Un SEI stabile garantisce la non evoluzione dei gas nell'anodo. [1]

In figura si riporta il meccanismo di degradazione causato dal placcamento del litio sull'anodo a bassa temperatura:

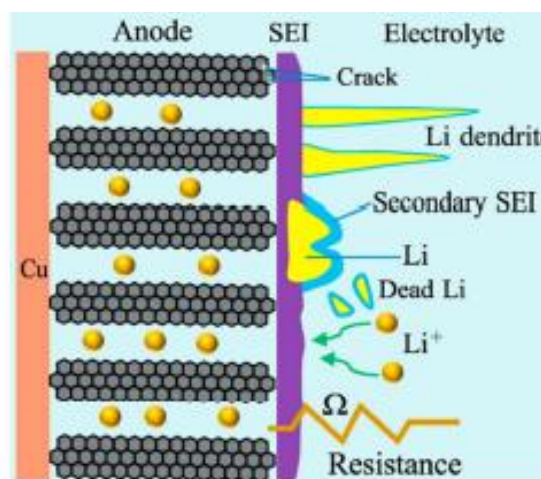


FIGURA 8 MECCANISMO DI DEGRADAZIONE CAUSATO DAL PLACCATO DEL LITIO SULL'ANODO A BASSA TEMPERATURA [1]

3. TEMPERATURE CARATTERISTICHE DEL THERMAL RUNAWAY E TVENT

Nel tempo sono state effettuate molte analisi termiche. Il risultato è stato quello di avere dei risultati generali per quanto riguarda il comportamento del thermal runaway nelle batterie al litio. Dopo tanti test ARC sono state individuate tre temperature caratteristiche T1 T2 T3 che rappresentano il comportamento della thermal runaway e permettono di comprendere i parametri per una progettazione sicura delle batterie a seconda della loro tecnologia.

- T1 rappresenta la temperatura di inizio della generazione anomala di calore, ovvero l'ARC individua reazioni secondarie all'interno della cella. Questa temperatura rappresenta la stabilità complessiva della batteria, difatti una batteria con T1 più elevata risulta essere più stabile.
- T2 è la temperatura di innesco della fuga termica. Esso è un parametro importante che segna il passaggio dell'aumento di temperatura nel tempo che passa dall'essere graduale a essere esponenziale, di fatti il gradiente di temperatura cambia di diversi ordini di grandezza (se il parametro è incerto si sceglie come soglia 1°C/s). T2 è un parametro essenziale perché definisce come la batteria resiste ai test di abuso meccanico, termico ed elettrico.
- T3 è la temperatura massima raggiunta dal thermal runaway.
- Si possono definire due tipi di calore generato durante la thermal runaway:
 - Quantità totale di calore generato definito come $MCp*(T3-T1)$
 - Generazione intensiva di calore: $MCp*(T3-T2)$

Il gradiente di temperatura massimo rappresenta l'intensità della fuga termica e varia a seconda della tipologia della batteria.

La figura sottostante rappresenta il range di temperatura che rappresentano i diversi tipi di batteria in funzione della densità di energia e del SOH [19]:

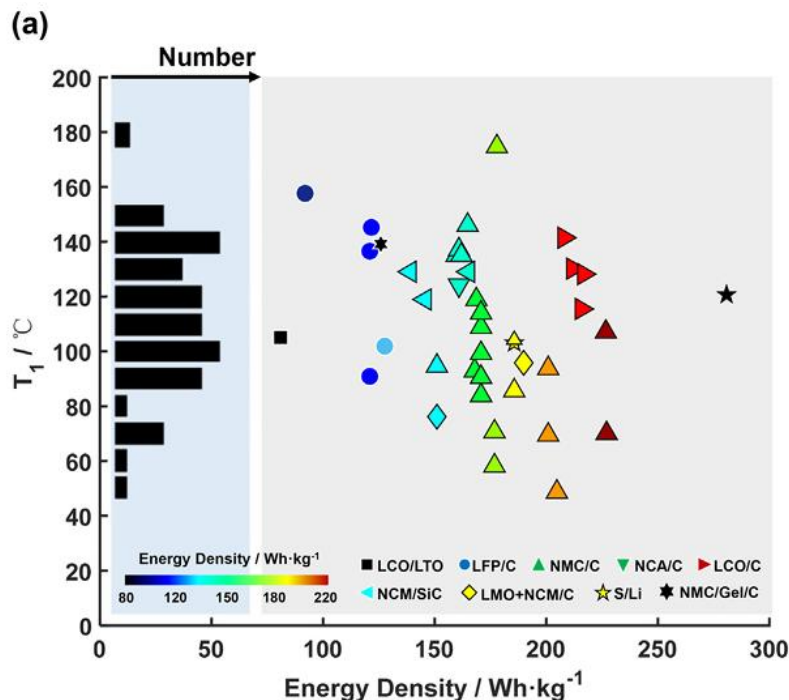


FIGURA 9 GRAFICO TEMPERATURA-DENSITA' ENERGETICA [19]

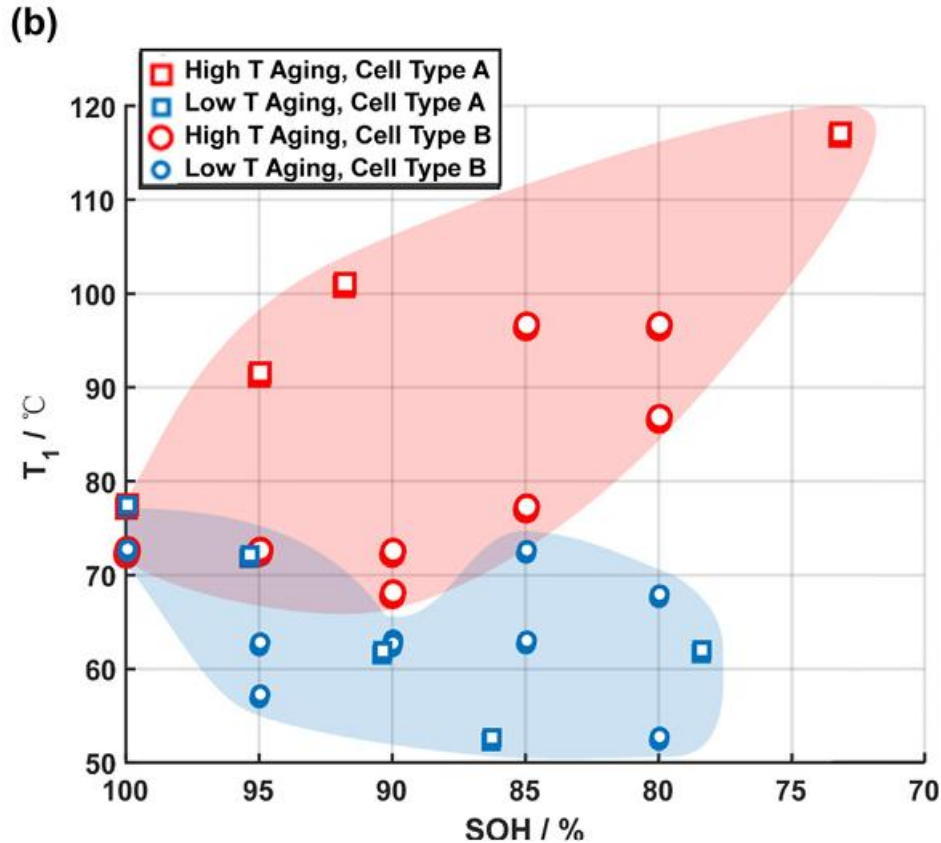


FIGURA 10 GRAFICO TEMPERATURA1- SOH% [19]

T1: dai grafici si evince che per la temperatura T1 si abbia un range che va da 70 a 150°C. Per batterie con anodi a base di carbonio si va dai 60 ai 120°C.

I processi di invecchiamento portano ad una modifica della T1, più precisamente invecchiamento ad alta temperatura porta ad un aumento della T1, causato dal maggiore spessore dello strato del SEI invece quello a bassa temperatura porta ad una diminuzione della T1, causato dai dendriti di litio. Rappresenta la decomposizione dell'interfaccia solido elettrolita SEI.

T2: la temperatura T2 massima raggiungibile dalle statistiche e analisi effettuate raggiunge i 300°C senza TR. La T2 porta delle conseguenze anche per la resistività termica del materiale che porta ad un rilascio di energia per temperature al di sotto dei 300°C

T3: la T3 si verifica sempre al centro della batteria. Essa può essere misurata con una termocoppia posizionata al centro della cella durante il TR. T3 influenza la propagazione della TR. Una volta che la TR è innescata si ha un grande gradiente termico che determina la velocità di propagazione della TR nelle celle vicine.

Il massimo valore di gradiente termico si ha per una T vicina alla T2 e c'è una forte correlazione con la densità energetica.

Il gradiente di temperatura in funzione della densità di energia ci fa capire se è in corso il TR. La figura sottostante rappresenta il gradiente di temperatura in funzione della densità energetica [19]:

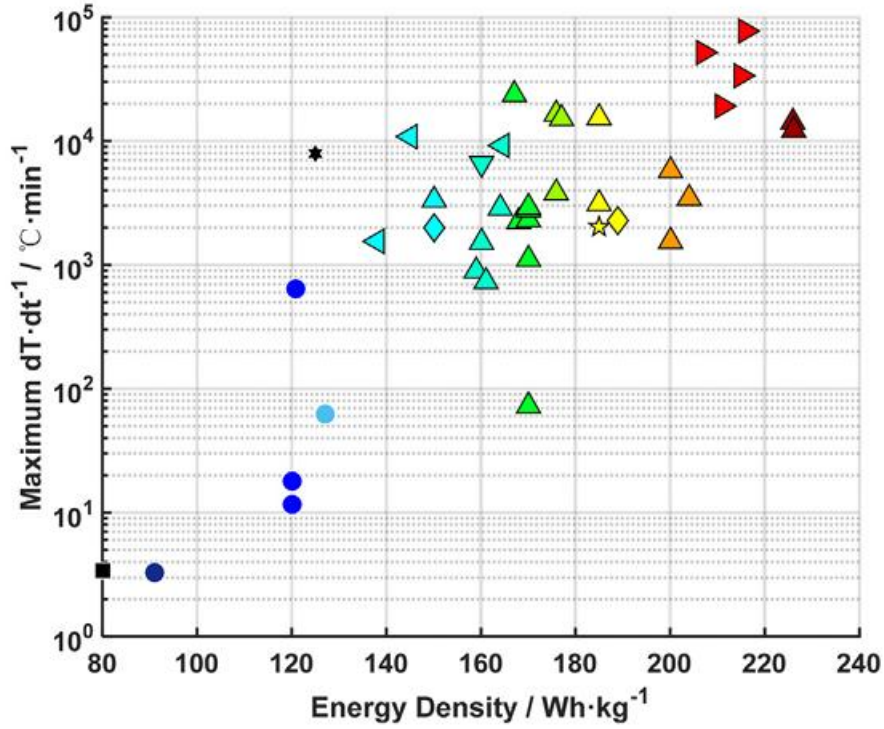


FIGURA 11 GRAFICO GRADIENTE DI TEMPERATURA-DENSITA' ENERGETICA [19]



Vi è una correlazione lineare tra SOC e temperatura T3 e tra gradiente di temperatura e densità di energia, con celle NCM, come mostrato in figura:

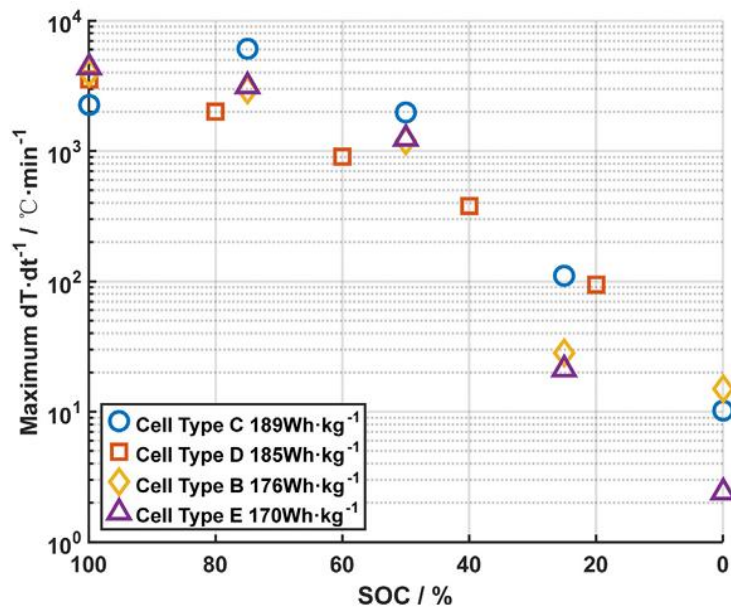


FIGURA 12 GRAFICO GRADIENTE DI TEMPERATURA-SOC% [19]

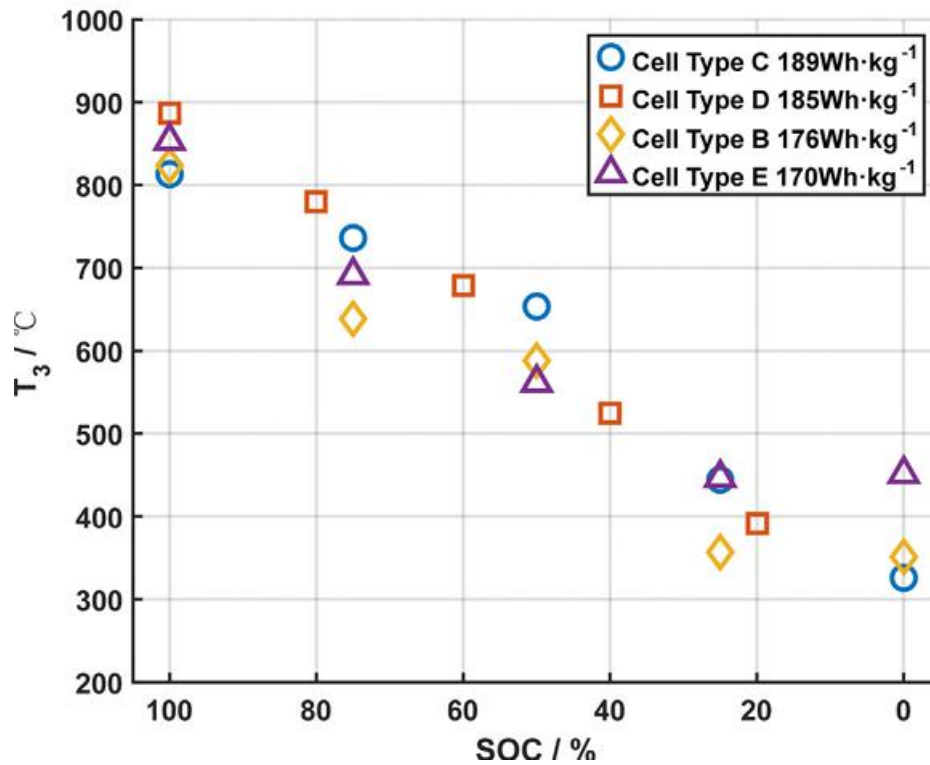


FIGURA 13 GRAFICO TEMPERATURA MAX- SOC% [19]

Si è utilizzato il concetto dei sistemi termodinamici per esaminare i meccanismi e la modellazione della TR. In figura si riporta il sistema termodinamico:

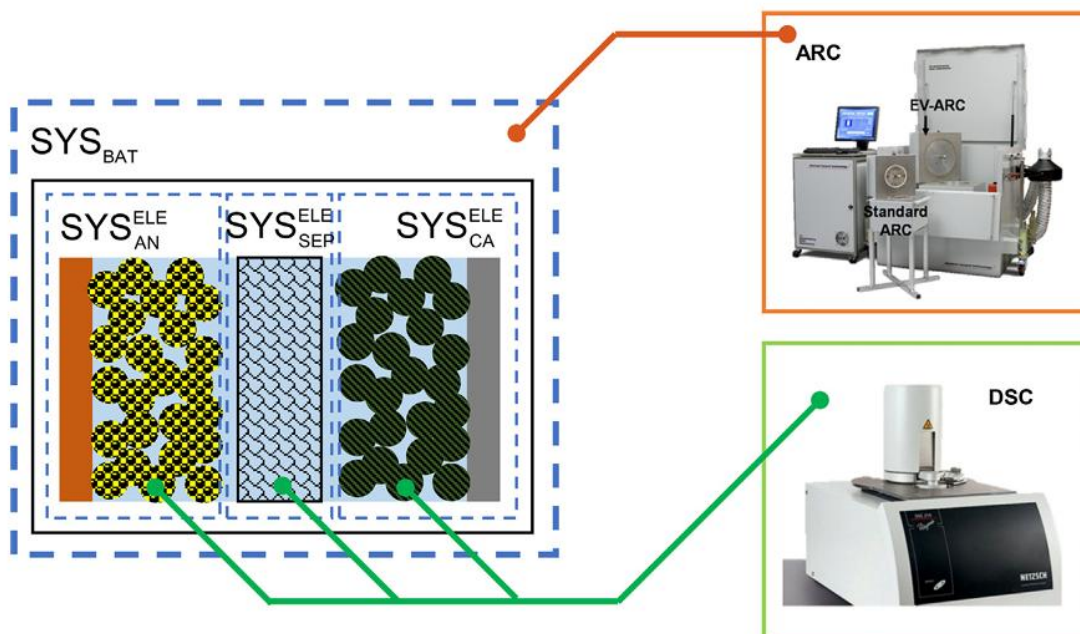


FIGURA 14 SISTEMA TERMODINAMICO CON DIVERSI VOLUMI DI CONTROLLO [19]

Si definiscono reazioni SYSCA ELE e SYSAN ELE le seguenti:

Le reazioni in SYSCA_ELE includono:

- decomposizione del materiale attivo solido
- reazione all'interfaccia catodo-elettrolita
- decomposizione dell'elettrolita.

Le reazioni in SYSAN_ELE includono:

- decomposizione del materiale attivo solido
- decomposizione dello strato SEI
- reazione tra il litio intercalato e l'elettrolita
- decomposizione dell'elettrolita.

Le reazioni avvengono indipendentemente all'interno di SYSAN ELE E SYSCA ELE prima che si raggiunga la T2.

Da T1 a T2 la principale generazione di calore avviene in SYSAN ELE. Il film SEI inizia a rompersi quando la temperatura sale fino a circa T1. Il film SEI polverizzato non può più impedire il contatto tra il litio intercalato e l'elettrolita, che reagiscono generando un notevole calore. Pertanto, la generazione di calore in SYSAN_ELE continua finché la cella non viene riscaldata fino a T2.

La figura sottostante rappresenta il maggior rilascio di temperatura da T1 a T2 [19].

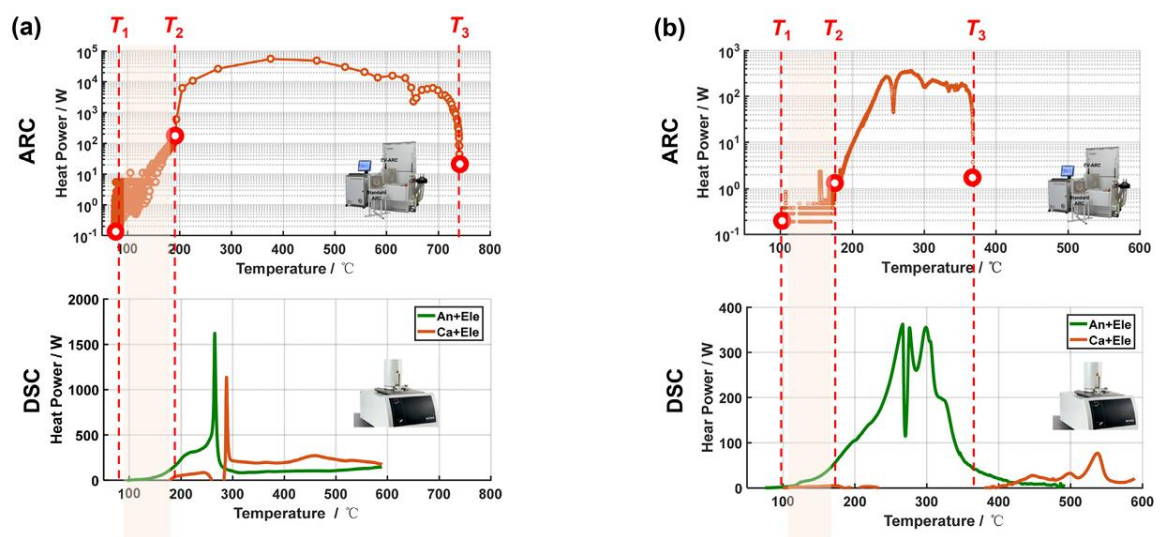


FIGURA 15 TEST ARC E DSC [19]

Dopo T2 la generazione di calore corrisponde a quella del test ARC. T3 è dovuta dall'accelerazione della reazione in SYSAN_ELE. Per le celle NCM, la potenza di generazione del calore nel test DSC è più di un ordine di grandezza inferiore a quella nel test ARC, indicando che la reazione in SYSAN_ELE non è la principale fonte di calore da T2 a T3.

Sulla base dei risultati dei test ARC e DSC, il meccanismo di fuga termica per una Cella di tipo A con catodo NCM + LMO può essere riassunto come un meccanismo a tre stadi, illustrato in Figura [19]:

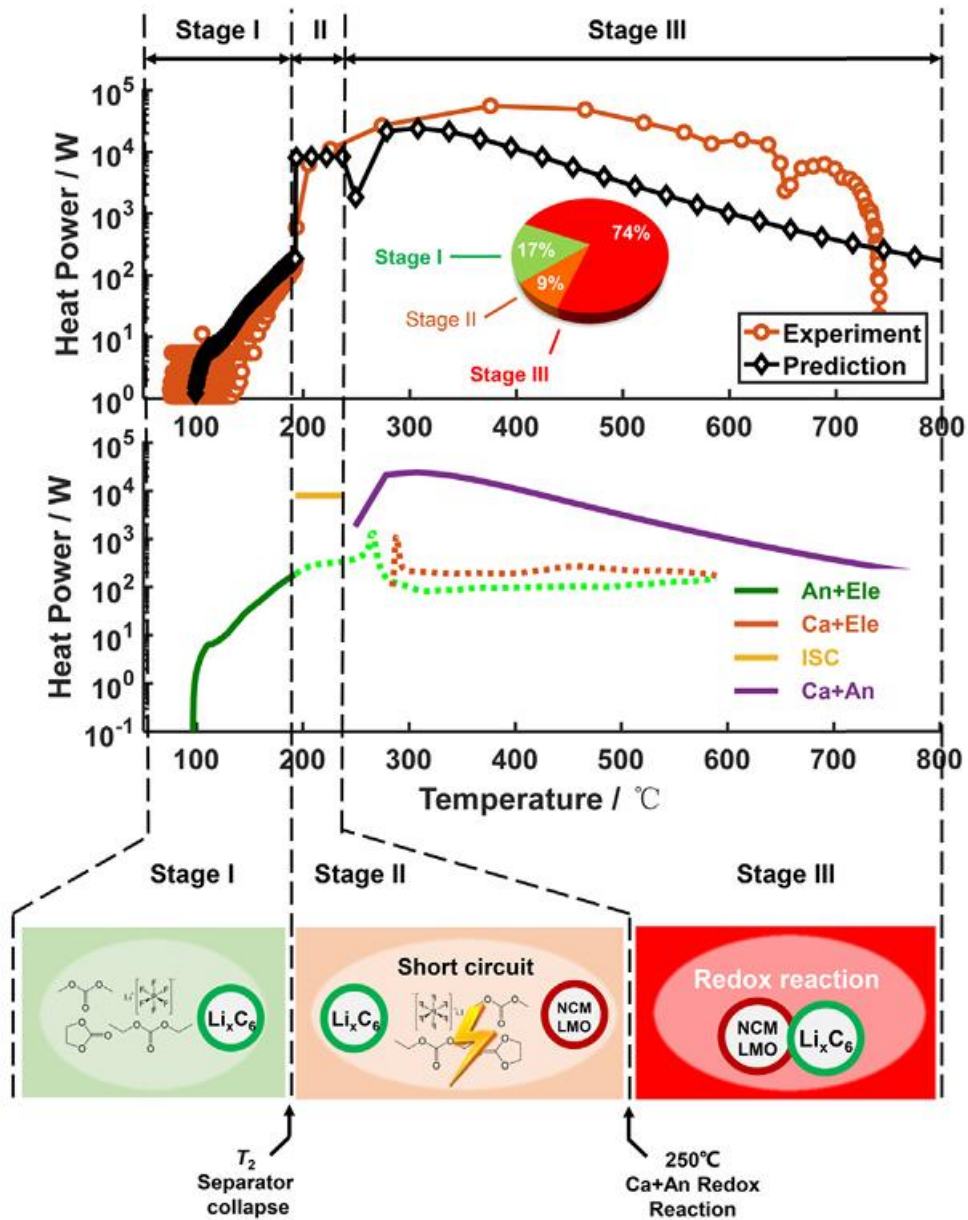


FIGURA 16 GRAFICI POTENZA- TEMPERATURA E STAGE [19]

Stadio I: il separatore mantiene la propria integrità a bassa temperatura ($< T_2$), e le reazioni in SYSAN_ELE e SYSCA_ELE avvengono separatamente. Il calore generato è circa il 17%.

Stadio II: quando il separatore crolla a T_2 , una parte dell'elettrolita è ancora presente nella cella (il punto di ebollizione dell'EC è $248\text{ }^\circ\text{C}$), mentre un'altra parte è evaporata. L'ISC rilascia rapidamente l'energia elettrica immagazzinata nella batteria. L'ISC può cessare quando la temperatura raggiunge $249,2\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura che innesca la reazione redox tra catodo e anodo; circa il 9% del calore totale rilasciato durante la TR proviene dall'ISC in questo stadio.

Stadio III: la reazione redox tra catodo e anodo inizia a rilasciare grandi quantità di calore. In questa fase viene liberato circa il 74% del calore totale. La temperatura aumenta rapidamente da T_2 a T_3 a causa della reazione redox tra catodo e anodo. [19]

La pressione interna alla cella è formata da due componenti: la pressione parziale dovuta al vapore dell'elettrolita e la pressione parziale dovuta alle miscele gassose della reazione chimica durante il processo di thermal runaway. Rispettivamente $P_{vap} + P_{gas} = P_{cell}$. L'equazione segue la legge ideale dei gas perfetti [20]:

$$P_{vap} = \frac{m_{vap}RT_{cell}}{V_{void}M_{vap}} \quad (3.1)$$

$$P_{gas} = \frac{m_{gas}RT_{cell}}{V_{void}M_{gas}} \quad (3.2)$$

IL flusso di gas attraverso l'apertura è un processo isentropico determinato dal rapporto di pressione critica:

$$CPR = \frac{P_{amb}}{P_{cell}} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (3.3)$$

dove P_{amb} è la pressione ambiente assoluta e κ è il rapporto tra le capacità termiche della miscela gassosa

Il flusso di gas è subcritico se $\frac{P_{vent}}{P_{cell}} > CPR$; altrimenti, è un flusso critico.

Quando la pressione all'interno della cella supera la pressione soglia del disco di sfogo P valve i gas vengono rilasciati. [20]

Inoltre, u_{vent} , P_{vent} , e T_{vent} sono rispettivamente la velocità, la pressione e la temperatura all'interfaccia del disco di sfogo, e sono definite come:

$$u_{vent} = Ma \sqrt{\frac{\kappa RT_{vent}}{M_{gas}}} \quad (3.4)$$

$$P_{vent} = P_{cell} \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M_a^2\right)^{-\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (3.5)$$

$$T_{vent} = T_{cell} \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M_a^2\right)^{-1} \quad [20] \quad (3.6)$$

Ma è il numero di mach ed è definito come:

$$M_a = \begin{cases} 0 & \text{Before the vent disc opens, } P_{cell} < P_{lim} \\ \sqrt{\frac{2}{\kappa-1} \left[\left(\frac{P_{cell}}{P_{amb}}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]} & \text{After the vent disc opens, } P_{amb} > P_{cell} CPR \\ 1 & \text{After the vent disc opens, } P_{amb} \leq P_{cell} CPR \end{cases}$$

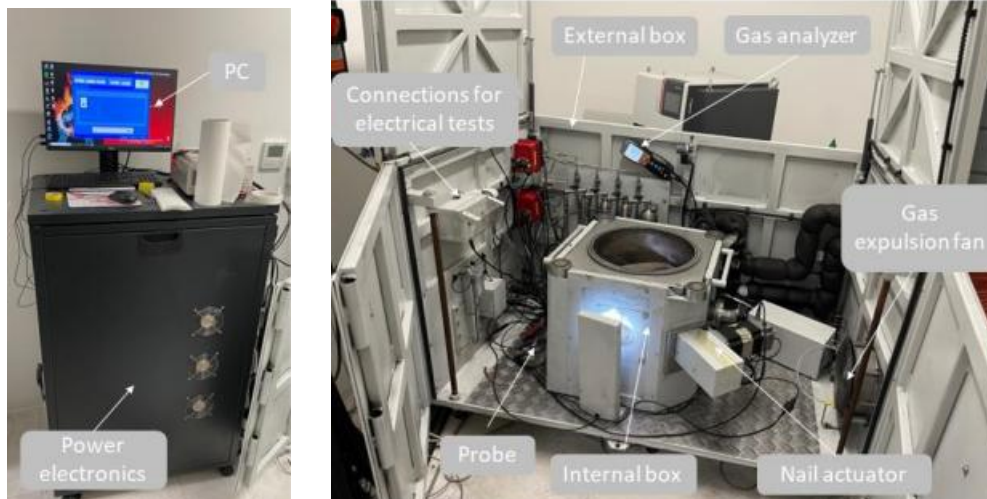
FIGURA 17 NUMERO MACH [20]

4. STRUMENTAZIONE PER I TEST DI ABUSO

La sicurezza della batteria è verificata tramite test di abuso. Le tipologie di test di abuso che sono state condotte all'Energy Center e analizzate in questa tesi sono:

- Nail penetration test;
- Abuso termico: Surriscaldamento della cella.

Per eseguire questi test di abuso ci si è avvalsi dei seguenti strumenti: Thermal Hazard Technology EV ed Accelerating Rate Calorimeter (THT ARC). Lo strumento THT ARC è composto da: a) Alloggiamento interno: è dotato di un sistema ausiliario su cui inserire la cella e il motore per l'azionamento del chiodo per il test di penetrazione. Le pareti della camera possono aumentare la temperatura dell'ambiente per far in modo che sia maggiore e verificare la cella per la prova di surriscaldamento. Vi sono diverse termocoppie, una tra queste verrà applicata nella cella per monitorare la sua temperatura durante i test di abuso. La camera è dotata di un foro per permettere la fuoriuscita dei fumi che si generano durante la prova. Nella camera è presente un pozzetto di ispezione tramite un lunotto e una termocamera per riprendere le reazioni termiche delle celle. b) Alloggiamento esterno: il suo obiettivo è contenere i fumi provenienti dall'alloggiamento interno. Questi vengono estratti tramite la ventola di estrazione, successivamente vengono filtrati e poi convogliati in atmosfera. c) Lo strumento THT ARC integra numerosi sensori e dispositivi, i cui dati vengono gestiti dall'elettronica di potenza (power electronic) e visualizzati sul computer tramite il software THT Abus. Questo software funge sia da interfaccia operativa con lo strumento sia da sistema di acquisizione per l'analisi dei dati. L'elettronica di potenza incorpora inoltre diverse funzioni che permettono di utilizzare il THT ARC in differenti modalità operative. In figura si riportano il Thermal Hazard Technology EV ed Accelerating Rate Calorimeter:



4.1. Celle LIB

La tipologia di cella adoperata in queste prove sperimentali è ASPILSAN INR18650A28 con chimica e composizione nickel-rich lithium-nickel-manganese-cobalt oxide. Si riportano in tabella le caratteristiche principali:

| PARAMETRI | INFORMAZIONI |
|-----------|--------------|
|-----------|--------------|

| | |
|-----------------------|----------|
| TECNOLOGIA | NMC |
| Capacità nominale | 2800mAh |
| Tensione nominale | 3,65 V |
| Charging voltage | 4,2 V |
| Lunghezza | 65mm |
| Charging current | 1400mA |
| Max charge current | 4000mA |
| Max discharge current | 14000mA |
| Temperatura operativa | -30/60°C |
| Densità energetica | 230Wh/kg |
| Peso | 44,5g |
| Diametro | 18,3 mm |

5. ANALISI DATI: TEMPERATURE CARATTERISTICHE, DBSCAN E ANDAMENTO GRAFICI

Obiettivo dell'analisi dati è confrontare i risultati delle analisi dei diversi test di abuso delle batterie con e senza PCM in base alla temperatura T2 e T3 utilizzando codici python. Secondo "feng et al" la temperatura T2 è definita la temperatura di innesco della fuga termica. Esso è un parametro importante che segna il passaggio dell'aumento di temperatura nel tempo che passa dall'essere graduale a essere esponenziale. La T2 porta delle conseguenze anche per la resistività termica del materiale che porta ad un rilascio di energia per temperature al di sotto dei 300°C. Esso è un parametro essenziale perché definisce come la batteria resiste ai test di abuso meccanico termico ed elettrico. [19] La temperatura T2 è legata al gradiente massimo e statisticamente è inferiore ai 300°C. Diversamente dai ricercatori è stato inserito un delta di temperatura per tenere in considerazione l'errore degli strumenti di misura, quindi al posto di 300°C è stata scelta una temperatura di 310°C.

La temperatura T3 influenza la propagazione della TR. Una volta che la TR è innescata si ha un grande gradiente termico che determina la velocità di propagazione della TR nelle celle vicine. La temperatura T3 è la temperatura massima raggiunta nel test di abuso. Il test di penetrazione con chiodo riproduce un cortocircuito interno (ISC) perché attraversa il separatore e si crea un ponte elettrico e termico che produce una grande quantità di calore. Negli esperimenti di abuso termico la cella viene riscaldata fino al punto di innesco della fuga termica e vengono registrati parametri come la temperatura della superficie e interna alla cella, la pressione interna, il gradiente di temperatura e pressione. Lo scopo è determinare la temperatura di innesco, la sequenza di eventi termici, la T massima.

Un codice python utilizza il modello del density based un algoritmo basato sul concetto di densità: più una zona è densa più essa ha la probabilità di rappresentare un cluster. Inoltre, sono stati inseriti nel codice dei riferimenti ai range di temperatura ed ai gradienti di temperatura e pressione che indicano le diverse fasi del thermal runaway. Nel codice le temperature chiave che definiscono le diverse condizioni fisiche della batteria sono sei:

- 1) **Condizioni stabili:** la temperatura è al di sotto di 60°C;
- 2) **Condizioni di pre runaway:** la temperatura varia da 60 a 90 °C. Secondo i ricercatori Jaguemont et al [13] 1) Surriscaldamento iniziale: nel surriscaldamento iniziale il range di temperatura va dai 60 ai 90°C. In questa fase vi è il rilascio dei gas e di calore perché l'interfaccia solida elettrolita sull'anodo inizia a decomporsi.

3) Fase di onset: la temperatura è maggiore di 90 °C. Secondo i ricercatori Jaguemont et al in questa fase vi sono:

- Reazioni tra elettrolita e anodo: con range di temperatura dai 90 ai 130°C. Sono presenti reazioni che rilasciano calore tra litio intercalato e solventi organici che contribuiscono ad aumentare la temperatura.
- Decomposizione del separatore: con range di temperatura dai 130 ai 180°C. Il separatore polimerico inizia a perdere la sua funzione di isolante contribuendo così all'aumento di temperatura e favorendo il cortocircuito interno.

4) Fase di Runaway che si divide in:

- Runaway consolidato: il gradiente è significativo ma non ancora nella zona estremamente ripida; può essere la fase iniziale dell'autocatalisi.
- Runaway accelerato: il gradiente supera la soglia critica ($\geq 5^\circ\text{C}/\text{min}$) per punti consecutivi; la pressione aumenta rapidamente (gradiente $p > 0.05 \text{ bar}/\text{min}$); il sistema è fuori controllo.

5) Fase di Peak: equivale alla temperatura massima raggiunta.

Secondo i ricercatori Jaguemont et al [13] vi è la propagazione e rilascio di gas: temperatura maggiore di 250°C. La pressione interna aumenta e si formano gas infiammabili portando o alla rottura delle valvole di sfiato o all'esplosione della batteria.

6) Cooling “Raffreddamento progressivo”:

- La temperatura scende rispetto al valore precedente.

La reazione si spegne perché:

- i reagenti si sono consumati
- il meccanismo esotermico è terminato
- il calore viene dissipato più rapidamente

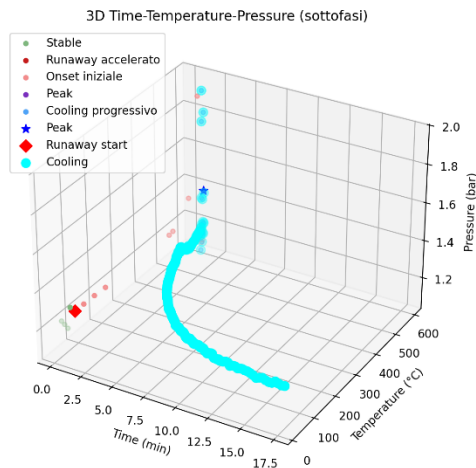
Anche la pressione tende a scendere.

Di seguito verranno riportati i grafici relativi all'analisi dati effettuata.

- Il grafico **k distance** è utilizzato per il pre-processamento del clustering. Viene utilizzato per trovare il valore ottimale di eps per il DBSCAN. Viene calcolata la distanza di ogni punto dal suo vicino più vicino e ordinata in modo crescente. Il gomito è il punto in cui la pendenza varia drasticamente. Essa rappresenta il valore di soglia. I punti al di sopra rappresentano variazioni rapide. Valore $\text{minpts}=4$, per catturare l'inizio del thermal runaway
- Il grafico **Temperatura vs Pressione** presenta i due parametri critici di sicurezza della batteria al litio.
- Il grafico **Tempo Temperatura Pressione** presenta l'evoluzione temporale del test di abuso. Con questo grafico si può capire la velocità del guasto ovvero la stabilità della cella in base al test di abuso effettuato.
- Il grafico **temperatura tempo** esprime la variazione della temperatura rispetto al tempo e si possono individuare le varie fasi del thermal runaway.

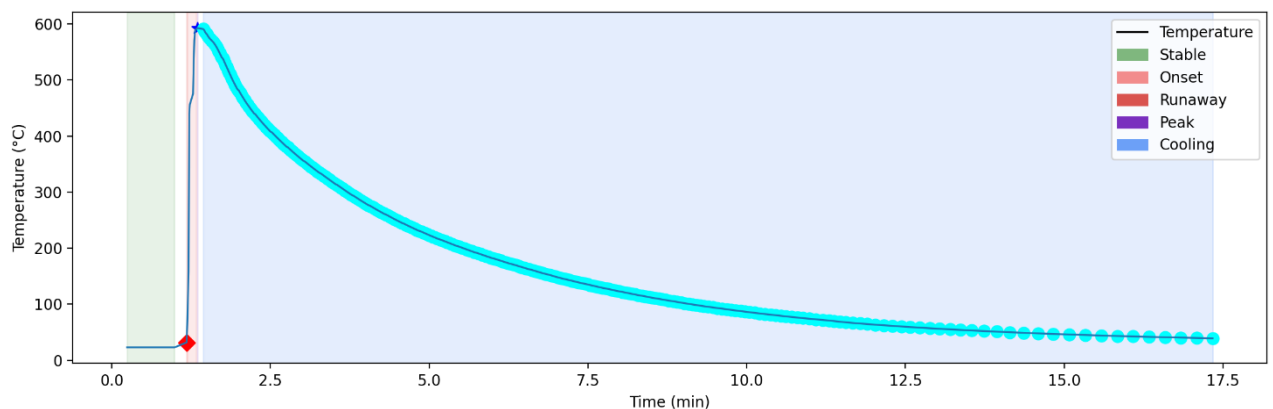
5.1. Test effettuati

5.1.1. Test con penetrazione singola cella

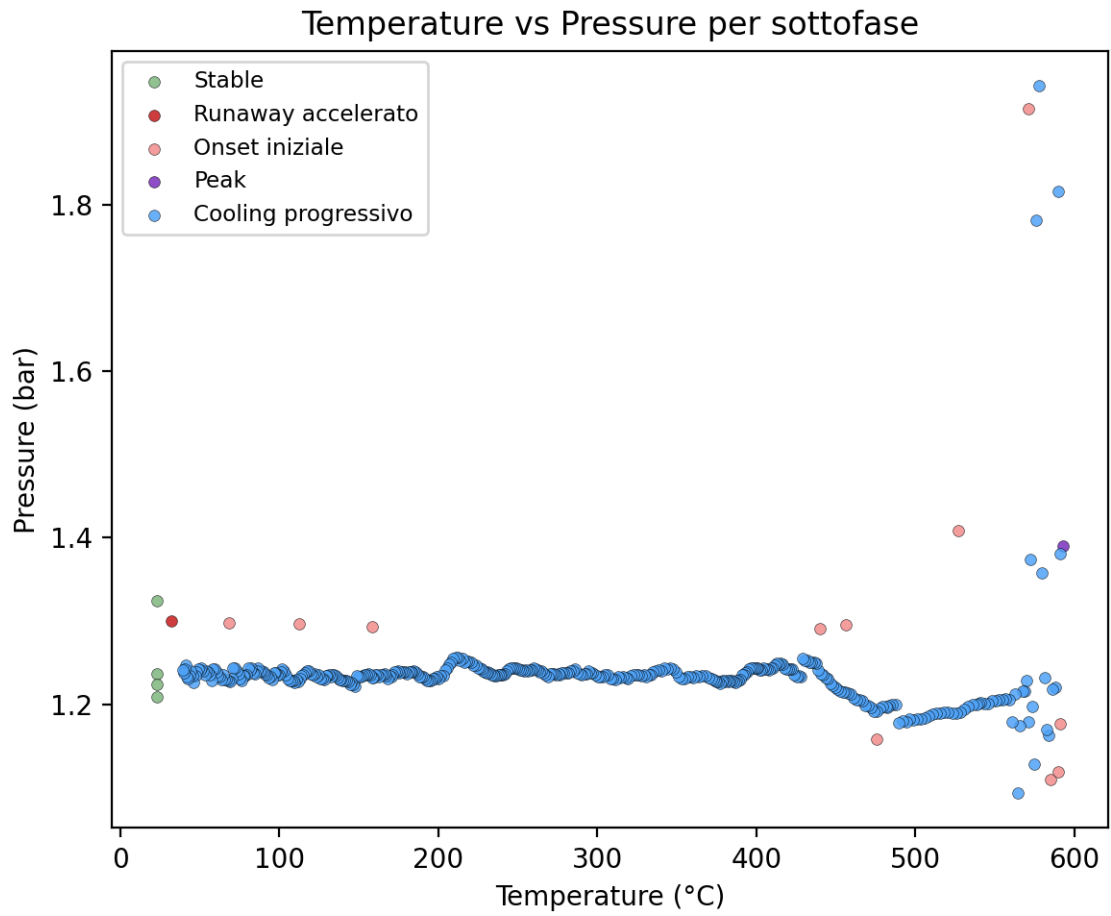


In questo grafico possiamo osservare:

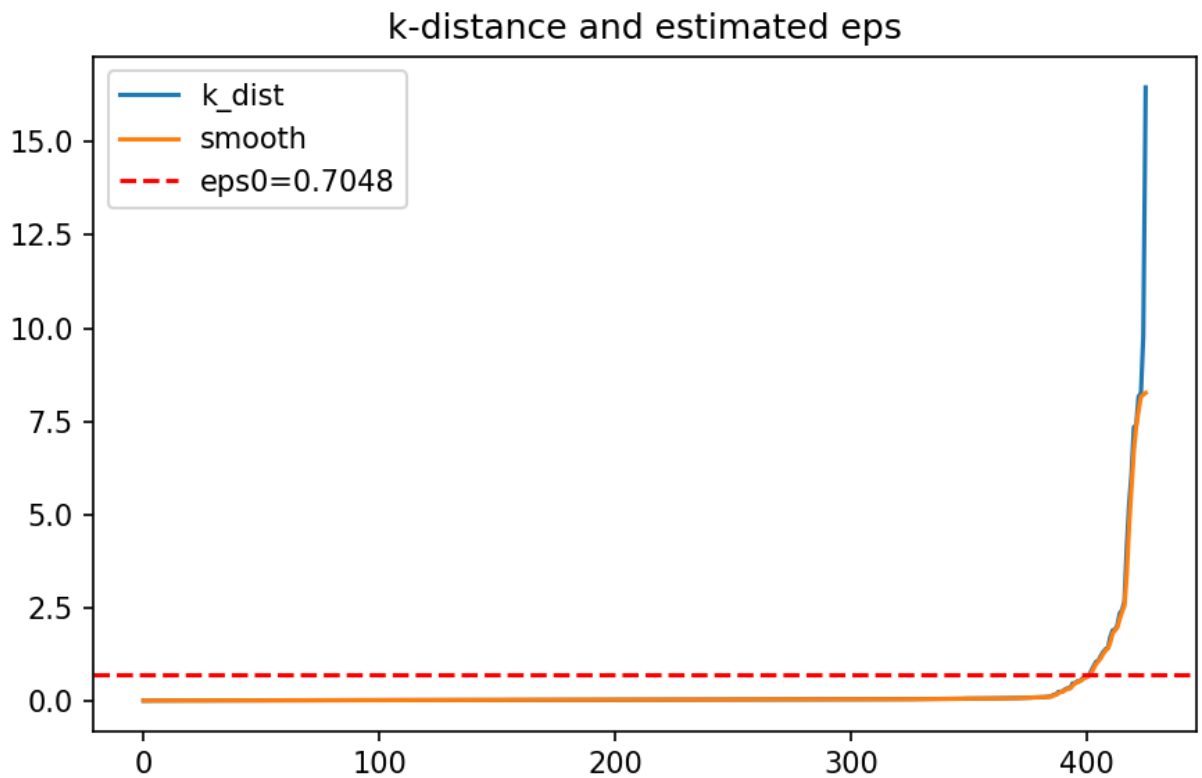
- la temperatura passa dai 100 °C ai 600 °C in un lasso di tempo brevissimo, circa di 4 minuti, indicando che la reazione diventa esponenziale.
- in corrispondenza del picco termico c'è anche un forte sbalzo di pressione (che arriva a sfiorare i 2.0 bar), segno di una produzione di gas o di un'espansione violenta.
- mentre la temperatura scende rapidamente, il grafico 3D mostra che la pressione scende in modo proporzionale.
- La fase di raffreddamento è molto più lunga (dai 5 ai 17.5 minuti) rispetto alla fase di esplosione termica

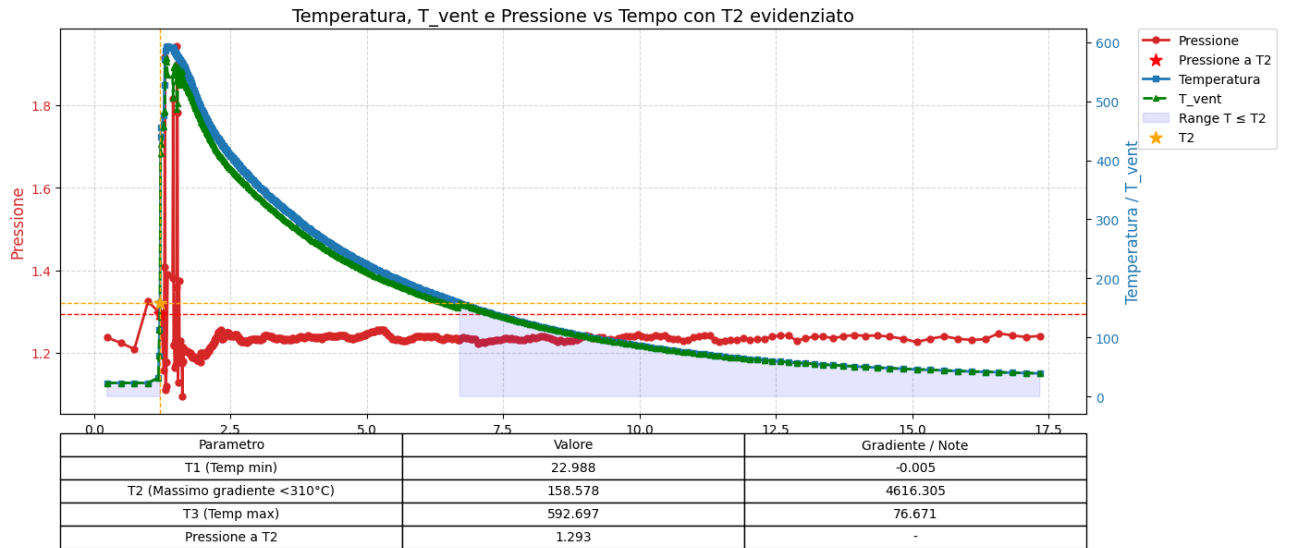


In questo grafico si può osservare un aumento della temperatura fino a circa 600°C con una crescita esponenziale che arriva alla T massima di circa 600°C per poi entrare nella fase di raffreddamento.



Oltre i 500 °C la pressione diventa instabile.



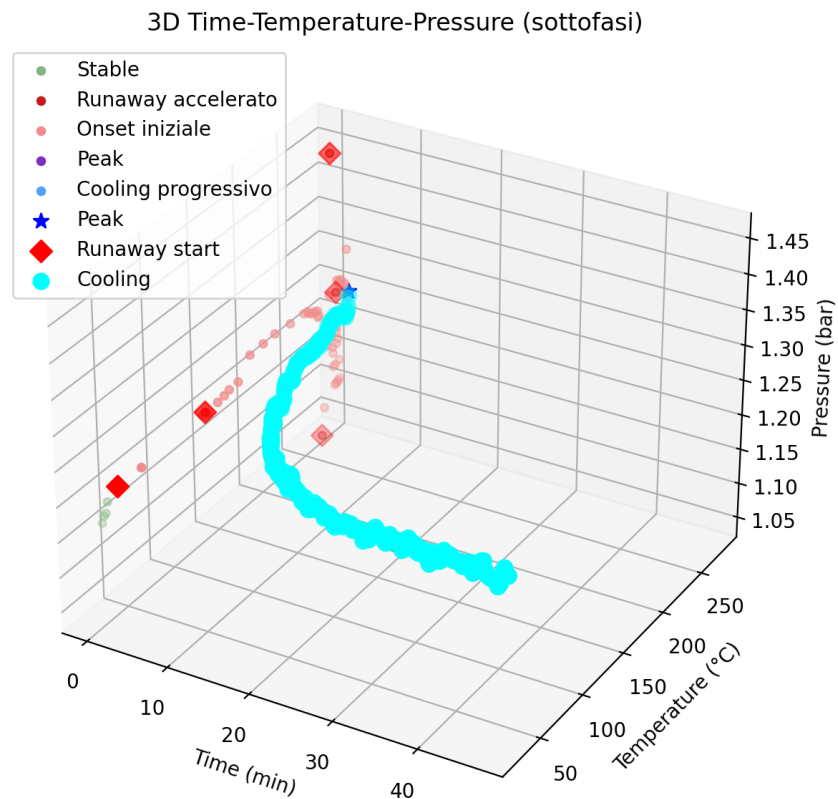


Nel penetration test si può osservare una temperatura T2 di 158°C e una Temperatura massima di 592 °C.

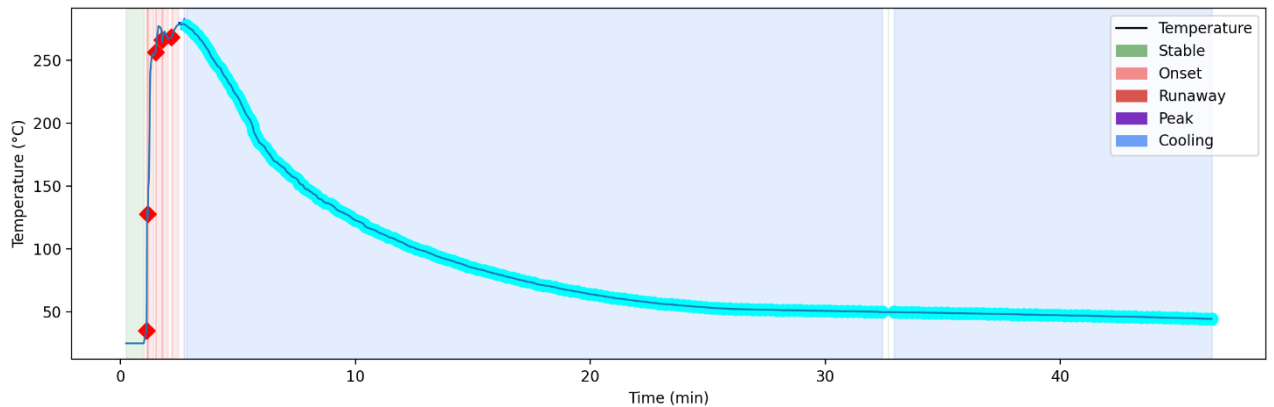
In questo caso si può osservare fino alla temperatura T2:

- surriscaldamento iniziale, reazione tra elettrolita e anodo e decomposizione del separatore

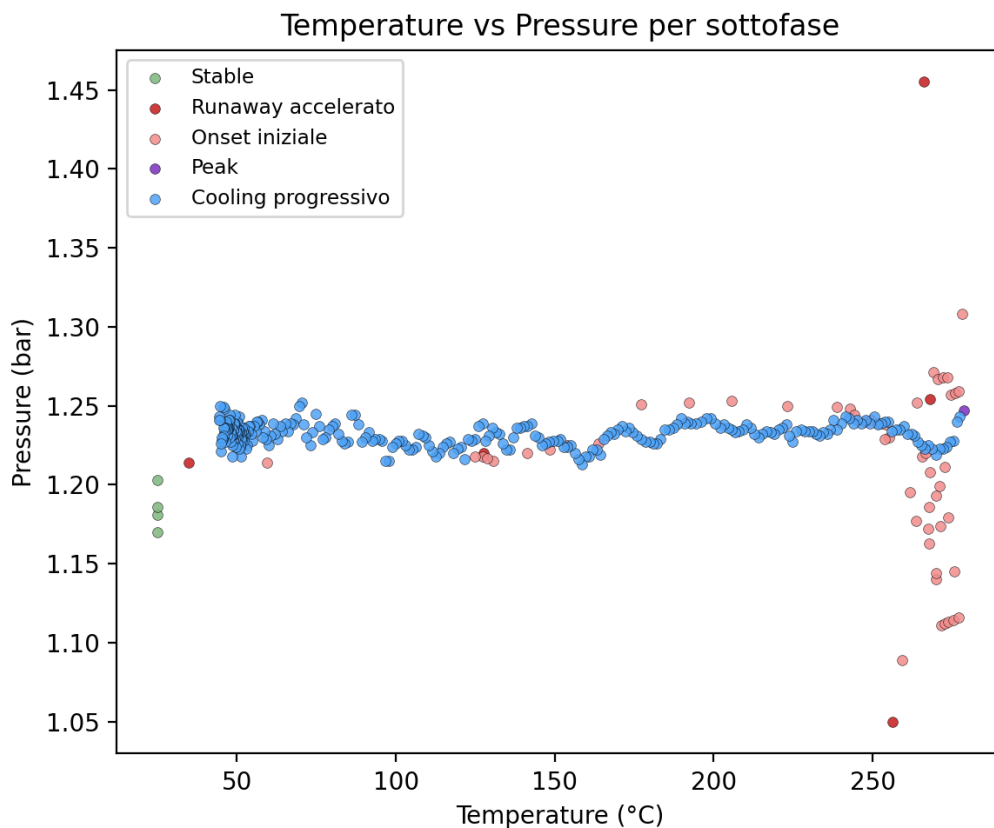
5.1.2. Thermal runaway causato da penetration test con alloggiamento in PCM



- Durata 45 minuti. Il runaway start avviene intorno ai 10 minuti. Questo grafico presenta un raffreddamento lento perché l'inerzia termica è elevata.
- Dipendenza quasi diretta tra le due variabili. L'aumento di pressione è causato sia dall'espansione termica dell'aria/gas interni, sia probabilmente dal rilascio di vapori durante la fase di runaway.
- Il riscaldamento è più ripido della fase del raffreddamento, il che indica che l'energia è stata rilasciata più velocemente di quanto il sistema riesca a disperderla naturalmente.



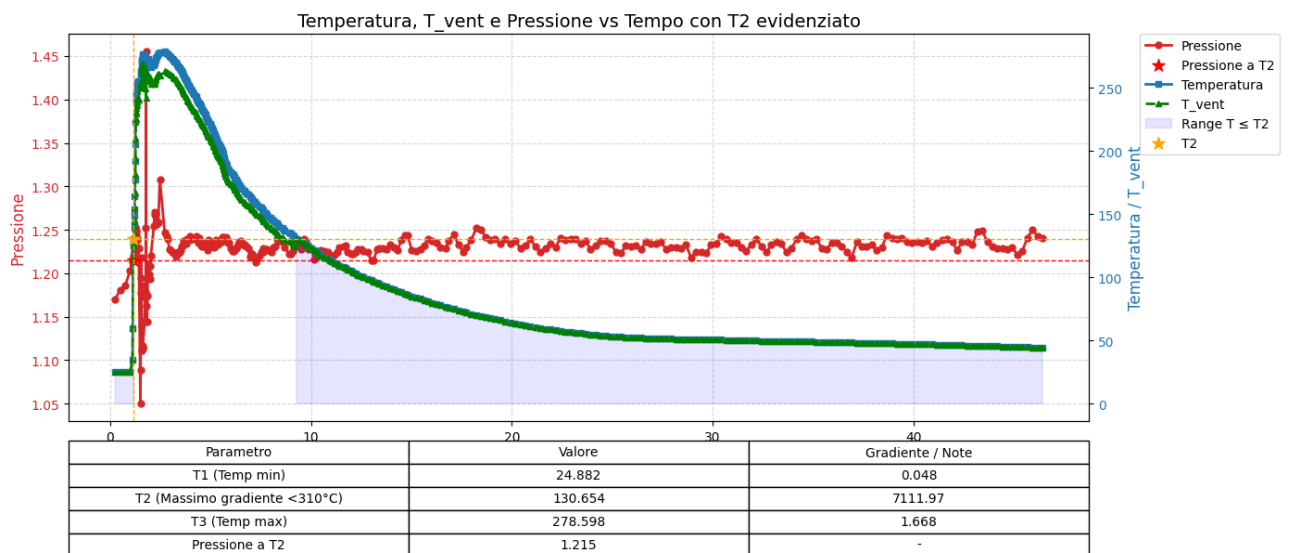
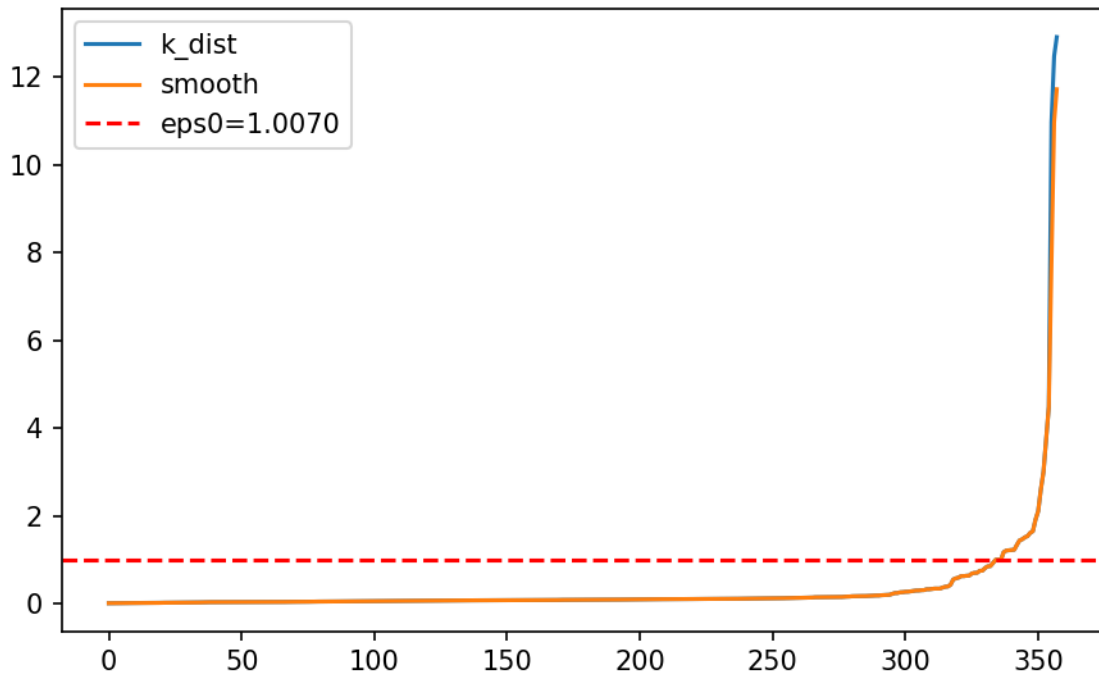
In questo grafico si evidenziano la condizione stabile, la condizione di onset e quella di cooling.



- La fase stabile si trova circa a 25°C con la pressione che è costante.

- On set iniziale si trova tra i 50 e 250°C
- Runaway termico sopra i 250°C
- Peak intorno a 280°C

k-distance and estimated eps



Nel penetration test con alloggiamento di puro PCM si può osservare una T2 di 130 °C e una T massima di 278°C. Fino alla temperatura T2 si può osservare un surriscaldamento iniziale e la reazione tra elettrolita e anodo.

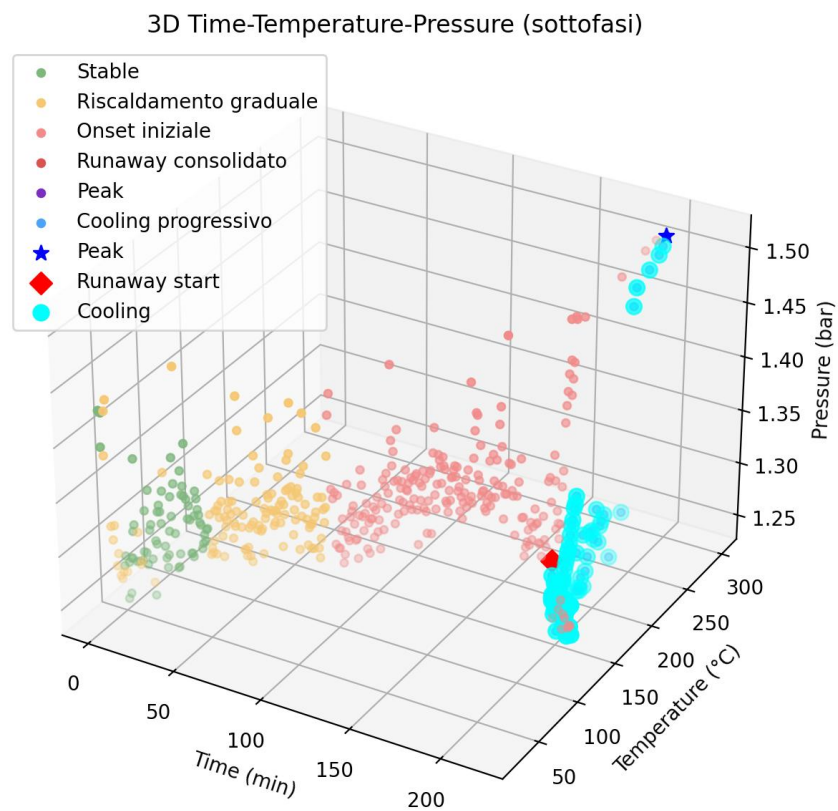
Dalle analisi effettuate si può ulteriormente osservare che: nel nail penetration test il passaggio di calore avviene dall'interno della batteria verso l'esterno. I PCM come la paraffina hanno un elevato calore latente di fusione: quando il PCM raggiunge la sua temperatura di fusione, assorbe una grande quantità di energia termica senza aumentare molto di temperatura. Questo significa che mentre la cella si riscalda sotto carico termico

elevato, una parte significativa del calore generato non si accumula nell'elettrodo o nella superficie della cella stessa, ma viene immagazzinata nel PCM attraverso la fusione. Il processo di cambio di fase "cattura" calore, riducendo l'energia disponibile per far salire la T massima. Durante la fase di fusione del PCM, la sua temperatura resta approssimativamente costante vicino al punto di fusione, anche se continua ad assorbire calore. Senza PCM: ogni joule di calore generato dalla cella aumenta direttamente la temperatura della cella. [21]

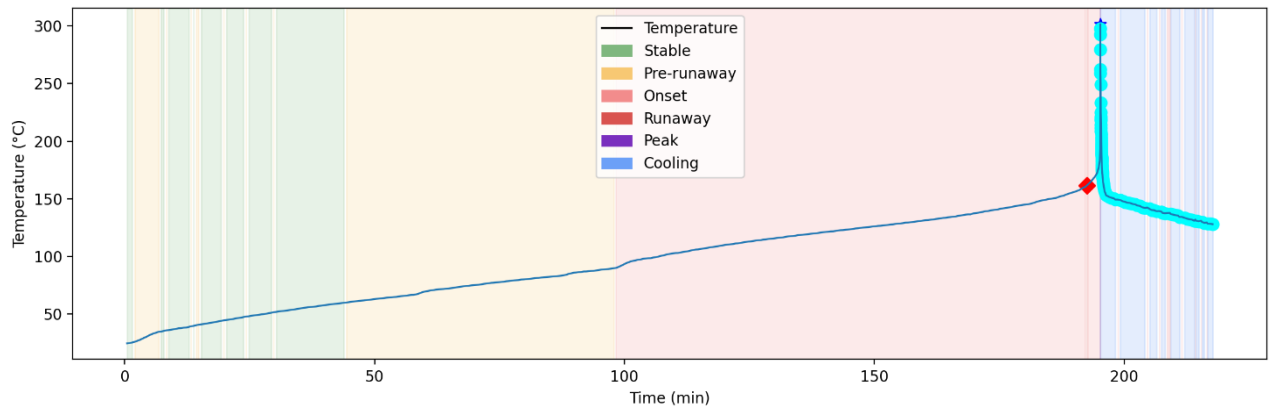
Di seguito sono riportate le tabelle riepilogative dei risultati del nail test con e senza PCM:

| | T2(°C) | T3(°C) | Pmax(bar) | Durata(min) |
|----------------|--------|--------|-----------|-------------|
| Nail senza PCM | 158 | 592 | 1.9 | 17.5 |
| Nail con PCM | 130 | 278 | 1.45 | 48 |

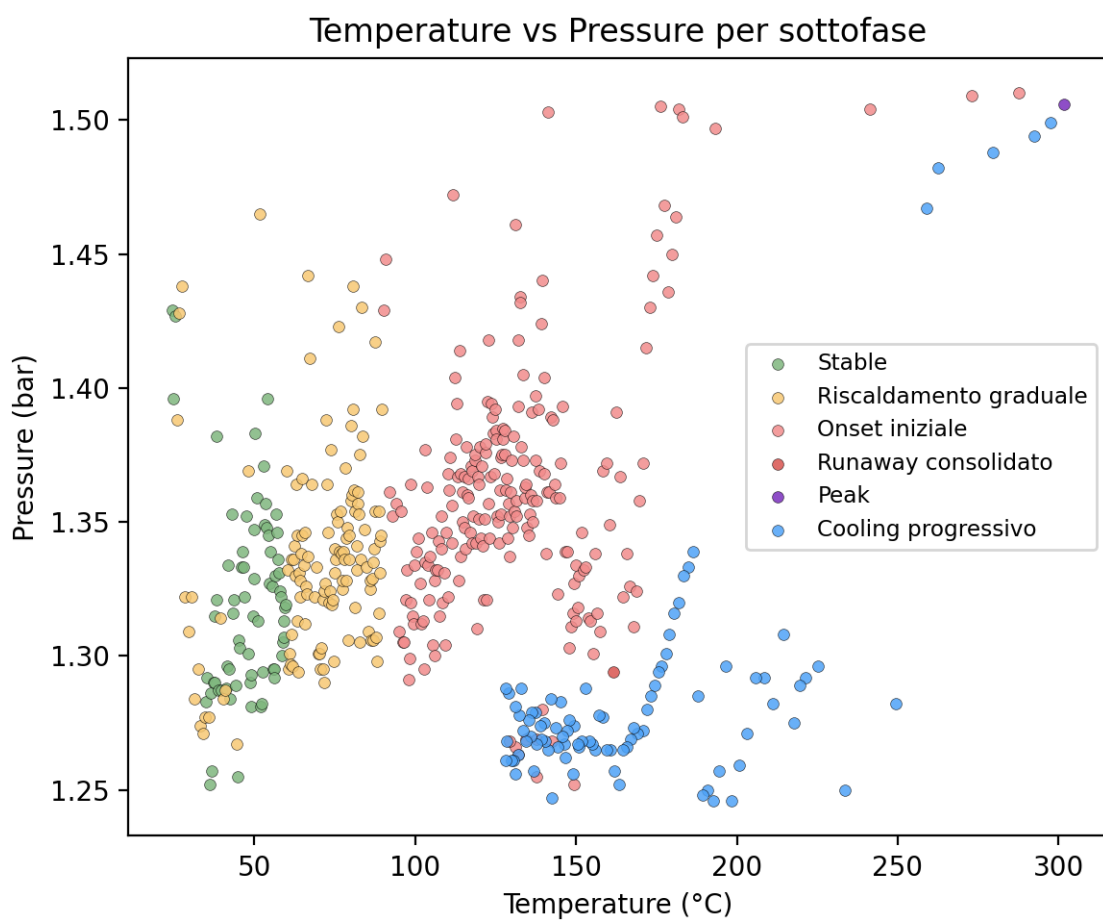
5.1.3. Thermal runaway causato da abuso termico



In questo grafico si osserva che la batteria resiste bene al test di abuso perché si osserva che il runaway start inizia alla fine della durata del test di abuso

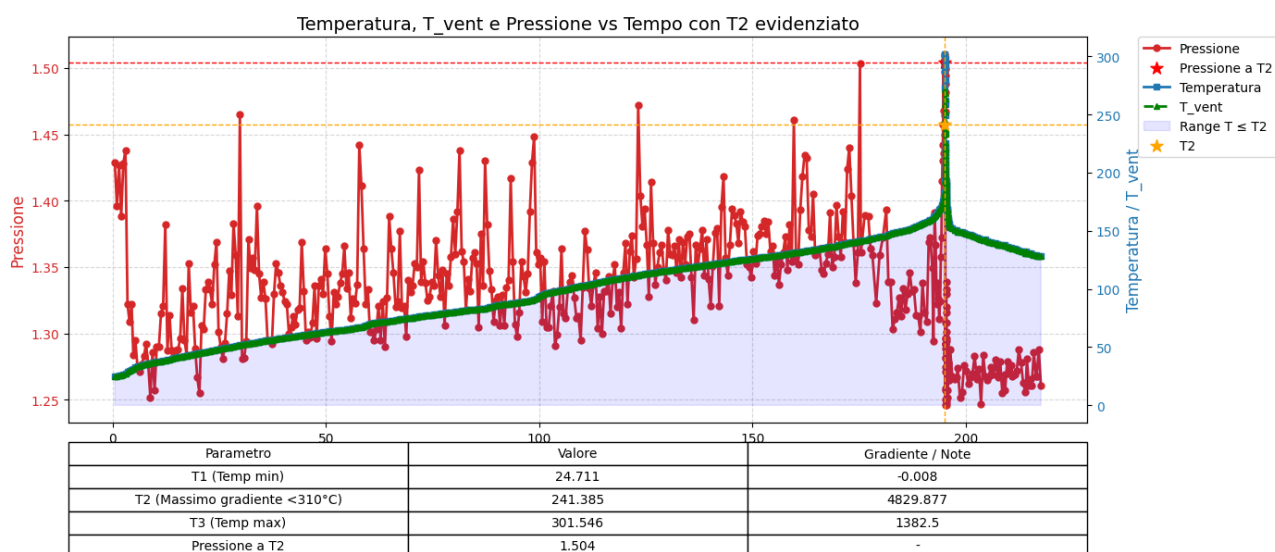
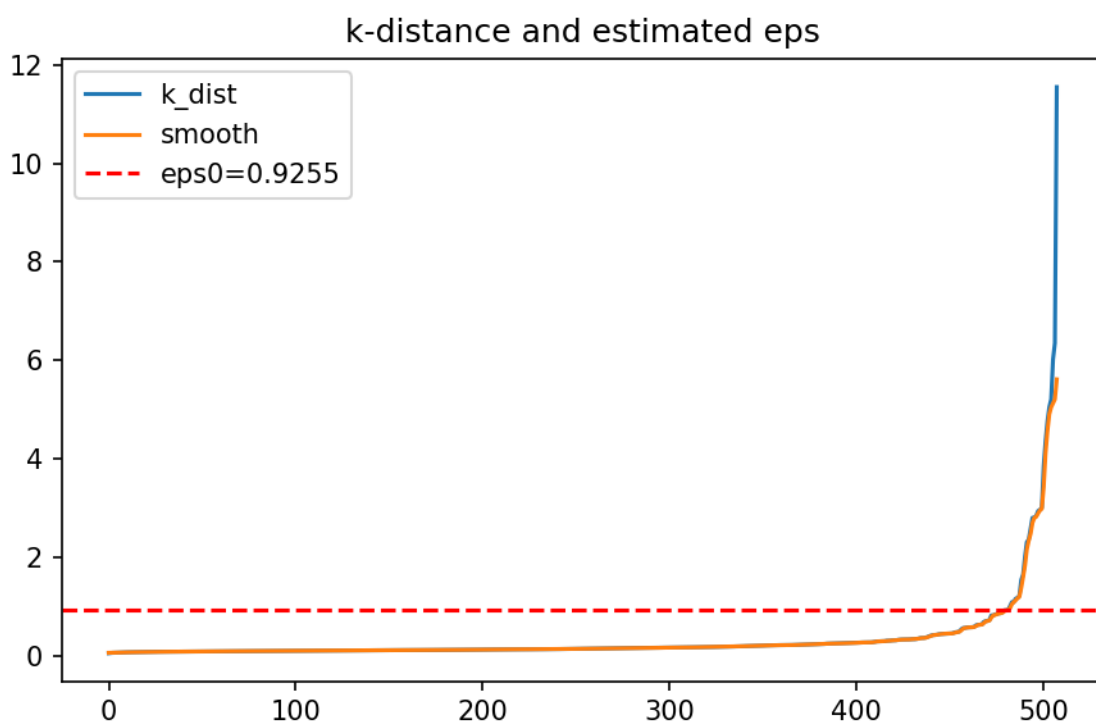


In questo grafico si distinguono tutte le fasi del test di abuso: stabile, pre runaway, onset e cooling



- In questo grafico si osserva che la temperatura è in equilibrio termico tra i 25 e 50 °C (punti verdi);
- La fase intermedia avviene tra i 50 e 100 °C, in questo caso la pressione varia sensibilmente (punti gialli);
- Instabilità tra i 100 e 180°C ovvero la batteria inizia a generare gas internamente (punti rosa);
- La reazione accelera sopra i 180 °C (punti rossi);

- Peak a 300°C.

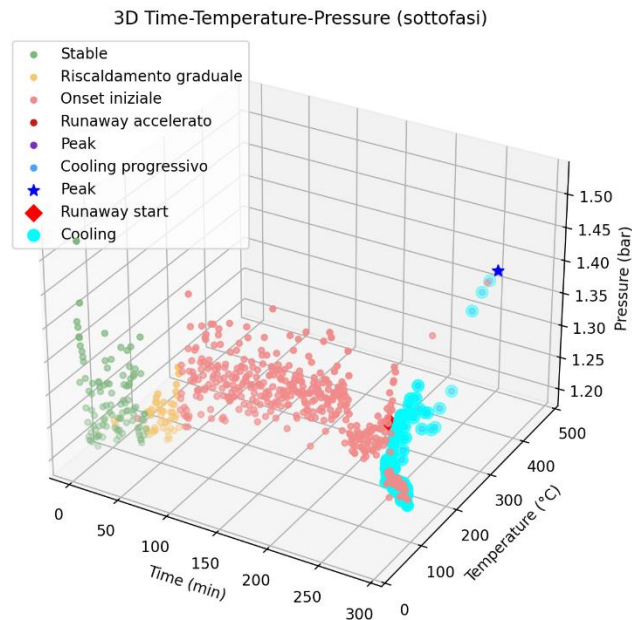


Si osserva una T2 di 241 ° C e una T massima di 301 °C. Fino alla temperatura T2 si può osservare:

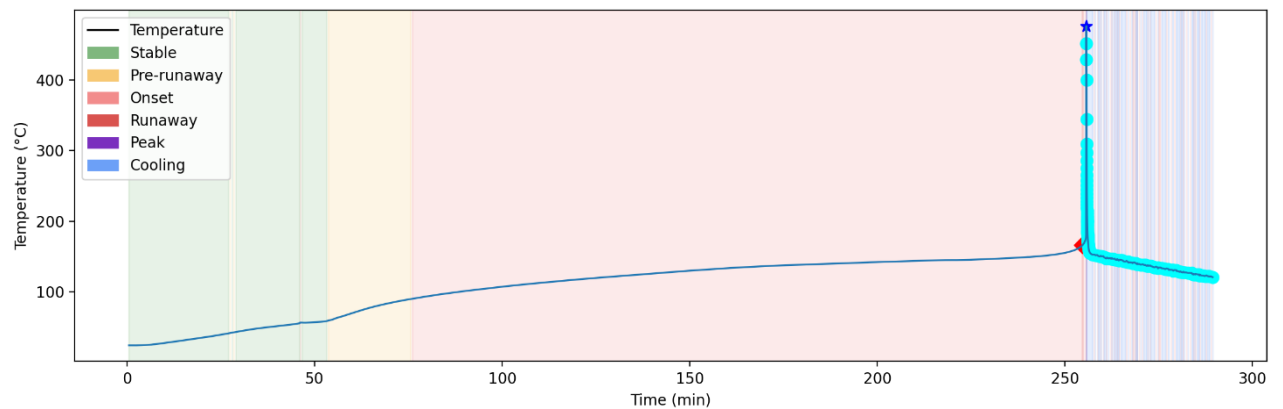
- un surriscaldamento iniziale
- reazione tra elettrolita e anodo
- decomposizione del separatore
- decomposizione del catodo
- propagazione e rilascio dei gas

In un altro test effettuato nella stessa maniera e con le stesse condizioni al contorno la T massima raggiungeva i 484 °C.

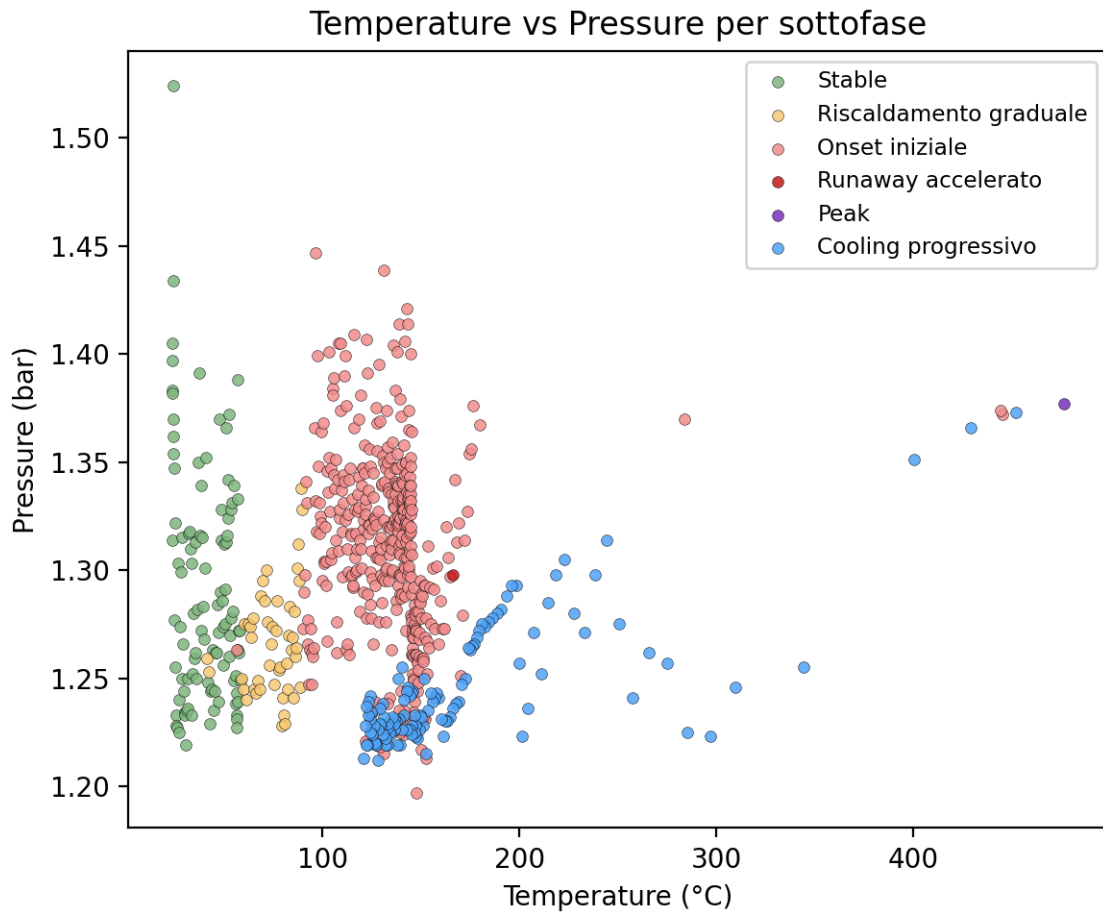
5.1.4. Thermal runaway causato da abuso termico con alloggiamento di PCM



Si osserva un passaggio tra la fase stabile (verde), il riscaldamento (giallo) e un lunghissimo periodo di "Onset iniziale" (rosa). I punti rosa sono dispersi, il che suggerisce che il sistema ha subito micro-reazioni o rilasci di gas costanti per oltre due ore prima del collasso finale.

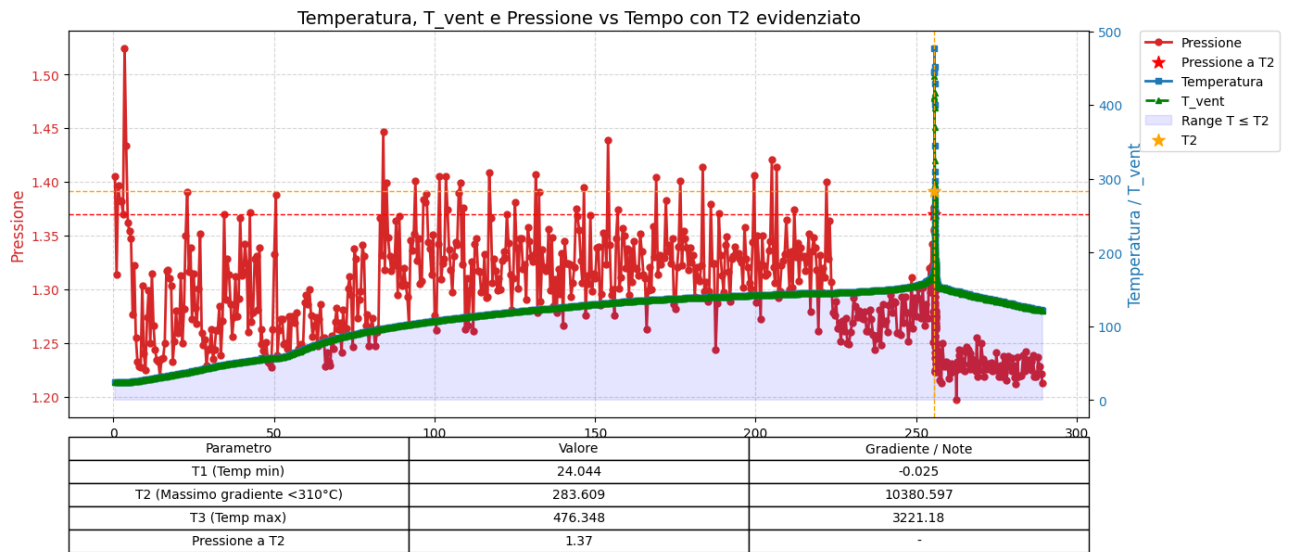
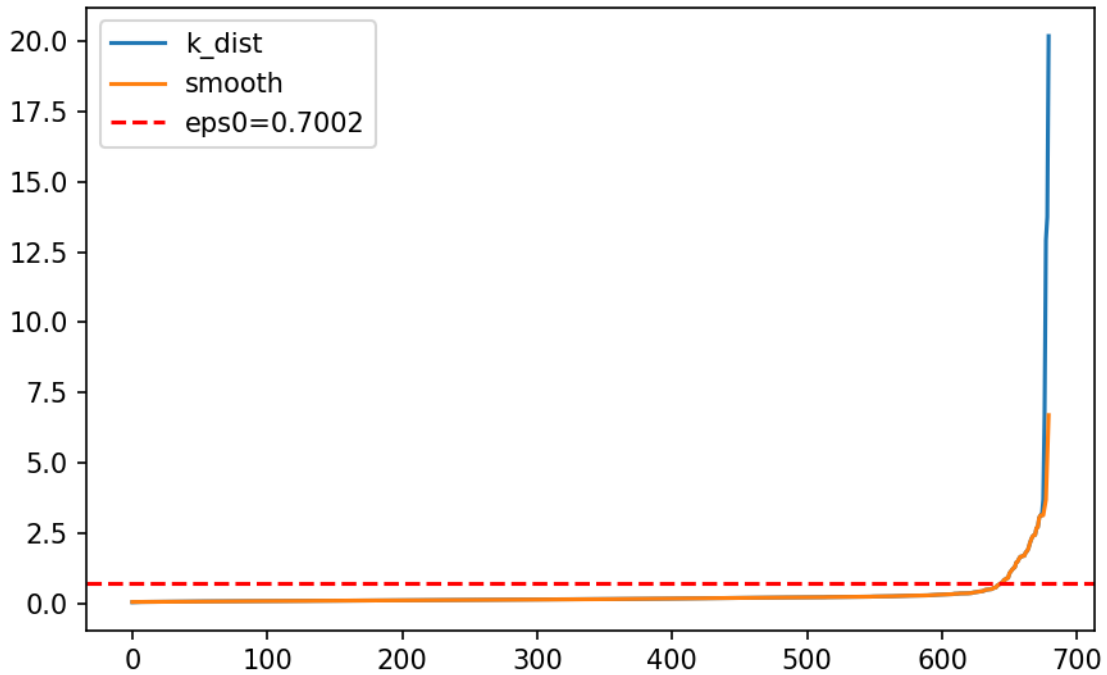


In questo grafico si distinguono tutte le fasi del test di abuso: stabile, pre runaway onset e raffreddamento



- Dispersione della pressione nella fase stabile con valori che superano 1.5 bar.
- Fase di onset intorno a 150°C
- Runaway accelerato intorno a 170°C
- Peak intorno a 480°C

k-distance and estimated eps



Si può osservare una T2 di 283°C e una T massima di 476 °C. Fino alla temperatura T2 si osserva:

- un surriscaldamento iniziale
- reazione tra elettrolita e anodo
- decomposizione del separatore
- decomposizione del catodo
- propagazione e rilascio dei gas

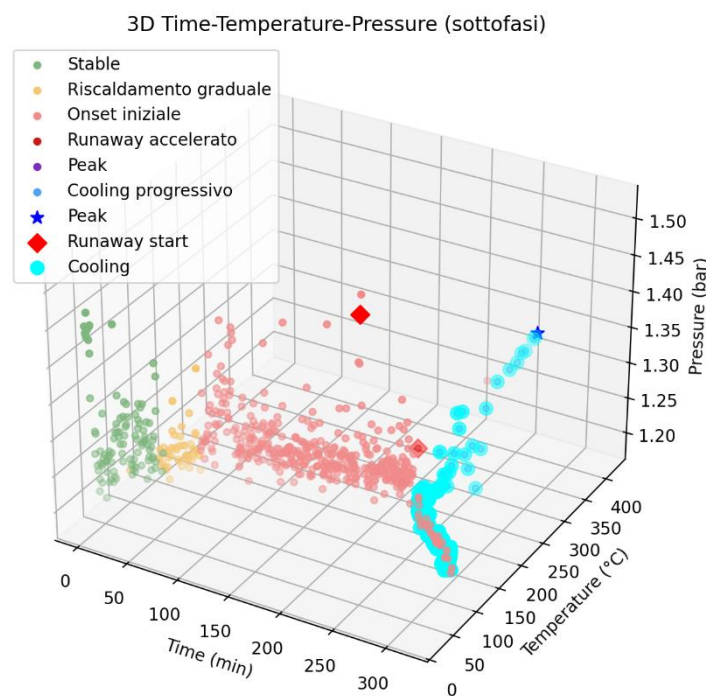
Si può osservare che: nell' abuso termico il passaggio di calore avviene dall' esterno verso l'interno della cella. Il PCM ritarda l'accumulo di energia all' interno della cella grazie al calore latente di fusione, ma una volta diventato tutto liquido vi è il passaggio di calore all' interno della batteria. Il PCM ritarda innesco e rallenta la crescita della temperatura. [22] La

presenza di materiali a cambiamento di fase (PCM) aumenta la capacità termica effettiva del sistema batteria e assorbe parte del calore fornito attraverso il calore latente durante la fusione. Questo riduce il rateo di aumento della temperatura della cella, ritardando l'attivazione delle reazioni esotermiche e aumentando di conseguenza la temperatura e il tempo di innesco del thermal runaway. [23]

Di seguito viene riportata la tabella riepilogativa dei risultati del test di abuso termico:

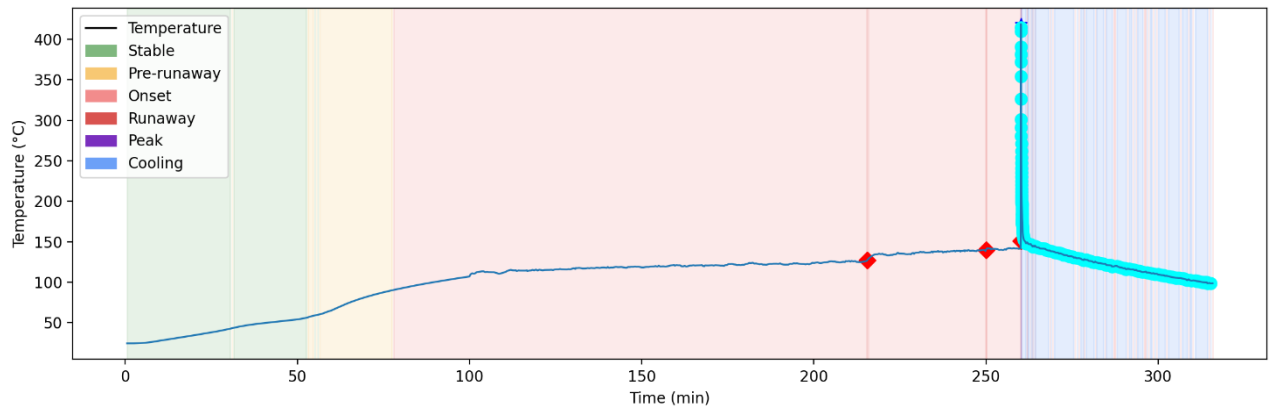
| | T2(°C) | T3(°C) | Pmax(bar) | Durata(min) |
|-------------------------|--------|---------------------------|-----------|-------------|
| Abuso termico senza PCM | 241 | 301(test 1) 480(test2) | 1.5 | 217 |
| Abuso termico con PCM | 283 | 476 | 1.42 | 289 |

5.1.5. Thermal runaway causato da abuso termico e penetrazione con alloggiamento in PCM

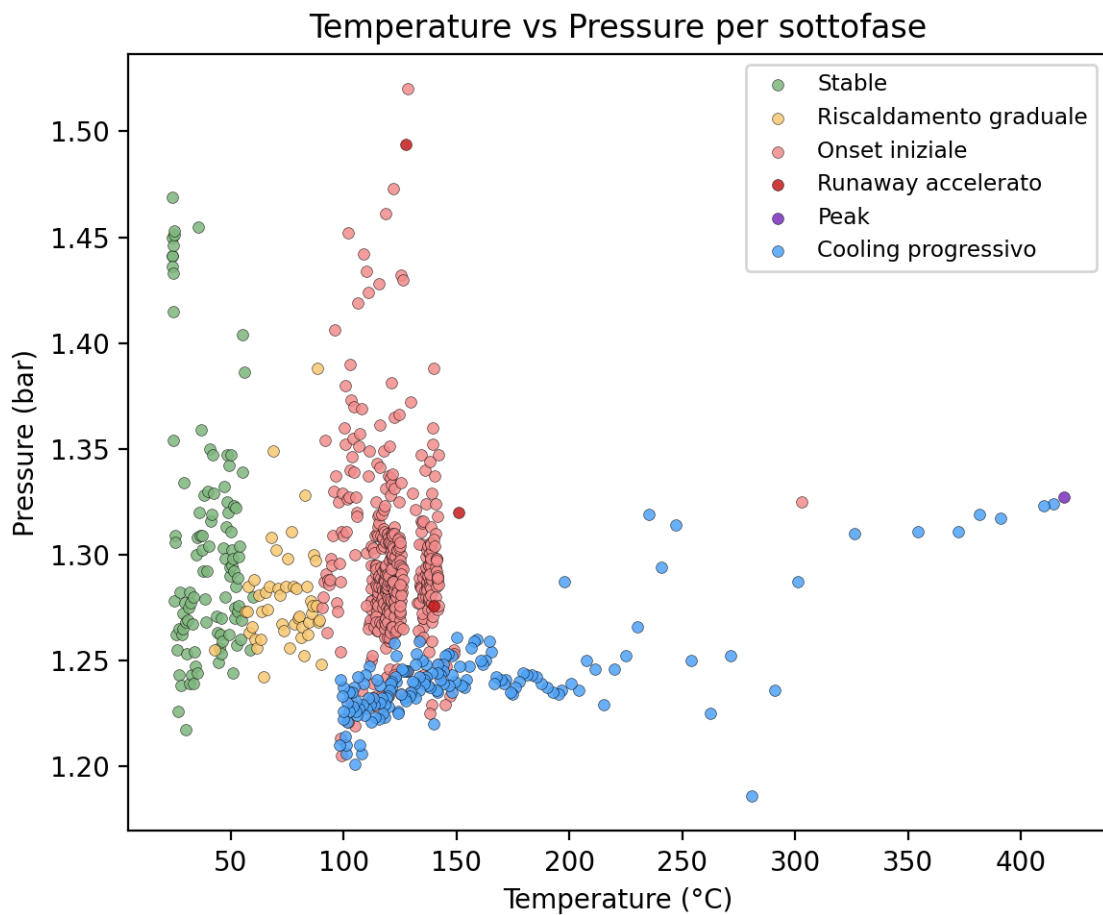


Il sistema va dal riscaldamento graduale all'onset in 250 minuti. Questo suggerisce una resistenza prolungata.

- Durante la fase onset iniziale, si osserva una grande dispersione dei dati di temperatura e pressione. Questo suggerisce che la cella ha subito continui microcedimenti, rilasci parziali di gas o reazioni chimiche interne intermittenti prima del collasso finale.
- Nonostante i 400°C, la pressione massima rimane intorno a 1,35 bar. (apertura valvola)

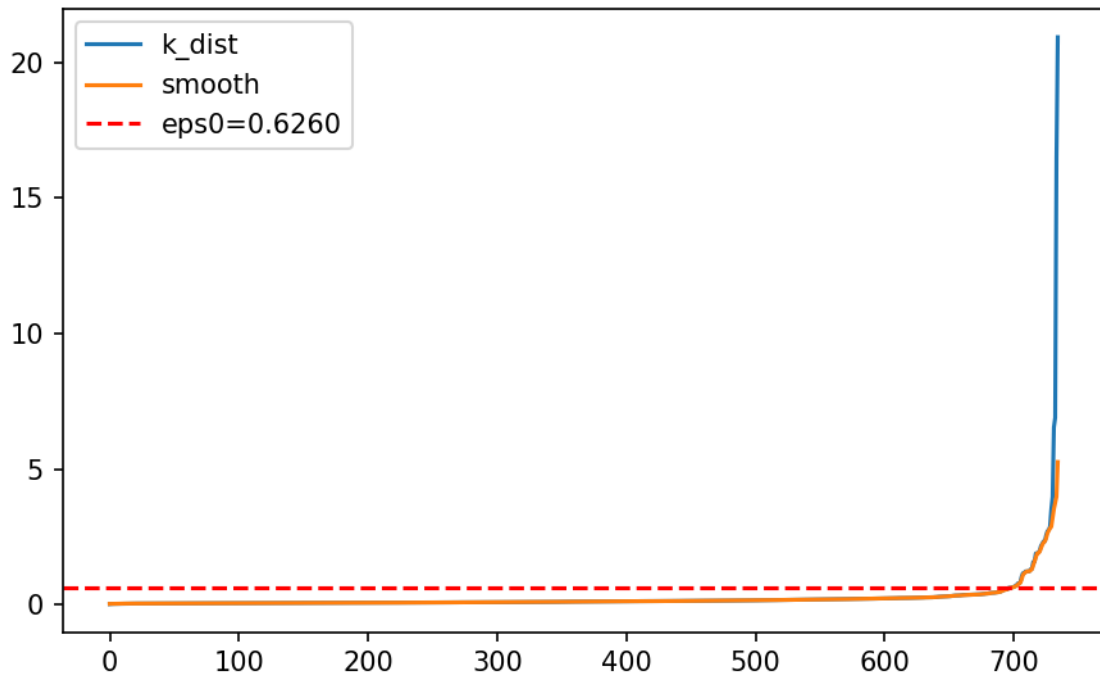


In questo grafico si distinguono tutte le fasi del test di abuso: stabile, pre runaway onset e raffreddamento

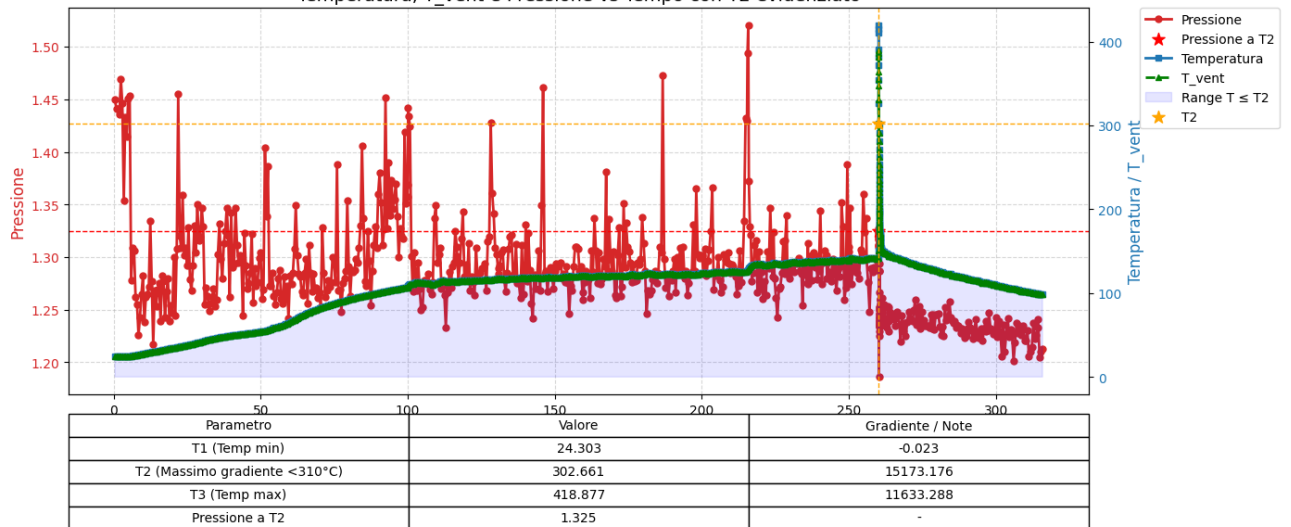


- Fase stabile in verde fino a 60 °C.
- Riscaldamento graduale e onset. Si può osservare una forte instabilità della pressione tra i 50 e i 150 °C. Vuol dire che ci sono tante reazioni chimiche interne che generano gas prima del guasto.
- gradiente di temperatura alto perché i punti di runaway accelerato sono pochi e sparsi.
- Peak a 418 °C

k-distance and estimated eps



Temperatura, T_vent e Pressione vs Tempo con T2 evidenziato



Nel thermal runaway innescato da nail penetration e abuso termico con alloggiamento di PCM si può osservare una T2 di 302 °C e una T massima di 418 °C ed un gradiente termico altissimo sia nella T2 che nella T3. Fino alla temperatura T2 si può osservare:

- un surriscaldamento iniziale
- reazione tra elettrolita e anodo
- decomposizione del separatore
- decomposizione del catodo
- propagazione e rilascio dei gas

L'altra parte di codice che è stato creato, mette in relazione la temperatura della cella con la temperatura all'interfaccia della valvola di sfogo (T_{vent}). Il procedimento adottato per calcolare la T_{vent} è stato il seguente:

$$T_{vent} = T_{cell} \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M_a^2\right)^{-1}$$

Dove $\kappa=1,34$ dove

Composizione molare: - CO₂: 36.6%

- CO: 28.3% - H₂: 22.3%

- C₂H₄: 5.6%

- CH₄: 5.2%

Dati Cp a 298.15 K:- CO₂: 37.135 J/mol/K

- CO: 29.140 J/mol/K

- H₂: 28.836 J/mol/K

- C₂H₄: 43.900 J/mol/K

- CH₄: 35.690 J/mol/K

Calcoli: Cp_{mix} = 32.582738 J/mol/K

Cv_{mix} = Cp_{mix} - R = 24.268275 J/mol/K

$\kappa = C_{p_mix} / C_{v_mix} = 1.342606$ [18] [24]

Ma è il numero di mach definito come:

$$M_a = \begin{cases} 0 & \text{Before the vent disc opens, } P_{cell} < P_{lim} \\ \sqrt{\frac{2}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{P_{cell}}{P_{amb}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]} & \text{After the vent disc opens, } P_{amb} > P_{cell} CPR \\ 1 & \text{After the vent disc opens, } P_{amb} \leq P_{cell} CPR \end{cases}$$

CPR è Il rapporto di pressione critica:

$$CPR = \frac{P_{amb}}{P_{cell}} = \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = 0,538$$

Se la pressione della cella è minore della pressione limite il numero di mach è uguale a zero. In questo caso la temperatura della cella è uguale alla temperatura all'interfaccia della valvola di sfogo. Se la pressione dell'ambiente è maggiore della pressione della batteria il valore di CPR allora il numero di mach è compreso tra 0 e 1. In questo caso la temperatura della batteria è quasi uguale a quella dell'interfaccia della valvola di sfogo, anche quando il numero di mach è compreso tra 0 e 1.

6. CONCLUSIONI

Le batterie al litio hanno range di temperatura di esercizio che vanno dai -20°C ai 60°C e se esposte ad alte temperature o abusate meccanicamente o elettricamente possono causare reazioni esotermiche e andare incontro a thermal runaway. Per superare queste criticità e trovare delle soluzioni si devono analizzare le temperature caratteristiche del thermal runaway, che equivalgono alla sicurezza della batteria, ma anche la sua stabilità, influenzata soprattutto dalla durata del test di abuso e dalle fasi effettive del test di abuso con le conseguenti caratteristiche di pressione e temperatura nel tempo. Dalle analisi effettuate si può concludere che: dal punto di vista della sicurezza le batterie con alloggiamento di PCM, per quanto riguarda il nail penetration test, la temperatura di innesco T_2 è rimasta circa costante mentre la temperatura massima T_3 si è dimezzata passando da 592 a 278°C . Per quanto riguarda l'abuso termico si può osservare un aumento della temperatura di innesco in presenza di PCM da 241 a 283 e una temperatura massima che rimane circa costante in tutti e due i casi. La presenza di materiali a cambiamento di fase (PCM) aumenta la capacità termica effettiva del sistema batteria e assorbe parte del calore fornito attraverso il calore latente durante la fusione. Questo riduce il rateo di aumento della temperatura della cella, ritardando l'attivazione delle reazioni esotermiche e aumentando di conseguenza la temperatura e il tempo di innesco del thermal runaway nell'abuso termico. [23] L'utilizzo del PCM migliora la sicurezza della batteria, nel nail perché dimezza la temperatura massima e nell'abuso termico perché aumenta la temperatura di innesco del TR. Sotto il punto di vista della stabilità termica della batteria possiamo concludere che: la presenza del PCM aumenta l'inerzia termica della batteria e la sua stabilità. Nel nail penetration test il passaggio di calore avviene dall'interno della batteria verso l'esterno. I PCM come la paraffina hanno un elevato calore latente di fusione: quando il PCM raggiunge la sua temperatura di fusione, assorbe una grande quantità di energia termica senza aumentare molto di temperatura. Questo significa che mentre la cella si riscalda sotto carico termico elevato, una parte significativa del calore generato non si accumula nell'elettrodo o nella superficie della cella stessa, ma viene immagazzinata nel PCM attraverso la fusione. Il processo di cambio di fase "cattura" calore, riducendo l'energia disponibile per far salire la T massima. Durante la fase di fusione del PCM, la sua temperatura resta approssimativamente costante vicino al punto di fusione, anche se continua ad assorbire calore. Senza PCM: ogni joule di calore generato dalla cella aumenta direttamente la temperatura della cell. [21] Di fatti possiamo osservare che nel nail test la durata del test passa dai 17 minuti ai 45 minuti. Nel test senza alloggiamento di PCM la temperatura passa dai 100°C ai 600°C in un lasso di tempo brevissimo, circa di 4 minuti, dove in corrispondenza del picco termico c'è anche un forte sbalzo di pressione (che arriva a sfiorare i 2.0 bar), segno di una produzione di gas o di un'espansione violenta, con runaway start a circa 1 minuto dall'inizio del test. In presenza del PCM abbiamo il runaway start a circa 10 minuti dall'inizio del test e si osserva una corrispondenza diretta tra pressione e temperatura. Nell'abuso termico invece il passaggio di calore avviene dall'esterno verso l'interno della cella. Il PCM ritarda l'accumulo di energia all'interno della cella grazie al calore latente di fusione, ma una volta diventato tutto liquido vi è il passaggio di calore all'interno della batteria. Il PCM ritarda innesco e rallenta la crescita della temperatura. [22] Di fatti nel test di abuso termico si può osservare che in presenza di PCM un aumento della durata del test che va da circa 220 minuti a 300 minuti, con runaway start senza PCM a 150°C dopo 180 minuti di abuso termico rispetto a 150°C dopo 260 minuti di abuso termico in presenza di PCM. Il risultato è che in presenza di PCM la stabilità della batteria migliora notevolmente. Per quanto riguarda le prospettive future per migliorare la sicurezza delle

batterie al litio si può: sostituire gli elementi del catodo come il dopaggio con alluminio o fluoro che contribuisce ad aumentare la stabilità della batteria e migliorare la prestazione ciclica della batteria. Per quanto riguarda l'anodo si potrebbero includere additivi protettivi e materiali che riducono la deposizione di litio metallico come LTO (litio titanio ossigeno) oppure una lieve ossidazione della grafite può migliorare la stabilità termica e la prestazione elettrochimica delle LIB. Per quanto riguarda il separatore che previene cortocircuiti interni (ISC) e permettono il flusso di ioni, le migliorie sarebbero rinforzato con ceramiche che aumentano la stabilità termica, riducono la perdita di massa a temperature elevate e mantengono la separazione anodo catodo prevenendo cortocircuiti interni. Per quanto riguarda l'elettrolita si può optare per l'uso di elettroliti non infiammabili che danno maggiore sicurezza termica oppure l'utilizzo di elettroliti solidi che eliminano il rischio di perdite e cortocircuiti interni. Per quanto riguarda il PCM si potrebbe aggiungere del carbonio che aumenta la conducibilità termica ed ha una gestione più efficiente ad alta corrente oppure PCM con aggiunta di metalli come il rame che diminuiscono la temperatura massima e migliorano la distribuzione termica. [25]

7. CODICI PYTHON UTILIZZATI

7.1. Calcolo de la Tvent, T2 T3 e andamento delle temperature e pressioni

```
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from openpyxl import load_workbook
from openpyxl.styles import PatternFill

# ===== FILE INPUT =====
file_gradiente = "16,09.xlsx"
file_pressione = ("ptt1609.xlsx")

# ===== Lettura dati gradiente =====
df_grad = pd.read_excel(file_gradiente)
x = df_grad["Temperatura"].values
y = df_grad["gradiente"].values

# Traslazione per scala log
y_translated = y - y.min() + 1

# Filtra valori T < 310°C
mask = x < 310
x_filtered = x[mask]
y_filtered = y_translated[mask]

# Calcolo T1, T2, T3
T1 = x.min()
```

```

T3 = x.max()
idx_T2_filtered = np.argmax(y_filtered)
T2 = x_filtered[idx_T2_filtered]
idx_T2_original = np.where(x == T2)[0][0]
grad_T1 = y[np.argmin(x)]
grad_T2 = y[idx_T2_original]
grad_T3 = y[np.argmax(x)]

print(f"T1 = {T1}, T2 = {T2}, T3 = {T3}")
print(f"Gradiente T1 = {grad_T1}, T2 = {grad_T2}, T3 = {grad_T3}")

# ===== Lettura dati pressione =====
df_pres = pd.read_excel(file_pressione)
df_pres.columns = df_pres.columns.str.strip().str.lower()

tempo = df_pres["tempo"]
temperatura = df_pres["temperatura"]
pressione = df_pres["pressione"]

# Trova temperatura più vicina a T2 e pressione corrispondente
idx_closest = (temperatura - T2).abs().idxmin()
temperatura_T2_real = temperatura[idx_closest]
pressione_T2 = pressione[idx_closest]

print(f"Temperatura più vicina a T2 nel file pressione: {temperatura_T2_real}")
print(f"Pressione corrispondente a T2: {pressione_T2}")

# ===== Calcolo T_vent direttamente nel dataframe =====
kappa = 1.343

# Default: T_vent = T_cell
df_pres["T_vent"] = df_pres["temperatura"]

# Applica formula solo per valori > T2
mask_after = df_pres["temperatura"] > T2
Ma_after = np.sqrt(np.maximum(5.831 * (df_pres.loc[mask_after,
"pressione"].values**0.2554 - 1), 0))
denom_after = 1 + (kappa-1)/2 * Ma_after**2
denom_after = np.maximum(denom_after, 1.0) # sicurezza
df_pres.loc[mask_after, "T_vent"] = df_pres.loc[mask_after, "temperatura"].values /
denom_after

# ===== Salva Excel con due fogli e evidenza T2 =====
df_before_T2 = df_pres[df_pres["temperatura"] <= temperatura_T2_real].copy()
df_after_T2 = df_pres[df_pres["temperatura"] > temperatura_T2_real].copy()

output_file = "range_diviso_T21609.xlsx"
with pd.ExcelWriter(output_file, engine="openpyxl") as writer:
    df_before_T2.to_excel(writer, sheet_name="Prima_T2", index=False)
    df_after_T2.to_excel(writer, sheet_name="Dopo_T2", index=False)

```

```

wb = load_workbook(output_file)
ws_before = wb["Prima_T2"]
highlight = PatternFill(start_color="FFFF00", end_color="FFFF00", fill_type="solid")
for row in range(2, ws_before.max_row + 1):
    if ws_before[f"A{row}"].value == temperatura_T2_real:
        ws_before[f"A{row}"].fill = highlight
        ws_before[f"B{row}"].fill = highlight
        break
wb.save(output_file)
print(f"File Excel creato con due fogli e T2 evidenziato: {output_file}")

# ===== Creazione grafico completo e leggibile =====
fig, ax1 = plt.subplots(figsize=(14, 7))

# Pressione
ax1.set_xlabel("Tempo [min]", fontsize=12)
ax1.set_ylabel("Pressione", color="#d62728", fontsize=12)
ax1.plot(tempo, pressione, marker='o', color="#d62728", linewidth=2, markersize=5,
label="Pressione")
ax1.tick_params(axis='y', labelcolor="#d62728", labelsz=10)
ax1.grid(True, which='both', linestyle='--', alpha=0.5)

# Evidenzia pressione a T2
ax1.scatter(tempo[idx_closest], pressione_T2, color='red', s=100, marker='*',
label="Pressione a T2", zorder=10)
ax1.axhline(pressione_T2, color='red', linestyle='--', lw=1)

# Temperatura e T_vent
ax2 = ax1.twinx()
ax2.set_ylabel("Temperatura / T_vent", color="#1f77b4", fontsize=12)
ax2.plot(tempo, temperatura, marker='s', color="#1f77b4", linewidth=2, markersize=5,
label="Temperatura")
ax2.plot(tempo, df_pres["T_vent"], marker='^', color='green', linestyle='--', linewidth=2,
markersize=5, label="T_vent")
ax2.tick_params(axis='y', labelcolor="#1f77b4", labelsz=10)

# Evidenzia range T ≤ T2
ax2.fill_between(tempo, 0, temperatura, where=(temperatura <= T2), color='blue',
alpha=0.1, label="Range T ≤ T2")

# Evidenzia T2
ax2.scatter(tempo[idx_closest], temperatura_T2_real, color='orange', s=100, marker='*',
label="T2", zorder=10)
ax2.axhline(T2, color='orange', linestyle='--', lw=1)
ax2.axvline(tempo[idx_closest], color='orange', linestyle='--', lw=1)

# Legenda
lines_labels = [ax.get_legend_handles_labels() for ax in [ax1, ax2]]
lines, labels = [sum(lol, []) for lol in zip(*lines_labels)]

```

```

ax2.legend(lines, labels, loc='upper left', bbox_to_anchor=(1.05, 1), fontsize=10,
borderaxespad=0.)

plt.title("Temperatura, T_vent e Pressione vs Tempo con T2 evidenziato", fontsize=14)
fig.tight_layout()

# Tabella sotto il grafico
summary_table = pd.DataFrame({
    "Parametro": ["T1 (Temp min)", "T2 (Massimo gradiente <310°C)", "T3 (Temp max)",
"Pressione a T2"],
    "Valore": [T1, T2, T3, pressione_T2],
    "Gradiente / Note": [grad_T1, grad_T2, grad_T3, "-"]
})
cell_text = summary_table.values
columns = summary_table.columns
plt.table(cellText=cell_text, colLabels=columns, loc='bottom', cellLoc='center', bbox=[0, -
0.35, 1, 0.3])
plt.subplots_adjust(bottom=0.35)

plt.show()

```

7.2. DBscan e grafici

```

#!/usr/bin/env python3
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
dbscan_phases_full_with_events_plots_continuous_3D_corrected.py
Versione completa con DBSCAN, fasi/sottofasi, eventi Peak/Runaway/Cooling continui e
grafici colorati 2D e 3D.
Aggiornato: Runaway robusto e T_PEAK dinamica.
"""

import os
import warnings
import numpy as np
import pandas as pd
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
from sklearn.neighbors import NearestNeighbors
from sklearn.cluster import DBSCAN
from sklearn.metrics import silhouette_score
import matplotlib.pyplot as plt

warnings.filterwarnings("ignore")

# ----- CONFIG -----
INPUT_FILE = "ptt.xlsx"
OUT_DIR = "./dbscanDBSCAN1209_outputs_phases_continuous_3D_corrected"
os.makedirs(OUT_DIR, exist_ok=True)

```

```

SCALE = True
MIN_SAMPLES_DEFAULT = 4
EXPLORE_EPS_FRACTION = 0.4

T_PRE = 60.0
T_ONSET = 90.0
TEMP_RATE_THRESHOLD_PER_MIN = 5.0
PRES_RATE_THRESHOLD_PER_MIN = 0.05
RUNAWAY_CONSEC_POINTS = 3 # finestra minima più robusta

# ----- helper functions -----
def estimate_eps_robust(X_scaled, k=5, edge_frac=0.05, percentile_fallback=90):
    neigh = NearestNeighbors(n_neighbors=k).fit(X_scaled)
    dists, _ = neigh.kneighbors(X_scaled)
    k_dist = np.sort(dists[:, -1])
    smooth = pd.Series(k_dist).rolling(window=max(5, int(len(k_dist)*0.02)), center=True,
min_periods=1).median().to_numpy()
    second_deriv = np.gradient(np.gradient(smooth))
    n = len(k_dist)
    lo = int(n*edge_frac)
    hi = int(n*(1-edge_frac))
    seg = second_deriv[lo:hi] if hi>lo else second_deriv
    idx = lo + int(np.nanargmax(np.abs(seg))) if np.any(np.isfinite(seg)) else len(k_dist)//2
    eps_guess = float(k_dist[idx]) if np.isfinite(k_dist[idx]) and k_dist[idx]>0 else
float(np.percentile(k_dist, percentile_fallback))
    return eps_guess, k_dist, smooth

def detect_runaway_flexible(dT_series, dP_series, temp_thresh, pres_thresh,
consec_points=3):
    """
    Rileva runaway basato su aumento rapido della temperatura e pressione.
    consec_points: numero minimo di punti consecutivi per considerare runaway.
    """
    dT = np.asarray(dT_series, dtype=float)
    dP = np.asarray(dP_series, dtype=float)
    cond = (dT >= temp_thresh) | ((dT >= 0.6*temp_thresh) & (np.abs(dP) >= pres_thresh))
    starts = np.zeros(len(cond), dtype=bool)
    i = 0
    while i < len(cond):
        if cond[i]:
            j = i
            while j < len(cond) and cond[j]: j += 1
            if (j - i) >= consec_points:
                starts[i] = True
            i = j
        else:
            i += 1
    return starts

```

```

def assign_phases_with_subphases(df):
    """
    Assegna le fasi e sottofasi:
    - T_PEAK dinamica calcolata dal massimo della temperatura
    - Runaway basato su gradiente e pressione
    - Cooling progressivo dopo il picco
    """
    phases, subphases = [], []
    n = len(df)
    dT = df['gradiente'].to_numpy()
    dP = df['gradientep'].to_numpy()
    T = df['temperature'].to_numpy()

    runaway_flags = detect_runaway_flexible(dT, dP,
    TEMP_RATE_THRESHOLD_PER_MIN, PRES_RATE_THRESHOLD_PER_MIN,
    RUNAWAY_CONSEC_POINTS)

    T_PEAK_dyn = np.nanmax(T)

    in_runaway = False
    peak_passed = False
    for i in range(n):
        ti = T[i]
        dti = dT[i] if not np.isnan(dT[i]) else 0.0

        if ti >= T_PEAK_dyn:
            phase, subphase = 'Peak', 'Peak'
            in_runaway = True
            peak_passed = True
        elif runaway_flags[i] and dti >= TEMP_RATE_THRESHOLD_PER_MIN:
            phase, subphase = 'Runaway', 'Runaway accelerato'
            in_runaway = True
        elif runaway_flags[i]:
            phase, subphase = 'Runaway', 'Runaway consolidato'
            in_runaway = True
        elif peak_passed and dti < 0:
            phase, subphase = 'Cooling', 'Cooling progressivo'
            in_runaway = False
        elif ti >= T_ONSET or dti >= TEMP_RATE_THRESHOLD_PER_MIN:
            phase, subphase = 'Onset', 'Onset iniziale'
        elif T_PRE <= ti < T_ONSET or (abs(dti) >= 1.0 and abs(dti) <
TEMP_RATE_THRESHOLD_PER_MIN):
            phase, subphase = 'Pre-runaway', 'Riscaldamento graduale'
        else:
            phase, subphase = 'Stable', 'Stable'

        phases.append(phase)
        subphases.append(subphase)

    df['phase'] = phases

```

```

df['subphase'] = subphases
return df

# Funzione make_plots aggiornata automaticamente alle nuove fasi e T_PEAK dinamica
def make_plots(df_proc, kdist, kdist_smooth, eps0):
    ph_colors = {
        'Stable': '#7fb77e',
        'Pre-runaway': '#f7c873',
        'Onset': '#f28c8c',
        'Runaway': '#d9534f',
        'Peak': '#7a2fbe',
        'Cooling': '#6ca0f7'
    }
    subph_colors = {
        'Stable': '#7fb77e',
        'Riscaldamento graduale': '#f7c873',
        'Onset iniziale': '#f28c8c',
        'Runaway consolidato': '#d9534f',
        'Runaway accelerato': '#c51b1b',
        'Peak': '#7a2fbe',
        'Cooling progressivo': '#4fa3f7'
    }

    tvals = df_proc['_time_min']
    Tvals = df_proc['temperature']

    # ----- Temperature-Time plot con fasi continue -----
    plt.figure(figsize=(12,4))
    phases_list = df_proc['phase'].tolist()
    cur_ph = phases_list[0]
    seg_start = tvals.iloc[0]
    for i in range(1, len(phases_list)):
        if phases_list[i] != cur_ph:
            seg_end = tvals.iloc[i-1]
            plt.axvspan(seg_start, seg_end, color=ph_colors.get(cur_ph,'grey'), alpha=0.18)
            seg_start = tvals.iloc[i]
            cur_ph = phases_list[i]
    plt.axvspan(seg_start, tvals.iloc[-1], color=ph_colors.get(cur_ph,'grey'), alpha=0.18)
    plt.plot(tvals, Tvals, label='Temperature (°C)', linewidth=1.2)

    if 'event' in df_proc.columns:
        for event_type, color, marker in [('Peak', 'blue', '*'), ('Runaway start', 'red', 'D'),
            ('Cooling', 'cyan', 'o')]:
            mask = df_proc['event'] == event_type
            if np.any(mask):
                plt.scatter(tvals[mask], Tvals[mask], c=color, marker=marker, s=60,
                    label=event_type)

    plt.xlabel('Time (min)')
    plt.ylabel('Temperature (°C)')

```

```

import matplotlib.patches as mpatches
patches = [mpatches.Patch(color=ph_colors[k], label=k) for k in ph_colors.keys() if k in
phases_list]
plt.legend(handles=[plt.Line2D([0],[0],color='k',lw=1.5,label='Temperature')]+patches,
loc='best')
plt.tight_layout()
plt.savefig(os.path.join(OUT_DIR,"timeseries_temperature_phases_continuous.png"),
dpi=200)
plt.close()

# ----- Scatter Temperature vs Pressure per sottofase -----
plt.figure(figsize=(6,5))
for subph in df_proc['subphase'].unique():
    mask=df_proc['subphase']==subph

plt.scatter(df_proc.loc[mask,'temperature'],df_proc.loc[mask,'pressure'],s=18,label=subph,
            alpha=0.85,edgecolors='k',linewidths=0.2,c=subph_colors.get(subph,'grey'))
plt.xlabel('Temperature (°C)'); plt.ylabel('Pressure (bar)')
plt.title('Temperature vs Pressure per sottofase')
plt.legend(loc='best',fontsize='small')
plt.tight_layout()
plt.savefig(os.path.join(OUT_DIR,"temp_vs_pressure_subphases.png"),dpi=200)
plt.close()

# ----- 3D scatter Time-Temp-Pressure -----
try:
    from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
    fig=plt.figure(figsize=(9,6))
    ax=fig.add_subplot(111,projection='3d')
    for subph in df_proc['subphase'].unique():
        mask=df_proc['subphase']==subph

ax.scatter(df_proc.loc[mask,'_time_min'],df_proc.loc[mask,'temperature'],df_proc.loc[mas
k,'pressure'],
            label=subph,s=15,c=subph_colors.get(subph,'grey'))
    if 'event' in df_proc.columns:
        for event_type, color, marker in [('Peak','blue','*'), ('Runaway start','red','D'),
('Cooling','cyan','o')]:
            mask = df_proc['event']==event_type
            if np.any(mask):

ax.scatter(df_proc.loc[mask,'_time_min'],df_proc.loc[mask,'temperature'],df_proc.loc[mas
k,'pressure'],
            c=color,marker=marker,s=60,label=event_type)
    ax.set_xlabel('Time (min)'); ax.set_ylabel('Temperature (°C)'); ax.set_zlabel('Pressure
(bar)')
    ax.set_title('3D Time-Temperature-Pressure (sottofasi)')
    ax.legend(loc='upper left')
    plt.tight_layout()

fig.savefig(os.path.join(OUT_DIR,"3d_time_temp_pressure_subphases_continuous.png"),

```

```

dpi=200)
    plt.close()
except:
    pass

# ----- k-distance plot -----
plt.figure(figsize=(6,4))
plt.plot(np.arange(len(kdist)),kdist,label='k_dist')
plt.plot(np.arange(len(kdist_smooth)),kdist_smooth,label='smooth')
plt.axhline(eps0,color='r',linestyle='--',label=f'eps0={eps0:.4f}')
plt.title('k-distance and estimated eps')
plt.legend(); plt.tight_layout()
plt.savefig(os.path.join(OUT_DIR,"kdistance_eps_estimate.png"),dpi=150)
plt.close()

# ----- main pipeline -----
def main():
    if not os.path.exists(INPUT_FILE):
        print("File non trovato:", INPUT_FILE)
        return

    df = pd.read_excel(INPUT_FILE)
    df['temperature'] = pd.to_numeric(df['temperatura'],errors='coerce')
    df['pressure'] = pd.to_numeric(df['pressione'],errors='coerce')
    df['_time_min'] = pd.to_numeric(df['tempo'],errors='coerce')

    if 'gradiente' not in df.columns or 'gradientep' not in df.columns:
        print("Errore: colonne 'gradiente' e 'gradientep' mancanti nel file Excel.")
        return

    use_cols = ['temperature','pressure','gradiente','gradientep']
    finite_mask = df[use_cols].notna().all(axis=1)
    df_proc = df.loc[finite_mask].reset_index(drop=True)
    X = df_proc[use_cols].values.astype(float)
    if SCALE:
        scaler = StandardScaler()
        X_scaled = scaler.fit_transform(X)
    else:
        X_scaled = X

    # DBSCAN eps grid search
    k_for_eps = max(2, MIN_SAMPLES_DEFAULT)
    eps0, kdist, kdist_smooth = estimate_eps_robust(X_scaled,k=k_for_eps)
    eps_low = eps0*(1-EXPLORE_EPS_FRACTION)
    eps_high = eps0*(1+EXPLORE_EPS_FRACTION)
    eps_range = np.linspace(max(1e-6,eps_low),eps_high,9)
    min_samples_list = [max(2, MIN_SAMPLES_DEFAULT-1),
MIN_SAMPLES_DEFAULT, MIN_SAMPLES_DEFAULT+1]

    grid_rows=[]

```

```

for ms in min_samples_list:
    for eps in eps_range:
        db = DBSCAN(eps=eps, min_samples=ms).fit(X_scaled)
        labels = db.labels_
        n_clusters = len(set(labels))-(1 if -1 in labels else 0)
        noise_frac = float(np.mean(labels==-1))
        sil = None
        mask = labels!=-1
        if n_clusters>=2 and mask.sum()>0:
            try: sil = float(silhouette_score(X_scaled[mask],labels[mask]))
            except: sil=None

grid_rows.append({'eps':float(eps),'min_samples':int(ms),'n_clusters':int(n_clusters),
                 'noise_frac':noise_frac,'silhouette':sil})

grid_df =
pd.DataFrame(grid_rows).sort_values(by=['silhouette','noise_frac'],ascending=[False,True
])
    chosen_row = grid_df.loc[grid_df['silhouette'].idxmax()] if
grid_df['silhouette'].notna().any() else grid_df.iloc[0]
    eps_chosen = float(chosen_row['eps']); ms_chosen = int(chosen_row['min_samples'])

    db_final = DBSCAN(eps=eps_chosen, min_samples=ms_chosen).fit(X_scaled)
    df_proc['cluster'] = db_final.labels_
    # Phases and subphases
    df_proc = assign_phases_with_subphases(df_proc)
    df_proc['runaway_start'] = detect_runaway_flexible(df_proc['gradiente'],
df_proc['gradientep'],
                TEMP_RATE_THRESHOLD_PER_MIN,
PRES_RATE_THRESHOLD_PER_MIN,
                RUNAWAY_CONSEC_POINTS)

    # Eventi Peak, Runaway, Cooling continuo
    events_rows = []
    peak_mask = df_proc['phase']=='Peak'
    if peak_mask.any():
        peak_idx = df_proc.loc[peak_mask,'temperature'].idxmax()
        events_rows.append({'event':'Peak','index':int(peak_idx),
                          'T_C':float(df_proc.loc[peak_idx,'temperature']),
                          'P_bar':float(df_proc.loc[peak_idx,'pressure'])})

    runaway_idx_list = df_proc.index[df_proc['runaway_start']].tolist()
    for idx in runaway_idx_list:
        events_rows.append({'event':'Runaway start','index':int(idx),
                          'T_C':float(df_proc.loc[idx,'temperature']),
                          'P_bar':float(df_proc.loc[idx,'pressure'])})

    df_proc['event'] = "
    # Cooling continuo
    if peak_mask.any():
        for idx in df_proc.index[peak_idx+1:]:

```

```

if df_proc.loc[idx,'temperature'] < df_proc.loc[idx-1,'temperature']:
    df_proc.at[idx,'phase'] = 'Cooling'
    df_proc.at[idx,'subphase'] = 'Cooling progressivo'
    events_rows.append({'event':'Cooling','index':int(idx),
                        'T_C':float(df_proc.loc[idx,'temperature']),
                        'P_bar':float(df_proc.loc[idx,'pressure'])})

for row in events_rows:
    df_proc.at[row['index'],'event'] = row['event']

# Summary fasi/sottofasi
phase_rows=[]
for ph in df_proc['phase'].unique():
    slice_df = df_proc[df_proc['phase']==ph]
    if slice_df.empty: continue
    phase_rows.append({'phase':ph,'n_points':int(len(slice_df)),
                      'T_min_C':float(slice_df['temperature'].min()),
                      'T_max_C':float(slice_df['temperature'].max()),
                      'P_min_bar':float(slice_df['pressure'].min()),
                      'P_max_bar':float(slice_df['pressure'].max()),
                      'grad_min_per_min':float(slice_df['gradiente'].min()),
                      'grad_max_per_min':float(slice_df['gradiente'].max())})
phases_summary_df=pd.DataFrame(phase_rows)

subphase_rows=[]
for subph in df_proc['subphase'].unique():
    slice_df = df_proc[df_proc['subphase']==subph]
    if slice_df.empty: continue
    subphase_rows.append({'subphase':subph,'n_points':int(len(slice_df)),
                          'T_min_C':float(slice_df['temperature'].min()),
                          'T_max_C':float(slice_df['temperature'].max()),
                          'P_min_bar':float(slice_df['pressure'].min()),
                          'P_max_bar':float(slice_df['pressure'].max()),
                          'grad_min_per_min':float(slice_df['gradiente'].min()),
                          'grad_max_per_min':float(slice_df['gradiente'].max())})
subphases_summary_df=pd.DataFrame(subphase_rows)

# Salvataggio Excel

out_excel=os.path.join(OUT_DIR,"dbscan_phases_DBSCAN1209reportthelast_corrected.
xlsx")
with pd.ExcelWriter(out_excel, engine='openpyxl') as writer:
    df_proc.to_excel(writer, sheet_name='points', index=False)
    phases_summary_df.to_excel(writer, sheet_name='phases_ranges', index=False)
    subphases_summary_df.to_excel(writer, sheet_name='subphases_ranges',
index=False)
    if not events_rows:
        pd.DataFrame({'note':['no anomalies/events detected']}).to_excel(writer,
sheet_name='events_summary', index=False)
    else:

```

```

pd.DataFrame(events_rows).to_excel(writer, sheet_name='events_summary',
index=False)

# Grafici
make_plots(df_proc,kdist,kdist_smooth,eps0)

print("Output salvati in:", OUT_DIR)
print("Report Excel:", out_excel)
print("Parametri DBSCAN scelti: eps =", eps_chosen, ", min_samples =", ms_chosen)

if __name__ == "__main__":
    main()

```

8. NOMENCLATURA

| | |
|--------------|--|
| ISC | Internal short circuit (Cortocircuito interno) |
| PSD | distribuzione dimensionale |
| Pisc | probabilità di innesco |
| k | coefficiente di sensibilità |
| ϵ_c | pressione soglia |
| p_c | pressione critica |
| n | esponente empirico |
| R0 | resistenza iniziale di contatto |
| Pcell | pressione della cella |
| Pvent | pressione all'interfaccia della valvola di sfogo |
| CPR | rapporto di pressione critica |
| Tvent | temperatura all'interfaccia della valvola di sfogo |
| Ma | numero di mach |
| Tcell | temperatura della cella |
| SOC | State of charge (Stato di Carica) |
| V | Voltage (Tensione) |
| I | Current (Corrente) |
| P | Power (Potenza) |
| C | Coulomb (Coulomb) |
| Q | Capacity (Capacità) |
| SOH | State of Health (Stato di Salute) |
| DOD | Depth of Discharge (Profondità di Scarica) |
| SEI | interfaccia elettrolitica solida |
| PCM | Phase Change Material(Materiale a cambiamento di fase) |

| | |
|--------|---|
| Ah | Ampere-hour (Ampere ora) |
| Wh | Watt-hour (Watt ora) |
| Li-ion | Lithium-ion (Ioni di Litio) |
| LCO | Ossido di cobalto di litio |
| LMO | Ossido di manganese di litio |
| LFP | Fosfato di ferro di litio |
| NCA | Ossido di nichel-cobalto-alluminio di litio |
| NMC | Ossido di nichel-manganese-cobalto di litio |

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. D. X. S. Y. & H. L. Gong, «Gong, T., Duan, X., Shan, Y., & Huang, Gas Generation in Lithium-Ion Batteries: Mechanisms, Failure Pathways, and Thermal Safety Implications.,» 2025. [Online].
- [2] Y. Z. C. Z. Y. H. C. Y. Z. W. H. J. Q. .. & Z. Q. Liang, «A review of rechargeable batteries for portable electronic devices,» 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>.
- [3] R. D. L. M. C. G. P. Ghassan Zubi, «The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,» 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- [4] N. Nitta, «Li-ion battery materials: present and future. Materials today,» 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [5] L. L. Y. & F. W. Kong, «Kon Strategies to Solve Lithium Battery Thermal Runaway: From Mechanism to Modification. Electrochem.,» (2021).. [Online].
- [6] Manthiram, «A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry.,» 2020. [Online].
- [7] A. K. M. G. M. F. & M. P. Koech, «Koech, A. K., Mwandila, G., Mulolani, F., & Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review. South African Journal of Chemical Engineering, 50(1), 321-339.,» 2024. [Online].
- [8] J. E. T. K. M. K. A. C. Z. & B. D. (. Asenbauer, «The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites,» 2020. [Online].

- [9] K. Xu, «Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond,» 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cr500003w>.
- [10] S. S. Zhang, «A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries,» 2007. [Online].
- [11] T. Horiba, «Lithium-ion battery systems,» 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1109/JPROC.2014.2319832>.
- [12] W. X. Y. C. G. & S. E. Li, «Comparative study of mechanical-electrical-thermal responses of pouch, cylindrical, and prismatic lithium-ion cells under mechanical abuse,» 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11431-017-9296-0>.
- [13] J. & B. F. Jagemont, «A critical review of lithium ion battery safety testing and standard,» 2023. [Online].
- [14] S. C. Y. L. W. C. H. H. L. W. M. & T. S. T. Wu, «Wu, S., Chen, Y., Luan, W., Chen, H., Huo, L., Wang A review of multiscale mechanical failures in lithium-ion batteries: implications for performance, lifetime and safety.,» 2024. [Online].
- [15] G. G. X. C. J. H. P. S. Q. G. M. .. & S. H. Wang, «Safety performance and failure criteria of lithium-ion batteries under mechanical abuse.,» 2023. [Online].
- [16] S. J. M. T. P. S. C. W. J. W. J. .. & S. W. Ma, «Ma, S., Jiang, M., Tao, P., Song, C., Wu, J., Wang, Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries,» 2018. [Online].
- [17] *. a. A. A. T. Elna J. K. Nilsson 1, «Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries: A Review of Experimental Results and Methodologies,» 2024. [Online].
- [18] K. C. P. H. I. D. M. A. S. T. J. D. J. B. M. S. D. P. R. O. M. P. T. H. A. R. O. M. T. C. D. B. William Q. Walker, «The effect of cell geometry and trigger method on the risks associated with thermal runaway of lithium-ion batteries,» 2022. [Online].
- [19] X. Z. S. R. D. H. X. W. L. C. H. .. & O. M. Feng, «Feng, X., Zheng, S., Ren, D., He, X., Wang, L., Cui, H., ... Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database,» 2019. [Online].
- [20] H. G. B. B. A. N. P. L. M. J. & M. J. Chen, «Chen, H., Gulsoy, B., Barai, A., Nakhavivej, P., Loveridge Experimental and numerical study of internal pressure of lithium-ion batteries under overheating.,» 2025. [Online].
- [21] S. e. al., «Thermal runaway management of Li ion battery using PCM: A parametric study per nail,» 2022. [Online].
- [22] X. K. D. D. J. Z. Y. & P. P. Dai, «Dai, X., Kong, D., Du, J., Zh Investigation on effect of phase change material on the thermal runaway of lithium-ion battery and exploration of flame retardancy improvement.,» 2022. [Online].
- [23] Y. Z. M. & C. M. Chen, «Comprehensive experimental research on wrapping materials influences on the thermal runaway of lithium-ion batteries.,» 2025. [Online].
- [24] P. J. Linstrom, «nist chemistry web book,» 2025. [Online].
- [25] S. K. R. & B. R. S. Rana, «Rana, S., Kumar, R. Current trends, challenges, and prospects in material advances for improving the overall safety of lithium-ion battery pack.,» 2023. [Online].